

**Silikatschmelz-basierte Korrosion von  
Yttria-stabilisierten  
Zirconia-Keramiken (YSZ)**

**Dissertation**

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

vorgelegt von  
Dipl.-Min. Yannick Hemberger  
aus Buchen (Odenwald)

Tübingen  
2017



Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:

17.08.2017

Dekan:

Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Klaus G. Nickel

2. Berichterstatter:

Dr. Christoph Berthold



# Danksagung

Diese Arbeit wurde finanziell durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG Fördernummer Ni299/21-2) und teilweise durch ein Stipendium der Landesgraduiertenförderung unterstützt.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer und Mentor Prof. Klaus Georg Nickel für die Bereitstellung dieses interessanten Forschungsprojekts sowie die fachliche Unterstützung während meiner schönen Zeit in der Arbeitsgruppe „Angewandte Mineralogie“. Auch für die Möglichkeit der Teilnahme an zahlreichen nationalen und internationalen Konferenzen und Workshops möchte ich mich hiermit bedanken. Ganz besonders schätze ich seine professionelle Leitung und die Geduld mit meiner doch lange währenden Arbeit.

Ebenfalls besonders möchte ich mich bei Dr. Christoph Berthold für die Unterstützung, sowohl fachlicher als auch privater Natur bedanken. Besonders werden mir auch die schönen Arbeitsgruppentreffen bei Christoph und Elke, die sicherlich den Löwenanteil zu dem hervorragenden Arbeitsklima und den sehr engen Zusammenhalt der Arbeitsgruppe beigetragen haben, in Erinnerung bleiben.

Mein besonderer Dank gilt auch Dr. Thomas Wenzel für die exzellente Betreuung an der Elektronenstrahlmikrosonde. Auch möchte ich mich hiermit bei ihm für seine offene und ehrliche Art und die netten spontanen, zeitweise lustigen und auch aufmunternden Treffen in der Kaffeeküche bedanken.

Eine sehr hohe Wertschätzung gilt einem Team, ohne welches diese, sowie viele andere Arbeiten in dieser Art und Weise nicht durchführbar gewesen wären und das leider zu oft als selbstverständlich angenommen wird. Danke Barbara Maier, danke Norbert Walker und danke Marco Kahlfuss für eure hochkompetente fachliche Unterstützung und die vielen eingebrachten Ideen. Ich bin immer wieder gerne zu euch in die Werkstatt gekommen. Danke Indra Gill-Kopp und Simone Schafflick für die exzellente Probenpräparation, aber auch für die netten Gespräche zwischendurch. Danke an das liebe Personal des Sekretariats Claudia Jahn, Beate Fritz und Dagmar Dimitrovice für die Unterstützung und Geduld in jeglicher Hinsicht und danke an Annette Flicker für deine Unterstützung beim alltäglichen Laborwahnsinn.

Bei meinen langjährigen Büronachbarn, Kollegen und lieb gewonnenen Freunden Dr. Melanie Keuper, Nadja „Hubi“ Wichtner, Dr. Detlef Dirksen und Tobias Kiemle, aber auch bei den übrigen AG-Mitgliedern, die mit mir in all den Jahren Freud und Leid geteilt haben und immer ein offenes Ohr für fachliche aber auch private Probleme hatten, möchte ich mich hiermit auch ganz herzlich bedanken. Für das auszugsweise Korrekturlesen bedanke ich mich ganz besonders bei Nadja und Melanie.

Bei unseren Hiwis Christoph Lauer, Raphael Vaudrin und Philipp Kortenbruck möchte ich mich für die Unterstützung bei der Probensynthese und die Messunterstützungen bedanken.

Dr. Hartmut Schulz danke ich sehr für die Betreuung am Rasterelektronenmikroskop.

Philipp Schühle und Werner Dreher vom Naturwissenschaftlichen und Medizinischen Institut (NMI) in Reutlingen möchte ich für die Möglichkeit der EBSD-Messungen und entsprechender Probenpräparation danken.

Helmut Mayer von der Firma Friatec in Mannheim danke ich für die kostenfreie Bereitstellung einiger stabilisierter Zirconia (FZY)-Proben.

Eine große Dankbarkeit empfinde ich gegenüber meiner Familie und insbesondere meiner Eltern Richard und Eva Hemberger, die mich auf meinem Weg immer bedingungslos unterstützt haben und bei denen ich immer Zuflucht vor dem bisweilen auch nervenzehrenden und stressigen Alltag finden konnte.

Die wohl größte Anerkennung gilt meiner Freundin Verena Krasz, die mir in all den Jahren zur Seite stand. Sie hat mich nicht nur seelisch und moralisch gestützt, wenn ich kurz vor der Verzweiflung stand, sondern hat auch unzählige Texte, wie auch diese Arbeit, Präsentationen und Poster Korrekturlesen „dürfen“ und mir auf jeder anderen erdenklichen Weise geholfen. Dies tat sie auch dann, wenn ich am Abend gestresst und mit schlechter Laune von der Arbeit nach Hause gekommen bin. Vielen lieben Dank Verena!

# Publikationen im Rahmen dieser Arbeit

Y. Hemberger, et al., "Quantification of Yttria in Stabilized Zirconia by Raman Spectroscopy", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 13 [1] 116-124 (2016).

Y. Hemberger, et al., "Simultaneous Phase and Chemistry Analysis in Ysz by Raman Spectroscopy", in *Proc. 14th biennial worldwide congress UNITECR. Vienna*, (2015).

Y. Hemberger, C. Berthold and K. G. Nickel, "Comparison of Mechanisms and Corrosion Resistance of Mg- and Y-Stabilized Zirconia in Silicate Slags", pp. No. 467 in *Proc. 14th biennial worldwide congress UNITECR. Vienna*, (2015).

Y. Hemberger, C. Berthold and K. G. Nickel, "Wetting and Corrosion of Yttria Stabilized Zirconia by Molten Slags", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32 2859-2866 (2012).

Y. Hemberger, *et al.*, "Kathodolumineszenz-Mikroskopie: Eine Schnelle, Leistungsstarke Methode Zur Analyse Von Feuerfestmaterialien", pp. 1-60 in *Technische Keramische Werkstoffe*, Vol. 121. Edited by J. Kriegesmann. Deutscher Wirtschaftsdienst, Köln, (2011).





# Abstract

This study deals with the interaction of  $Y_2O_3$  stabilized  $ZrO_2$  materials (YSZ) with siliceous melts from the systems NS, NAS, CAS, CMAS and a synthetic slag. The focus was on the destabilization- and phase transformation processes of the YSZ materials due to the leaching of the stabilizer. Several tests were performed as crucible tests with different partially and fully stabilized YSZ materials and for comparative purpose equivalent tests were performed with MgO stabilized  $ZrO_2$  (MSZ), which is the typically used zirconia material in the metal melting industry.

In order to determine the forthcoming corrosion phenomena a corroded MSZ sliding gate after industrial use was analyzed as well as a preliminary tested YSZ in contact to a metallurgical slag. Those analyses show infiltration, swelling, solution, dissolution and precipitation processes as typical corrosion phenomena. The corrosion propagation was analyzed in dependency of several material and melt depending factors such as stabilizer type and content, grainsize and porosity as well as melt viscosity and basicity both of which are directly melt composition dependent. The two latter melt characteristics were estimated by suitable calculation models since the experimental determination of a melts viscosity at high temperatures is hardly feasible and thus highly error-prone. In the case of melt viscosity the calculated values and the corresponding viscosity ranking was evaluated and confirmed by structural analyses based on Raman spectroscopy. The  $ZrO_2$  materials were chemically (EMPA) and structurally (XRD, Raman) analyzed to ensure a good comparability between the different zirconia materials. As a benefit from the preceding  $ZrO_2$  material characterization by Raman spectroscopy a model was established which allows an exact  $Y_2O_3$  quantification in partially and fully stabilized  $ZrO_2$  materials based on the band shifts in the region from  $600\text{ cm}^{-1}$  to  $645\text{ cm}^{-1}$ . Additionally, as a YSZ and melt depending parameter the  $Y_2O_3$  and  $ZrO_2$  saturation in the respective melt at  $1600^\circ\text{C}$  were experimentally determined. The uptake of  $Y_2O_3$  or/and  $ZrO_2$  influences the melts structure and thus the melts viscosity. This was observed by Raman spectroscopy. The absorption capacity is the driving force for the corrosion process and partly depending on a good melt-material-interaction which is expressed by the wetting behavior of the particular melt on the particular zirconia material. Dynamic wetting angle measurements up to  $1600^\circ\text{C}$  performed as sessile-drop-tests in a high temperature microscope (HTM) in air as well as  $CO_2$  were done to analyze the melt-material-interaction. These tests show that the reactivity of more basic melts in contact to  $ZrO_2$  materials is higher than the reactivity of more acidic melts. In general the reactivity of siliceous melts and slags is lower in contact to YSZ compared to MSZ.

The subsequent corrosion tests were performed as standard crucible tests at temperatures of  $1400^\circ\text{C}$ ,  $1600^\circ\text{C}$  and  $1650^\circ\text{C}$  with dwell times from 0.5 to 12 h and secondly as combined single-crystal-crucible-tests especially designed for this project. The special geometry of the

latter ensures a direct comparability in case of corrosion phenomena of monocrystalline and polycrystalline Y-FSZ-material in just one single experiment. Due to the combined test a detailed corrosion model based on stabilizer leaching from fully stabilized cubic over tetragonal to monoclinic  $ZrO_2$  was established. A dissolution-and-precipitation-process supported by the infiltrating melt was found to be an important factor. According to the immiscibility gap in the system  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  located in-between the cubic and tetragonal phase stability field, at  $1600^\circ C$  the cubic structure is only stable down to 9 wt%  $Y_2O_3$  and the tetragonal structure not until 6 wt%. When the  $Y_2O_3$  content falls below 9 wt% the c- $ZrO_2$  immediately gets destabilized. Since the transformation into the t- $ZrO_2$  structure is reconstructive the c- $ZrO_2$  will be completely dissolved by the melt and immediately precipitated as t- $ZrO_2$ . The excessive  $Y_2O_3$  is taken up by the melt. Evidence for this model was found in the materials microstructure and phase distribution. Furthermore first indications show that the corrosion model is strongly influenced by the materials initial stabilizer content, the melts viscosity. Both was proven by pursuing standard crucible tests.

The tests with different material-slag-combinations reveal a strong corrosion dependency on the stabilizer type, the initial  $ZrO_2$  grainsize, the materials initial intergranular porosity and the melts basicity. The basis of for a wear and corrosion resistant  $ZrO_2$  material in contact to siliceous melts and slags requires a reasonable choice of the stabilizer. The corrosion test demonstrates that  $Y_2O_3$  is superior to MgO when it comes to corrosion resistance. The reason for this is the strong tendency for MgO to form secondary crystalline phases with the melts components. These phases act as a sink for the MgO-stabilizer what yields an ongoing stabilizer leaching and thus a complete  $ZrO_2$  destabilization into the monoclinic phase what causes severe material damage. By contrast, for  $Y_2O_3$  no secondary crystalline phases were found. The leaching stops when the melts saturation level is reached. The initial grainsize and the corresponding concentration of grain boundary phase, respectively, as well as the intergranular porosity represent pathways for an attacking, low viscous, good wetting melt phase. The reduction of both consequently yield a higher corrosion resistance as proved by the crucible tests. However, if the melts viscosity is high and the wetting behavior bad what is equivalent to a low melt reactivity, porosity and grainsize have no significant effect on the corrosion resistance. The influence of the melt basicity was investigated in particular detail because there are different understandings in literature about its impact on the  $ZrO_2$  corrosion. Especially the basicity dependency of the CaO solution in the  $ZrO_2$  lattice of the residual grains was investigated and confirmed. However the degree of CaO solution is not directly depending on the melts true basicity but from the melts degree of structurally unbounded, free CaO to  $SiO_2$  ratio.

On the basis of the presented results of the combined single-crystal-crucible-tests and the pursuing standard crucible test series on one hand a detailed corrosion model for stabilized YSZ materials was established and on the other hand corrosion influencing factors were investigated.

# Kurzfassung

Im vorliegenden Forschungsprojekt wurde die Interaktion von  $Y_2O_3$ -stabilisierten  $ZrO_2$ -Materialien (YSZ) und silikatischen Schmelzen aus den Systemen NS, NAS, CAS, CMAS und einigen synthetischen Schlacken untersucht. Hauptaugenmerk wurde dabei auf Destabilisierungs- und Phasentransformationsvorgänge von YSZ-Materialien gelegt, die anhand von Tiefgeltests untersucht und mit herkömmlichem, bevorzugt in der metallschmelzenden Industrie eingesetzten, MSZ-Material verglichen wurden.

Um die zu erwartenden Korrosionserscheinungen abschätzen zu können, wurde im Vorfeld eine im industriellen Einsatz korrodierte MSZ-Schieberplatte und eine durch eine metallurgische Schlacke korrodierte YSZ-Keramik analysiert. Dabei wurden Infiltrations-, Quellungs-, Lösungs-, Auflösungs- und Wiederausfällungsprozesse beobachtet. Der Korrosionsfortschritt wurde in Abhängigkeit von verschiedenen material- und schmelzseitigen Faktoren analysiert. Als materialeitige, korrosionsbeeinflussende Faktoren wurden die Stabilisatortypen und -gehalte, sowie die Korngröße und die Porosität betrachtet. Schmelzseitig wurde das Augenmerk auf die Basizität und die Viskosität gelegt, die beide direkt von der chemischen Zusammensetzung abhängig sind. Aufgrund der Schwierigkeit der experimentellen Bestimmung wurden beide Größen rechnerisch anhand geeigneter Modelle bestimmt und im Falle der Viskosität mittels Raman-spektroskopischer Strukturanalyse bestätigt. Die  $ZrO_2$ -Materialien wurden zuvor detailliert mittels EMPA auf die chemische und strukturelle Zusammensetzung mittels Raman-Spektroskopie und XRD analysiert, um eine gute Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Als Zugewinn aus den vorangegangenen, detaillierten, Raman-Analysen konnte ein Modell zur  $Y_2O_3$ -Gehaltsbestimmung von YSZ-Materialien im Bereich von c- $ZrO_2$  bis t- $ZrO_2$  auf Basis des Bandenshifts im Bereich von 600 bis 645  $cm^{-1}$  erstellt werden. Als weitere entscheidende, von der chemischen Schmelzzusammensetzung abhängige Kenngröße, wurde die  $ZrO_2/Y_2O_3$ -Schmelzsättigung experimentell bei 1600°C bestimmt. Anhand der Sättigungsproben konnte, basierend auf Raman-spektroskopischer Analysen, der Einfluss der aufgelösten Komponenten  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$  auf das Glasnetzwerk analysiert und dabei auch deren Einfluss auf die Viskositätsentwicklung der Schmelzen während des Korrosionsvorgangs abgeschätzt werden. Das Benetzungsverhalten der silikatischen Schmelzen auf den stabilisierten  $ZrO_2$ -Substraten, welches ein Maß für die physikalisch-chemische Interaktion von Schmelze und Material darstellt, wurde anhand von Kontaktwinkelmessungen über einen aufliegenden Schmelztropfen in einem Erhitzungsmikroskop (HTM) ermittelt. Die Benetzungsexperimente wurden sowohl in Luft- als auch  $CO_2$ -Atmosphäre dynamisch bis 1600°C durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass grundsätzlich die basischeren Schmelzen  $ZrO_2$ -Substrate besser benetzen und weiter, dass MSZ, im Gegensatz zu YSZ, von allen untersuchten Schmelzen besser benetzt wird. Letzteres deutet auf eine höhere Reaktivität silikatischer Schmelzen im Kontakt zu MSZ hin.

Die Korrosionsexperimente wurden zum einen als herkömmliche Tiegeltests bei Temperaturen von 1400°C, 1600°C und 1650°C und Haltezeiten von 0,5 bis 12 h durchgeführt und zum anderen als speziell im Rahmen dieses Projekt entwickelte, kombinierte Einkristall-Tiegel-Experimente bewerkstelligt. Mittels dieser speziellen Versuchsanordnung wurde ein direkter Vergleich zwischen monokristallinem und polykristallinem Y-FSZ-Material gewährleistet, anhand dessen ein detailliertes Modell der Korrosionsabfolge von kubischem, vollstabilisiertem  $ZrO_2$ , durch Stabilisatorauslaugung, bis hin zur monoklinen Phase erstellt werden konnte. Ein Auflösungs- und Wiederausfällungsprozess, der durch die anwesende Schmelzphase entscheidend beeinflusst wird, spielt dabei eine entscheidende Rolle. Bedingt durch eine Mischungslücke im System  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ , die sich zwischen dem Stabilitätsfeld der c- $ZrO_2$ - und der t- $ZrO_2$ -Phase befindet, kommt es nach Auslaugung auf ~9 wt%  $Y_2O_3$  zu einer vollständigen Destabilisierung des kubischen Gitters und einem diffusionsgestützten Umbau in die tetragonale Struktur mit ~6 wt%  $Y_2O_3$ . Dabei wird das überschüssige  $Y_2O_3$  an die Schmelzphase abgegeben. Belege für diesen Auflösungs- und Wiederausfällungsprozess findet sich sowohl in der Mikrostruktur des korrodierten Materials, als auch in der Phasenabfolge und der Elementverteilung des  $ZrO_2$ -Materials und der Schmelzphase. Die Untersuchungen ergaben erste Anzeichen einer Korrosionsbeeinflussung durch den absoluten Stabilisatorgehalt und der Schmelzviskosität.

Die weiterführenden Tiegeltests mit den verschiedenen Material-Schmelz-Kombinationen bestätigten die zuvor vermutete Korrosionsabhängigkeit durch den Stabilisatorgehalt. Des Weiteren konnte eine Korrosionsbeeinflussung durch den Stabilisatortyp, die  $ZrO_2$ -Korngröße, die intergranulare Porosität sowie die Viskosität und Basizität nachgewiesen werden. Die Grundlage für ein verschleißfestes, korrosionsbeständiges  $ZrO_2$ -Material im Kontakt zu silikatischen Schmelzen ist die adäquate Wahl des Stabilisatortyps. Die Korrosionsstudien ergaben, dass  $Y_2O_3$  im Vergleich zu  $MgO$  eine vielfach höhere Beständigkeit gegenüber silikatischer Schmelzen zeigt. Der Grund liegt in der Bildung  $MgO$ -haltiger, sekundärer Korrosionsprodukte, die eine Senke für das ausgelaugte  $MgO$  darstellen.  $Y_2O_3$ -haltige Sekundärphasen konnten hingegen nicht nachgewiesen werden, weshalb sich der Auslaugungsprozess im Falle von YSZ nach Erreichen des Sättigungswerts einstellt und bei MSZ kontinuierlich bis zur vollständigen Auslaugung und Destabilisierung weiterläuft. Die initiale Korngröße bzw. die davon abhängige Konzentration an Korngrenzphasen und die intergranulare Porosität stellen Wegbarkeiten für die angreifende benetzende, niedrigviskose Schmelze dar. Eine Minimierung dieser Größen führt zu einer direkten Infiltrations- und somit Verschleißminimierung. Ist die Viskosität dagegen stark erhöht und ggf. auch das Benetzungsverhalten der Schmelze nicht gut - die Schmelzreaktivität eingeschränkt -, haben Korngröße und Porosität keinen merklichen Einfluss auf die Korrosion. Der Einfluss der Schmelzbasizität auf die  $ZrO_2$ -Korrosion ist aufgrund der in der Literatur beschriebenen unterschiedlichen Auswirkungen auf die  $ZrO_2$ -Korrosion genauer analysiert worden. Im Speziellen die Abhängigkeit der  $CaO$ -Löslichkeit in den residualen  $ZrO_2$ -Körner konnte verifiziert werden. Es konnte jedoch kein direkter Zusammenhang zur tatsächlichen Basizität, sondern ein Zusammenhang zum Verhältnis von in der Schmelzstruktur ungebundenem  $CaO$  zu  $SiO_2$  hergestellt werden.

Anhand der präsentierten Ergebnisse aus den Einkristall-Tiegel-Experimenten und den weiterführenden Tiegeltestreihen konnten zum einen der genaue Korrosionsfortgang durch Stabilisatorauslaugung und resultierender Phasentransformation aufgezeigt und ein detailliertes Korrosionsmodell erstellt werden und zum anderen die korrosionsbeeinflussenden Faktoren und deren Einfluss auf die  $ZrO_2$ -Korrosion analysiert werden. Dabei wird die Komplexität des Korrosionsprozesses herausgearbeitet, indem eine z.T. sehr enge Vernetzung der einzelnen korrosionsbeeinflussenden Faktoren aufgezeigt wird.



# Einheiten- & Abkürzungsverzeichnis

°C; K	Temperatur
mm; $\mu\text{m}$ ; nm, Å	Distanz
bar; mbar; kp; $\text{N}/\text{m}^2$	Druck (Kilopond)
$\text{cm}^3$	Volumen
h; min; sec	Zeit
kV; keV; meV	Spannung (elektr.)
mol%	Molprozent
nA	Stromstärke
wt%	Gewichtsprozent
$\text{cm}^{-1}$	Raman-Shift
Hz	Frequenz (Hertz)
As/Vm	elekt. Feldkonstante
C	elektr. Ladung (Coulomb)
kk	Frequenzshift (Kilokaiser)
Pa·s; P	Viskosität (Poise)
$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	Oberflächenenergie
l/h	Volumenstrom
[ss]	Solid Solution
\$	Währung (Dollar)
12Y-ZrO <sub>2</sub>	12 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -stabilisiertes ZrO <sub>2</sub>
3Y-TZP	3 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -stabilisiertes TZP
3Y-ZrO <sub>2</sub>	3 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -stabilisiertes ZrO <sub>2</sub>
8YSZ	8 mol% YO <sub>1,5</sub> -stabilisiertes ZrO <sub>2</sub>

8Y-ZrO <sub>2</sub>	8 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -stabilisiertes ZrO <sub>2</sub>
a	Gitterkonstante (Kontext: Kristallographie)
a <sub>theo</sub>	aus d <sub>equiv</sub> berechnete, theoretische a-Gitterkonstante (Kontext: Kristallographie)
A	Parameter zur Beschreibung der Viskosität $\equiv \eta_0$ (Kontext: Viskosität)
a	Säuren (acids) (Kontext: Basizität)
A	Erweichungspunkt (Kontext: HTM)
ALM (RLM)	Auflichtmikroskopie (Reflected Light Microscopy)
AM-Phase	Phase bestehend aus Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und MgO
ATZ	Alumina verstärktes Zirconia (Alumina Toughened Zirconia)
B	Parameter zur Beschreibung der Viskosität (Kontext: Viskosität)
b	Basen (Kontext: Basizität)
B	Sphärenpunkt (Kontext: HTM)
BO	Bindendes O <sup>2-</sup> -Ion (bridging oxygen ion)
BSE	Backscattered Electrons (Aufnahmemodus in der Rasterelektronenmikroskopie)
c	Gitterkonstante (Kontext: Kristallographie)
c	Lichtgeschwindigkeit
c	Konzentration (Kontext: Diffusion)
C	Halbkugelpunkt (Kontext: HTM)
C/S bzw. C <sup>frei</sup> /S	CaO/SiO <sub>2</sub> -Verhältnis bzw. Verhältnis von freiem, ungebundenem CaO zu SiO <sub>2</sub> (Kontext: Basizität)
C <sub>0</sub>	Aktuelle Konzentration eines Stoffes in der freien Schmelze (Kontext: Noyes-Whitney-Gleichung)
CAS	Schmelze des Systems CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
CCD	Charge-Coupled-Device
C <sub>m</sub>	m-ZrO <sub>2</sub> -Phasenanteil in [%]
CMAS	Schmelze des Systems CaO-MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>



CMAS+	Schmelze des Systems CaO-MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> plus weitere Metalloxide
CMASs	Beide CMAS-Schmelzen
C <sub>s</sub>	Sättigungskonzentration eines Stoffes in der Schmelze (Kontext: Noyes-Whitney-Gleichung)
CSZ	Calcium-stabilisiertes ZrO <sub>2</sub>
CVD	Chemical Vapor Deposition
c-ZrO <sub>2</sub>	Kubisches (cubic) Zirconia
d	Netzebenenabstand (Kontext: Kristallographie)
d <sub>equiv</sub>	Abstand zwischen korrespondierenden Netzebenen in t- bzw. c-ZrO <sub>2</sub> -Gitter (Kontext: Kristallographie)
d	Dicke der an Stoff x angereicherten Schmelzschicht (Kontext: Noyes-Whitney-Gleichung)
D	Fließpunkt (Kontext: HTM)
D	Diffusionskoeffizient (Kontext: Diffusion)
D	Diffusionskonstante (Kontext: Noyes-Whitney-Gleichung)
D <sub>c</sub>	Kapillardurchmesser
DLM (TLM)	Durchlichtmikroskopie (Transmitted Light Microscopy)
e	Elementarladung
E	Aktivierungsenergie
e <sub>0</sub>	elektrische Feldkonstante
E <sub>bin</sub>	Bindungsenergie
EB-PVD	Elektron Beam Physical Vapor Deposition
EBSD	Electron Backscatter Diffraction
EDS (EDX)	Energiedispersive Spektroskopie
E-Modul	Elastizitätsmodul
EMP(A)	Elektronenstrahlmikrosonde(nalyse) bzw. Elektronenmikrostrahlsonde(nalyse)
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
F	Korrekturfaktor (Kontext: Clarke & Adar-Modell)
fcc	Face centered cubic

FSZ	Fully Stabilized Zirconia
FWHM	Halbwertsbreite (engl. full width at half maximum)
FZY	spezifische Herstellerbezeichnung (Friatec) für YSZ
g	Erdbeschleunigung
GADDS	General Area Diffraction Detection System
GTS	Gieß-Technische-Sonderkeramik (Hersteller)
h	Planck'sche Wirkungsquantum
H	Höhe
HTM	Erhitzungsmikroskop (High Temperature Microscope)
$\eta_{\text{corr}}$	Viskosität korrigiert nach MILLS
$\eta_{\text{OB}}$	Berechnete Viskosität basierend auf der optischen Basizität nach MILLS
$\eta_{\text{Urban}}$	Viskosität nach URBAIN
$I_{\text{c}}$	Ionensauerstoffparameter (Kontext: SiO <sub>2</sub> -Netzwerk)
i	Grad der ionischen Bindung (Kontext: Ionische Bindung)
IBU10Mg	Probenbezeichnung für 10 mol% MSZ der Firma IBUtec
IBU3Y	Probenbezeichnung für 3 mol% YSZ der Firma IBUtec
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
$I_{\text{m}181}$	Integrale Intensität der monoklinen 181 cm <sup>-1</sup> -Bande
$I_{\text{m}192}$	Integrale Intensität der monoklinen 192 cm <sup>-1</sup> -Bande
$I_{\text{t}148}$	Integrale Intensität der tetragonalen 148 cm <sup>-1</sup> -Bande
$I_{\text{t}264}$	Integrale Intensität der tetragonalen 264 cm <sup>-1</sup> -Bande
J	Teilchenstromdichte (Kontext: Diffusion)
k	Kraftkonstante
k	Konstante (Kontext: Noyes-Whitney-Gleichung nach KOTO & ARAKI)
KL	Kathodolumineszenz
KLM	(opt.) Kathodolumineszenzmikroskopie
$k_{\text{t}}$	Porenkontinuität
$K_{\text{cox}}$	charakteristische Röntgenlinien

L	Infiltrationstiefe
$L_{\alpha x}$	charakteristische Röntgenlinien
m	Konstante (Kontext: Noyes-Whitney-Gleichung nach KOTO & ARAKI)
$m^*$	Reduzierte Masse (Kontext: Harmonischer Oszillator)
m1	Trockengewicht (Kontext: Dichtebestimmung)
m2	Unterswassergewicht (Kontext: Dichtebestimmung)
m3	Tränkungsgewicht (Kontext: Dichtebestimmung)
M10Y	Probenbezeichnung für 10 wt% YSZ der Firma Metoxit
Melox8Y	Probenbezeichnung für 8 mol% YSZ der Firma Melox
MS-Phase	Phase bestehend aus MgO und SiO <sub>2</sub>
MSZ	Magnesium-stabilisiertes ZrO <sub>2</sub>
$m_Y$	Atommasse von Yttrium
$m_{Zr}$	Atommasse von Zirconium
m-ZrO <sub>2</sub>	monoklines Zirconia
n	Anzahl der O-Atome pro Oxid (Kontext: Optische Basizität)
n	Amphotere (neutral) (Kontext: SiO <sub>2</sub> -Netzwerk)
n	Stoffmengenanteil
n.b.	nicht bestimmt bzw. nicht bestimmbar
NAS	Schmelze des Systems Na <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
NBO	Nicht-bindendes O <sup>2-</sup> -Ion (non-bridging oxygen ion)
NBO/T	NBO per tetrahedrally coordinated Ions
NS	Schmelze des Systems Na <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>
$\emptyset_A$	Außendurchmesser der Tiegel
$\emptyset_I$	Innendurchmesser der Tiegel
p	Druck
$P_{ges}$	Gesamtporosität
$P_{geschl}$	geschlossene Porosität
$p_{O_2}$	Sauerstoffpartialdruck

$p_{O^{2-}}$	Partialdruck der $O^{2-}$ -Ionen
$P_{off}$	offene Porosität
PSZ	Partially Stabilized Zirconia
PVD	Physical Vapor Deposition
q	Ionenladung multipliziert mit der Elementarladung ( $z \cdot e$ )
Q	4-NBO/T
r	Ionenradius
R	Gaskonstante
R	Formfaktor als Maß für die Abweichung von einem Halbkreis (Kontext: HTM)
$r_c$	Kationenradius (Kontext: $SiO_2$ -Netzwerk)
$r_e$	Äquilibriumsradius (Kontext: Benetzungswinkel)
REE	Rare Earth Elements
REM (SEM)	Rasterelektronenmikroskop (Scanning Electron Microscope)
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
$\mu$ -RFA	Mikrofokussierende Röntgenfluoreszenzanalyse
$r_o$	Radius des Sauerstoffions
$r_t$	Schmelztropfenradius nach Zeit t
RT	Raumtemperatur
$r_{X,Y}$	Abstand zweier benachbarter Ionen X,Y mit Radius $r_X$ bzw. $r_Y$
r-ZrO <sub>2</sub>	rhomboedrisches Zirconia
S	Spreitdruck (Kontext: Oberflächenspannung)
S	Sinterbeginn (Kontext: HTM)
$S^{\circ}_{25^{\circ}C}$	Entropie
SC	Einkristall (Single Crystal) der Firma MTI <sub>corp</sub>
SE	Sekundärelektronen
SG10Mg	Probenbezeichnung für 10 mol% MSZ der Firma Saint Gobain
SG3Y	Probenbezeichnung für 3 mol% YSZ der Firma Saint Gobain
syn.S.	synthetische Schlacke

t	Zeit
T	Temperatur
t''-ZrO <sub>2</sub> bzw. c'-ZrO <sub>2</sub>	nichttransformierbares t-ZrO <sub>2</sub> mit c/a=1
t'-ZrO <sub>2</sub>	nichttransformierbares t-ZrO <sub>2</sub> mit c/a>1
t <sub>0</sub>	Experimentelle Verzögerungszeit
T <sub>0</sub> <sup>(c/t)</sup>	Umwandlungsgrenze c→t mit ΔG=0
T <sub>0</sub> <sup>(t/m)</sup>	Umwandlungsgrenze t→m mit ΔG=0
T8Y	Probenbezeichnung für 8 mol% YSZ der Firma Tosoh
TBC	Thermische Schutzschicht (Thermal Barrier Coating)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
T <sub>g</sub>	Glaspunkt (Übergang von Schmelze in Glasphase)
T <sub>liq</sub>	Schmelzpunkt
TLM	Auflichtmikroskopie (Transmitted Light Microscopy)
TZP	Tetragonal Zirconia Polycrystals
t-ZrO <sub>2</sub>	tetragonales Zirconia
UCM <sub>100-300</sub>	Probenbezeichnung für 10 mol% CSZ der Firma UCM mit unterschiedlicher Korngrößenverteilung 100, 200 und 300
V	Volumen
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
VFT	Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung
V <sub>ges</sub>	Gesamtvolumen
W <sub>A</sub>	Adhäsionsarbeit
W <sub>A</sub> <sup>SL</sup>	Adhäsionsarbeit zwischen flüssiger und fester Phase
WDS (WDX)	Wellenlängendispersive Spektroskopie
W <sub>k</sub> <sup>L</sup>	Kohäsion der Flüssigphase
x	Wegstrecke (Kontext: Diffusion)
x auch X	Molanteile (Kontext: Stoffmengen)
X	Korrosionsrate (Kontext: Noyes-Whitney-Gleichung)
XRD	Röntgenbeugung (X-Ray Diffraction)

$\mu$ -XRD <sup>2</sup>	Mikrofokussierende, orts aufgelöste Röntgenbeugung
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat
YA-Phase	Phase bestehend aus Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
YS-Phase	Phase bestehend aus Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und SiO <sub>2</sub>
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirconia
z	Ionenvaleanz
ZAF	Matrixkorrektur der Röntgenintensität bei EMPA (Z=Ordnungszahl, A=Absorption, F=Fluoreszenz)
$\alpha$ , $\beta$	Gewichtungsfaktoren (Kontext: Bindungsenergie)
$\gamma_A$ , $\gamma_B$	basizitätsmoderierende Parameter
$\gamma_{LV}$	Grenzflächenenergie zwischen flüssiger und gasförmiger Phase
$\gamma_{SL}$	Grenzflächenenergie zwischen fester und flüssiger Phase
$\gamma_{SV}$	Grenzflächenenergie zwischen fester und gasförmiger Phase
$\Delta$	Differenzwert zum ursprünglichen Material-Schmelz-Kontakt ( $\Delta > 0$ Quellung; $\Delta < 0$ Abtrag)
$\Delta G_{\text{Reak}}$	Gibbs'sche Reaktionsenergie
$\Delta H_f^{25^\circ\text{C}}$	Standardbildungsenthalpie
$\delta t\text{-ZrO}_2$	t-ZrO <sub>2</sub> -Phasenanteil in [%] ( $\delta t\text{-ZrO}_2 = 100 - C_m$ )
$\Delta\nu$	Frequenzshift in [kk]
$\Delta\omega$	Raman-Shift
$\epsilon$	Permittivität
$\eta$	Viskosität
$\theta$	Beugungswinkel (Kontext: XRD)
$\theta$	Benetzungswinkel (Kontext: HTM)
$\iota$	Tracer-Ion-abhängige Konstante (Kontext: Optische Basizität)
$\ddot{x}$	Verhältnis von Kation X zu den Enthaltenen O <sup>2-</sup> -Ionen (Kontext: Optische Basizität)
$\kappa$	Parameter zur Beschreibung des Metallionenumfelds (Kontext: Optische Basizität)
$\lambda$	Wellenlänge

$\Lambda$	optische Basizität nach DUFFY & INGRAM
$\Lambda_{\text{corr}}$	nach MILLS korrigierte optische Basizität
$\Lambda_{\text{new}}$	Neue optische Basizität nach SHANKAR et al.
$\nu$	Frequenz
$\pi$	Kreiszahl
$\pi_e$	Gleichgewichtsdruck zwischen Monolage und Tropfen
$\rho_L$	Dichte Flüssigphase (i.d.R. Wasser)
$\rho_R$	Rohdichte
$\rho_S$	scheinbare Feststoffdichte
$\sigma$	Standardabweichung
$\zeta$	polarisierte, einatomige Anionen (Kontext: Optische Basizität)
$\zeta'$	unpolarisierte, einatomige Anionen (Kontext: Optische Basizität)
$\sigma_L$ bzw. $\sigma_{LV}$	Oberflächenspannung (flüssig)
$\sigma_{L i}$	Oberflächenspannungsparameter der Komponente i
$\sigma_S$	Oberflächenenergie (fest)
$\chi_C$	Elektronegativität Kation (Kontext: Ionische Bindung)
$\chi_O$	Elektronegativität Sauerstoff (Kontext: Ionische Bindung)
$\psi$	Jørgensen Zahl (Parameter zur Beschreibung des Ligandenumfelds) (Kontext: Optische Basizität)
$\omega$	offene Porosität (Kontext: Dichtebestimmung)
$\xi$	nephelauxische Parameter (Kontext: Optische Basizität)
$\theta$	Proportionalitätskonstante (Kontext: Benetzungswinkel)





# Inhalt

Danksagung.....	I
Publikationen im Rahmen dieser Arbeit.....	III
Abstract.....	V
Kurzfassung .....	VII
Einheiten- & Abkürzungsverzeichnis.....	XI
Inhalt.....	XXI
1 Einleitung und Zielsetzung .....	1
1.1 Das System ZrO <sub>2</sub> .....	5
1.1.1 Gitterstabilisierung.....	6
1.1.2 ZrO <sub>2</sub> -Phasen und ihre Anwendung.....	10
1.1.2.1 FSZ.....	12
1.1.2.2 8YSZ.....	13
1.1.2.3 PSZ.....	14
1.1.2.4 TZP .....	14
2 Methoden.....	17
2.1 Bildgebende Verfahren .....	17
2.2 Dichtebestimmung und Porositätsanalyse .....	18
2.3 Chemische Analysen .....	19
2.4 Strukturelle Analysen.....	20
2.5 Benetzungsverhalten/Schmelzeigenschaften .....	23
3 ZrO <sub>2</sub> -Keramiken.....	25
3.1 Übersicht Probenmaterial .....	25
3.2 ZrO <sub>2</sub> -Probensynthese .....	26
3.2.1 Tiegelproben.....	26
3.2.2 Benetzungsproben .....	27
3.3 Probencharakterisierung.....	27
3.3.1 Dichte und Porosität.....	27
3.3.1.1 Sinterschrumpfung .....	29
3.3.2 Korngefüge .....	29

3.3.2.1	YSZ .....	30
3.3.2.2	MSZ .....	33
3.3.2.3	CSZ .....	36
3.3.3	Chemische Analysen.....	37
3.3.3.1	YSZ .....	38
3.3.3.2	MSZ & (CSZ) .....	39
3.3.4	Strukturelle Phasenbestimmung .....	40
3.3.4.1	YSZ .....	41
3.3.4.2	MSZ .....	46
3.3.4.3	CSZ .....	48
3.3.4.4	GADDS-Analyse der gesinterten Proben .....	48
3.3.5	Fazit der Materialcharakterisierung.....	51
3.4	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Quantifizierung in YSZ-Materialien mit Hilfe der Raman-Spektroskopie.....	54
3.4.1	Physikalische Grundlagen.....	56
4	Silikatische Schmelzen.....	63
4.1	Grundlegendes zu Glasschmelzen .....	65
4.2	Einteilung der Komponenten .....	65
4.2.1	Säure-Base-Prinzip .....	65
4.2.1.1	Brønsted-Theorie.....	65
4.2.1.2	Lewis-Theorie .....	66
4.2.1.3	Lux-Flood-Theorie.....	66
4.2.2	Ionen-Sauerstoff-Parameter .....	67
4.2.3	Netzwerkformer/-bildner: .....	68
4.2.4	Netzwerkwandler .....	69
4.2.5	Netzwerkstabilisatoren.....	70
4.3	Glassynthese.....	71
4.4	Glasanalyse .....	72
4.5	Basizität.....	73
4.5.1	Klassische Basizität.....	73
4.5.2	Optische Basizität.....	75
4.5.3	Ergebnisse und Diskussion.....	79
4.6	Viskosität .....	81
4.6.1	Klassische Viskositätsmodelle .....	83

4.6.2	Optische Viskositätsmodelle.....	86
4.6.3	Viskositätsabschätzung über strukturelle Analysen (Raman) .....	87
4.6.4	Ergebnisse und Diskussion.....	92
4.6.4.1	Berechnungsmodelle und Literaturwerte.....	93
4.6.4.2	Raman-Methode .....	97
4.7	Einfluss von ZrO <sub>2</sub> und Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MgO) auf das SiO <sub>2</sub> -Netzwerk .....	102
4.7.1	Theoretische Grundlagen.....	102
4.7.2	Ergebnisse und Diskussion.....	104
4.7.3	Fazit.....	110
4.8	Zusammenfassung .....	110
5	Benetzungsverhalten.....	113
5.1	Grundlagen.....	113
5.1.1	Oberflächenenergie $\sigma_S$ der Festphase .....	115
5.1.2	Oberflächenspannung $\sigma_L$ der Schmelzphasen .....	117
5.2	Benetzungsexperimente.....	121
5.2.1	Probenvorbereitung.....	121
5.2.2	Das Erhitzungsmikroskop.....	122
5.2.3	Messauswertung.....	123
5.2.3.1	Schmelzcharakteristische Punkte und Aufschmelzverhalten .....	125
5.2.4	Benetzungsverhalten silikatischer Schmelzen bei 1600°C auf ZrO <sub>2</sub> .....	127
5.2.5	Makroskopische Korrosionserscheinungen.....	131
5.2.5.1	Infiltration silikatischer Schmelzen in YSZ & MSZ.....	131
5.2.5.2	Kristallneubildung.....	132
5.2.6	Benetzungswinkel $\theta$ .....	136
5.2.6.1	Einfluss Stabilisatortyp .....	137
5.2.6.2	Einfluss Stabilisatorgehalt & Korngröße.....	138
5.2.6.3	Einfluss der Kornorientierung .....	145
5.2.6.4	Einfluss der Ofenatmosphäre .....	148
5.2.7	Zusammenfassung.....	152
6	Korrosionsexperimente .....	155
6.1	ZrO <sub>2</sub> -Korrosion nach industriellem Einsatz.....	156
6.2	Schmelzsättigung.....	162
6.2.1	Versuchsdurchführung.....	162

6.2.2	Probencharakterisierung .....	164
6.2.3	ZrO <sub>2</sub> - und Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Aufnahmekapazität & Schmelzentwicklung bei 1600°C.....	170
6.2.4	Zusammenfassung.....	175
6.3	Kombinierte Tiegel-Einkristall-Tests im Kontakt zur CAS-Schmelze .....	178
6.3.1	Experimentelle Durchführung .....	178
6.3.2	Ergebnisse & Diskussion .....	181
6.3.2.1	Makroskopische Beurteilung der Materialkorrosion .....	182
6.3.2.2	Mikroskopische Beurteilung der Materialkorrosion .....	187
6.3.2.3	Chemische Analysen (WDS) .....	196
6.3.2.4	Strukturelle Phasenanalyse ( $\mu$ -XRD <sup>2</sup> & Raman) .....	211
6.3.3	Korrosionsmodell.....	220
6.3.4	Zusammenfassung.....	233
6.4	Korrosionsstudien von YSZ (MSZ) in Kontakt zu silikatischen Schmelzen.....	235
6.4.1	Experimentelle Durchführung .....	236
6.4.2	Probenpräparation und Analyse.....	238
6.4.3	Ergebnisse und Diskussion der Tiegelexperimente.....	239
6.4.3.1	Beispiel.....	244
6.4.3.2	Einfluss Schmelzsättigung .....	245
6.4.3.3	Einfluss Stabilisatorgehalt .....	249
6.4.3.4	Einfluss Stabilisatortyp .....	260
6.4.3.5	Einfluss Korngröße .....	276
6.4.3.6	Einfluss der Porosität.....	285
6.4.3.7	Einfluss Viskosität und (Benetzungsverhalten).....	293
6.4.3.8	Einfluss Viskosität (Temperatur).....	300
6.4.3.9	Einfluss Basizität.....	311
7	Zusammenfassung & Abschlussdiskussion.....	323
8	Ausblick.....	333
9	Literatur.....	337

# 1 Einleitung und Zielsetzung

Zirconiumdioxid oder auch Zirconia oder  $ZrO_2$  ist heutzutage ein weitverbreiteter Hochleistungswerkstoff, der erst durch die Dotierung mit anderen aliovalenten Metalloxiden seine interessanten Eigenschaften erhält und dadurch überhaupt erst nutzbar wird. Die Haupteinsatzgebiete der verschiedenen  $ZrO_2$ - $M_xO_{(2x-1)}$  Verbindungen sind sehr unterschiedlich und weitgestreut und reichen von Niedertemperaturanwendungen über moderate bis hin zu Hochtemperatureinsätzen. Somit ist der Werkstoff  $ZrO_2$  so weit verbreitet und vielseitig wie kaum ein anderer Werkstoff. Im Niedertemperaturbereich von RT bis hin zu gemäßigten Temperaturen von mehreren Hundert Grad sind meist die hervorragenden mechanischen Eigenschaften, wie einem sehr hohen E-Modul, die hohe Festigkeit und die hohe Bruchzähigkeit von Bedeutung. Aufgrund dieser Eigenschaften, die z.T. denen von einigen Stählen sehr ähnlich sind, wurde bereits 1975 durch GARVIE et al.<sup>[1]</sup> im Zusammenhang mit Ytria-stabilisiertem  $ZrO_2$  der Begriff „Ceramic Steel“ geprägt. Aber auch in weniger technischen Anwendungen wie z.B. der Schmuckindustrie kommt Zirconia zum Einsatz. Die kubische Modifikation ist aufgrund des sehr ähnlichen optischen Brechungsindex eine preisgünstige Alternative zu teuren Diamanten.

In Einsatzgebieten mit hohen mechanischen Belastungen kommen sehr häufig  $Y_2O_3$ -stabilisiertes  $ZrO_2$ , oder genauer gesagt bis zu 5 mol%  $Y_2O_3$ -stabilisiertes, tetragonales  $ZrO_2$  zum Einsatz. Dazu zählen Zerspanungswerkzeuge aus der metallverarbeitenden Industrie<sup>[2]</sup> oder Hochleistungskugellager für extreme Bedingungen<sup>[3]</sup>. Auch als biokompatible Werkstoffe für den Ersatz von hochbeanspruchten Körperteilen wie Hüft- und Kniegelenke<sup>[4-7]</sup> und nicht zuletzt als Zahnprothesen und Implantate<sup>[8-10]</sup> findet Y- $ZrO_2$  heutzutage Verwendung. Das Schlagwort im Zusammenhang mit hohen mechanischen Belastungen ist Transformationsverstärkung (engl. transformation toughening), wobei man sich hierbei die Phasentransformation der tetragonalen in die monokline Phase zu Nutze macht. Eine übersichtliche Darstellung findet sich u.a. in BASU<sup>[11]</sup>.

Eine weitere Eigenschaft von YSZ (engl. yttria stabilized zirconia), ist die Fähigkeit bei gemäßigten Temperaturen Sauerstoffionen durch das Kristallgitter leiten zu können. Diese Eigenschaft macht YSZ sehr interessant für die Regeltechnik in modernen Verbrennungsmotoren. Deshalb ist YSZ in beinahe jedem modernen Automobil mit Verbrennungsmotor in Form von Sauerstoffsensoren (Lambdasonden) im Einsatz<sup>[12-17]</sup>.

Wohl am extremsten sind die Anforderungen an den  $ZrO_2$ -Werkstoff in Hochtemperaturenanwendungen. Hier sind die mechanischen als auch die chemischen Eigenschaften gleichermaßen gefragt. In der Luft- und Raumfahrttechnik kommen partiell-(engl. partially stabilized zirconia, kurz PSZ) und teilweise auch vollstabilisierte (engl. fully stabilized zirconia, kurz FSZ) Y- $ZrO_2$ -Keramiken als Wärmedämmschicht (engl. thermal barrier coating, kurz TBC)

und als Schutz vor mechanischer Erosion durch Aerosole und Schmelzkorrosion durch aufgeschmolzene Stäube und vulkanische Aschen auf Turbinenschaufeln zum Einsatz<sup>[18-28]</sup>. Eingesaugte Stäube, Sande und vulkanische Aschen in Verbindung mit Verbrennungsrückständen und Metallabrieb bilden bei den hohen Verbrennungstemperaturen aggressive, meist silikatische Schmelzen. Viele Arbeiten beschäftigen sich mit der Untersuchung von Korrosionswechselwirkungen zwischen der TBC-Schicht und diesen Schmelzen<sup>[22, 23, 26]</sup>, da sie in Zeiten des erhöhten Flugaufkommens in Kombination mit vulkanischen Eruptionen aber auch mit Sandstäuben ein Sicherheitsrisiko darstellen. Durch die vergleichbare Wärmeausdehnung und ein nahezu identisches Elastizitätsmodul ist es möglich stabile Kompositwerkstoffe mit einigen Metalllegierungen für die Hochtemperaturanwendung herzustellen. Dies wird z.B. in Turbinen auf den Turbinenschaufeln angewendet. Hierbei kommt die sehr geringe thermische Leitfähigkeit von  $ZrO_2$  zum Tragen.  $ZrO_2$  wird in dünnen Schichten als TBC auf die Turbinenschaufeln aufgebracht und schützt diese vor den hohen Temperaturen, die notwendig sind, um eine Turbine möglichst energieeffizient zu betreiben. Dabei kommt es aufgrund der vergleichbaren Wärmeausdehnung mit der darunterliegenden Stahllegierung und dem hohen E-Modul zu keinen Schichtabplatzungen während des Betriebs bei stetig wechselnden thermischen Belastungen.

Immer häufiger wird stabilisiertes  $ZrO_2$ -Material auch in erster Linie aufgrund seiner hohen Korrosionsresistenz gegenüber vielerlei Schmelzen und Schlacken in der metallschmelzenden Industrie im Bereich Hochtemperaturanwendung gezielt für besonders beanspruchte Bauteile eingesetzt. Auch die hohe mechanische Verschleißfestigkeit von  $ZrO_2$ -Materialien wird bei den unterschiedlichsten Hochtemperaturanwendungen immer wichtiger. So kommen  $ZrO_2$ -Materialien häufig als Eintauch-/Auslassdüsen z.B. zum Einleiten von Prozessgasen in Läuterungsbecken oder zum Überführen von Metallschmelzen aus der Schmelzpfanne in eine Gussform oder beim Schlackenabstich zum Einsatz<sup>[29]</sup>, aber auch häufig in Form von Düsenplatten beim Druckguss<sup>[30]</sup> oder Schieberplatten zum Regulieren des Schmelzflusses<sup>[31]</sup>. Anhand einer solchen Schieberplatte aus stabilisiertem  $ZrO_2$  werden die Korrosionsphänomene in Kapitel 6.1 erläutert.

Die  $ZrO_2$ -Materialien treten bei der Stahl-/Eisenproduktion in direkten Kontakt mit den hochtemperierten Werkstoffen und Schmelzen bzw. Schlacken, die bei den erhöhten Temperaturen ein hohes korrosives und auch, in Verbindung mit hohen Prozessgeschwindigkeiten, ein erhöhtes erosives Potential haben. In der großindustriellen Metallerzeugung sind MgO- und CaO-stabilisierte  $ZrO_2$ -Materialien weit verbreitet, da sie eine sehr gute Thermoschockresistenz aufweisen<sup>[32]</sup> und günstiger in der Anschaffung sind als das teurere  $Y_2O_3$ -stabilisierte  $ZrO_2$ . Aufgrund der weit verbreiteten Anwendung ist die Schmelzkorrosion von MgO- und CaO-stabilisierten  $ZrO_2$ -Materialien bereits weitreichend erforscht und in der Literatur mit einigen Arbeiten vertreten<sup>[32-38]</sup>. Insbesondere die sauren Komponenten der angreifenden Schmelzen und dabei hauptsächlich die  $SiO_2$ -Komponente, die in allen Schlacken aus der metallschmelzenden Industrie vorkommt, wird dabei mitunter für die Destabilisierung der Keramik durch die Stabilisatorauslaugung und den damit verbundenen sukzessiven Verschleiß verantwortlich gemacht<sup>[32, 38]</sup>. Das  $SiO_2$  laugt das basische MgO bzw. das CaO aus dem Kristallgitter aus und bildet Gläser mit niedrigen Schmelzpunkten, aus denen dann beim Abkühlen

Pseudowollastonite<sup>[34]</sup> und Olivine<sup>[38]</sup> in direkter Nachbarschaft zu den destabilisierten ZrO<sub>2</sub>-Körnern auskristallisieren. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisiertes ZrO<sub>2</sub> hingegen ist deutlich resistenter gegenüber SiO<sub>2</sub>. STRAKOV et al.<sup>[39, 40]</sup> und weitere<sup>[36, 41]</sup> zeigten in ihren Arbeiten, dass Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisiertes ZrO<sub>2</sub> eine sehr gute Resistenz gegenüber den Angriffen von einer Vielzahl von silikatischen Schmelzen bis zu Temperaturen von 1850°C haben. Weiter berichten sie, dass dies sich jedoch hauptsächlich auf saure Schmelzen und weniger auf basische Schmelzen bezieht. Aufgrund der erhöhten Korrosionsbeständigkeiten von YSZ-Materialien und dem großen Potential, das diese Werkstoffe gegenüber den bisher vorrangig eingesetzten CaO- und MgO-stabilisierten Materialien im Bereich Feuerfest bieten, ist es von entscheidender Bedeutung die genauen Zusammenhänge bei der Schmelzkorrosion, vor allem im Zusammenhang mit der Schmelzbasizität, zu verstehen. In der Literatur finden sich dazu, mit Ausnahme von den genannten Arbeiten zu TBCs<sup>[18-28]</sup>, bisher kaum Arbeiten<sup>[39, 40, 42]</sup>.

Die hier vorliegende Arbeit wurde angefertigt, um zum besseren Verständnis der Vorgänge bei der Hochtemperaturschmelzkorrosion von YSZ - dabei besonders von Y-FSZ - beizutragen, die Literatur dahingehend zu ergänzen und dabei auf die unterschiedlichen schmelzseitigen Einflüsse einzugehen. In einem weiteren Schritt wird die Korrosion der YSZ- mit MSZ-Materialien (engl. magnesia stabilized zirconia) verglichen, um die Vorzüge der Materialien herauszuarbeiten. Zunächst mussten die kritischen Einflussgrößen, die die Korrosion von feuerfesten Materialien durch eine Schmelzphase beeinflussen, benannt und analysiert werden. Diese Arbeit hat gezeigt, dass die Korrosionsprozesse, die auf die Keramik wirken von mehreren entscheidenden Faktoren beeinträchtigt werden. Dabei ist zwischen substratseitigen und schmelzseitigen Faktoren zu unterscheiden.

Substratseitig spielt die materialinterne Porosität eine entscheidende Rolle im Korrosionsprozess. Eine offene Porosität hat großen Einfluss auf den Korrosionsfortschritt, da eine vorhandene Porosität als Wegbarkeit für eine angreifende, infiltrierende Schmelze wirkt. Aber auch ein höherer Anteil an geschlossener Porosität kann korrosionsfördernd wirken, da Porenräume immer einen schnell infiltrierbaren Raum darstellen und dadurch ein Material mit einer höheren Porendichte schneller infiltriert und somit korrodiert wird. Auch der Sintergrad/Korngröße und der Stabilisatorgehalt/-typ wurden im Rahmen dieser Arbeit als wichtige Einflussgrößen erkannt. Im Allgemeinen spielt die Mikrostruktur der Keramik eine wichtige Rolle im Korrosionsprozess<sup>[22, 28]</sup>. Um genaue Vorhersagen zur Schmelzinfiltration treffen zu können ist daher die Kenntnis der Mikrostruktur und somit die genaue Kenntnis der Porenbeschaffenheit/Korngrößen(Verteilung)/Korngrenzphasenkonzentration wichtig. Um einige dieser Faktoren zur Erstellung eines Korrosionsmodells vernachlässigen zu können, wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Einkristallexperimente durchgeführt. Da die Einkristalle porenfrei sind und per Definition keine Korngrenzphasen besitzen bzw. nicht aus unterschiedlichen Körnern zusammengesetzt sind, kann die Schmelze lediglich über Diffusionsprozesse oder Wegbarkeiten, die während des Versuchs in Form von Korrosionserscheinungen entstehen, ins Material vordringen. Dies erleichtert die Modellierung der Korrosionsprozesse für das YSZ-Material und ermöglicht dabei eine Fokussierung auf die Stabilisatorauslaugungs-

prozesse und die damit einhergehenden mikrostrukturellen Änderungen. In gesinterten polykristallinen Materialien haben die genannten Faktoren jedoch eine umso größere korrosionsbeeinflussende Bedeutung.

Ein Ansatz für die Modellierung von Schmelzinfiltration in polykristallinen Materialien mit einem gewissen Anteil an inter- bzw. auch intragranularer Porosität ist bereits in der Literatur vorhanden. Nach POIRIER & GEIGER [43] ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\text{Gl. 1-1} \quad t \sim \left[ \frac{k_t}{8D_C} \left( \frac{1-\omega}{\omega} \right)^2 L^2 \right] \frac{\eta}{\sigma_{LV}}$$

wobei  $t$  die Zeit ist,  $k_t$  die Porenkontinuität,  $\omega$  die offene Porosität,  $D_C$  den Kapillardurchmesser und  $L$  die Infiltrationstiefe angibt. Des Weiteren sind für das Modell nach POIRIER & GEIGER [43] einige schmelzseitige Faktoren entscheidend. Schmelzviskosität  $\eta$  und die Oberflächenspannung der Schmelze  $\sigma_{LV}$  fließen ebenfalls in ihr Modell ein. Die zeigt, dass die Schmelzseitigen Faktoren wichtige Größen im Korrosionsprozess darstellen. Diese Einflussgrößen sind hauptsächlich abhängig von Schmelzchemismus und der Schmelztemperatur. Die genaue Kenntnis über diese Faktoren ist wichtig für die genauere Beurteilung der unterschiedlichen Korrosionsvorgänge. Daneben werden Chemismus bzw. die Basizität, welche ein Maß für die Reaktivität und somit auch die  $ZrO_2/Y_2O_3$  Aufnahmekapazität darstellt, sowie das Benetzungsverhalten der Schmelze auf der Keramik vom Poirier-Geiger-Modell (vgl. Gl. 1-1) nicht bzw. nicht umfassend berücksichtigt.

Eine gute Benetzung ist aber Voraussetzung für eine intensive Material-Schmelz-Interaktion und begünstigt somit die Infiltrations- und schließlich auch die Korrosionsrate. Im Umkehrschluss können starke korrosionsbedingte Schädigungen am Material durch eine schlechte Benetzbarkeit stark eingedämmt werden. Das Benetzungsverhalten (Benetzungswinkel  $\theta$ ) der Schmelzen wird im Rahmen dieser Arbeit für die verwendeten Schmelzen experimentell ermittelt. Wohingegen die Viskosität ( $\eta$ ) der Schmelzen durch geeignete Modelle berechnet wird.

Ebenfalls wird die Basizität als Größe der Reaktivität der Schmelzen gegenüber der  $ZrO_2$ -Keramiken berechnet, die im Poirier-Geiger-Modell nicht berücksichtigt wird, allerdings maßgeblichen Einfluss auf u.a. das Infiltrationsverhalten der Schmelzen hat. Durch die Auflösung von Keramikkomponenten ändert sich die Schmelzstruktur, welche wiederum Einfluss auf die Viskosität und das Benetzungsverhalten und somit die Infiltrationstiefe hat [28]. Sowohl die komplette Auflösung der  $ZrO_2$ -Keramik, als auch die Auslaugung des Stabilisators sind beobachtete Korrosionserscheinungen [35-37, 40]. Dieser Einfluss wird durch Raman-basierten Strukturuntersuchungen anhand von gesättigten Schmelzen untersucht. Durch die Interaktion zwischen Keramik und Schmelze kommt es aber auch zu keramikseitigen, mikrostrukturellen Änderungen, die die Infiltration beeinflussen. Solche Prozesse sind zum einen Sinterprozesse, die durch die Anwesenheit von  $SiO_2$  und  $CaO$  zu verstärktem  $ZrO_2$ -Kornwachstum, somit zum Verschließen von Porenräumen und dadurch zu einer Verlangsamung der Infiltrationsgeschwindigkeit führen können [28, 42], und zum anderen der Vorgang der Korngrenzöffnung, der sich mit einer drastischen Erhöhung der Wegbarkeiten gegenteilig auf die Infiltrationsgeschwindigkeit auswirkt.



Die Korngrenzöffnung, die bei TBCs aufgrund der zumeist im EB-PVD (engl. elektron beam physical vapor deposition) aufgetragenen  $ZrO_2$ -Schichten und der daraus resultierenden vorzugsorientierten Körner bei der Korrosion oft eine große Rolle spielen [22, 44], ist auch bei den dichtgesinterten, polykristallinen  $ZrO_2$ -Keramiken nicht zu vernachlässigen. Erste Versuche mit unterschiedlichen Schmelzen zeigen, dass der Prozess der Korngrenzöffnung auch bei der Korrosion von polykristallinen YSZ-Tiegeln ohne Vorzugsorientierung unter bestimmten Voraussetzungen eine Rolle spielt. Dies belegen die mikrostrukturellen Untersuchungen der korrodierten Proben in dieser Arbeit. Des Weiteren haben SHAW et al.<sup>[45]</sup> herausgefunden, dass es beim Kontakt von polykristallinem  $Al_2O_3$  zu  $Al_2O_3$ -gesättigten,  $Cr_2O_3$ -haltigen Schmelzen zu einer deutlich erhöhten Korngrenzöffnungsrate und zu einer stärkeren Kornseparation kommt als bei  $Al_2O_3$ -gesättigten,  $Cr_2O_3$ -freien Schmelzen. Diesen Unterschied führten sie auf die Tatsache zurück, dass, auch wenn die angreifende Schmelze bereits an  $Al_2O_3$  gesättigt ist, durch die sehr gute Löslichkeit von  $Cr_2O_3$  im  $Al_2O_3$ -Gitter, die Schmelze sich nicht im Gleichgewicht mit der  $Al_2O_3$ -Keramik befindet und somit weiterhin sehr reaktiv auf die  $Al_2O_3$ -Körner der Keramik wirkt. Dieser Mechanismus lässt sich theoretisch auf  $ZrO_2$ -Keramiken im Kontakt zu  $ZrO_2$ -gesättigten Schmelzen mit hohem  $Y_2O_3$ ,  $MgO$  bzw.  $CaO$ -Gehalten übertragen. Die Oxide sind sehr gut im  $ZrO_2$ -Gitter löslich und auch dafür bekannt sich mit anderen Stabilisatoren während des Korrosionsprozesses auszutauschen [22, 38] (siehe Kapitel 6). Somit ist trotz  $ZrO_2$ -Sättigung eine Reaktivität der Schmelze gegeben.

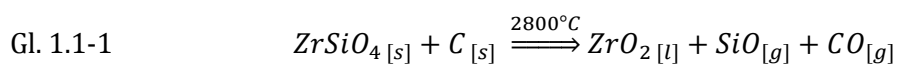
Das statische Poirier-Geiger-Modell (Gl. 1-1) kann deshalb die tatsächlichen Begebenheiten nicht vollumfänglich beschreiben, da die Korrosion immer ein dynamisches System mit variablen Parametern darstellt. Deshalb wurden die genannten, mit unter voneinander abhängigen, korrosionsbeeinflussenden Größen (Basizität, Viskosität, Benetzungsverhalten, Porosität, Sintergrad/Korngröße/Korngrenzphasenkonzentration und Stabilisatorgehalt) im Rahmen dieser Arbeit in Bezug auf YSZ-Materialien analysiert, um die Literatur durch Korrosionsstudien von  $Y_2O_3$  und hoch  $Y_2O_3$ -haltigen  $ZrO_2$ -Erzeugnisse im Kontakt zu silikatischen Schmelzen zu ergänzen. Aufgrund des Mangels an experimentellen Daten in der Literatur, stellt diese Arbeit einen wichtigen Schritt in Richtung Aufklärung und Verständnis von Hochtemperaturkorrosionsprozessen von YSZ-Keramiken im Kontakt zu metallurgischen Schlacken und Schmelzen dar. Zur Erstellung eines detaillierten Korrosionsmodells zur Beschreibung der eigentlichen stabilisatorauslaugungsbedingten Korrosion tragen die c- $ZrO_2$ -Einkristallexperimente bei.

## 1.1 Das System $ZrO_2$

Der folgende Abschnitt dient dazu die Gewinnung von  $ZrO_2$  vorzustellen und dabei auch auf syngenetische Verunreinigungen hinzuweisen, die in vielen fertigen  $ZrO_2$ -Produkten in Spuren zu finden sind und auch in dieser Arbeit eine Rolle spielen.

In der Natur kommt  $ZrO_2$  als Mineral Baddeleyit vor, welcher die monokline Kristallstruktur aufweist. Aus wenigen natürlichen Proben ist auch die kubische Modifikation bekannt. 1937

beschrieben erstmals CHUDOBA & STACKELBERG<sup>[46]</sup> c-ZrO<sub>2</sub> als Einschluss in natürlichen wonen. Die Rohstoffproduktion von ZrO<sub>2</sub> beschränkt sich ausschließlich auf den Abbau von natürlichen Lagerstätten. Dabei wird ZrO<sub>2</sub> in den seltensten Fällen direkt als Reinoxid (Baddeleyit), sondern viel häufiger in Form von Zirkon (ZrSiO<sub>4</sub>) z.B. als Nebenprodukt der Ilmenit (FeTiO<sub>3</sub>)- und Rutil (TiO<sub>2</sub>)-Förderung gewonnen. Der einzige kommerziell genutzte Baddeleyitabbau wird in Russland betrieben, wobei das ZrO<sub>2</sub> hier auch lediglich als Nebenprodukt des Apatit- und Eisenerzabbaus gewonnen wird. Die Aufbereitung der ZrO<sub>2</sub>-haltigen Minerale erfolgt über das Aufschmelzen bei extrem hohen Temperaturen (bis 2800°C) in Lichtbogenöfen unter Beimengung von Koks, welches eine Senkung des Sauerstoffpartialdrucks zur Folge hat. Dabei wird der Zirkon nach Gl. 1.1-1 zersetzt und Silizium entweicht in Form von SiO-Gas.



Zurück bleibt ZrO<sub>2</sub>, welches allerdings immer aufgrund der sehr ähnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften mit geringen Mengen an HfO<sub>2</sub> verunreinigt ist. Des Weiteren sind typische lagerstättenabhängige Verunreinigungen wie Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> enthalten. Bei der Aufbereitung und Umsetzung zu gebrauchsfertigen Pulvern kommen häufig noch geringe Mengen an CaO-Verunreinigungen hinzu, die auch in den im Rahmen dieser Studie verwendeten Materialien nachweisbar sind.

### 1.1.1 Gitterstabilisierung

Das System ZrO<sub>2</sub> ist ein Multi-Phasen-System, bei dem über den Temperaturbereich vom absoluten Nullpunkt (0 K) bis hin zum Schmelzpunkt, der bei etwa 2710°C<sup>[47]</sup> liegt, 3 Hauptphasen stabil sind. Bis zu einer Temperatur von ca. 1150°C ist die monokline Modifikation (m-ZrO<sub>2</sub>) stabil. Ab 1150°C bis zu ~2380°C ist die tetragonale (t-ZrO<sub>2</sub>) und ab 2380°C bis zum Schmelzpunkt die kubische Phase (c-ZrO<sub>2</sub>) stabil. Bei Temperaturen >1200°C erfahren gesinterte reine ZrO<sub>2</sub>-Werkstoffe beim Abkühlvorgang unter ca. 900°C<sup>[48]</sup> eine Phasentransformation in die monokline Phase. Diese erfolgt displaziv durch einfaches kooperatives Abscheren entlang bestimmter Atomlagen und ist vergleichbar der bekannten martensitischen Transformation in Stählen<sup>[48]</sup>. Im ZrO<sub>2</sub>-System erfolgt diese Transformation allerdings mit einer Volumenzunahme von ca. 5 %, was zur Ausbildung von materialinternen Spannungen führt. Diese führen zu Rissbildungen und schließlich zum Versagen des gesamten Werkstoffs/Bauteils. Deshalb ist es von großem Interesse diese Phasentransformation zu unterbinden oder wenigstens zu kontrollieren. Hierzu ist das grundlegende Verständnis der Gitterstabilisierung im System ZrO<sub>2</sub> erforderlich.

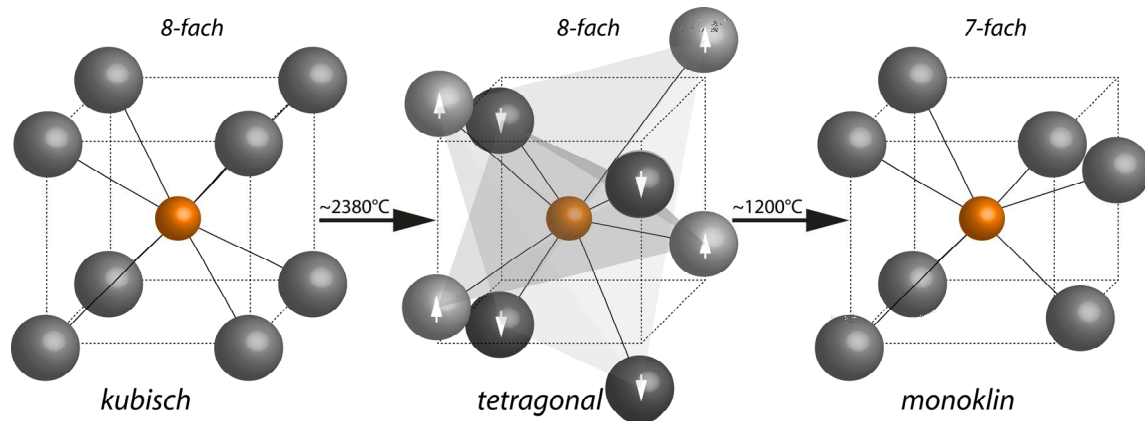


Abb. 1.1-1: Koordinationspolyeder des  $\text{Zr}^{4+}$  Atoms (orange) in den Strukturen der 3 Hauptphasen im  $\text{ZrO}_2$ -System, modifiziert nach YASHIMA et al.<sup>[49]</sup>.

In der monoklinen Phase ist das  $\text{Zr}^{4+}$ -Ion 7-fach koordiniert, wohingegen es in der kubischen und tetragonalen Phase in einer 8-fachen Koordination vorliegt. Das Zr-Atom ist jedoch etwas zu klein um bei einer 8-fach Koordination einen O-O-Kontakt zu verhindern, weshalb es beim Abkühlen zu einer Phasentransformation in die tetragonale und später in die monokline Phase kommt. Beim Sprung zur tetragonalen Struktur kommt es zu einer Aufspaltung des 8-fach Koordinationspolyeders in zwei ineinander verschobene verzerrte Koordinationstetraeder<sup>[49]</sup>, wobei 4 Sauerstoffe nun näher an das Zr-Atom heranrücken und die übrigen 4 weiter wegrücken (Abb. 1.1-1).

Eine Besonderheit im Kristallsystem  $\text{ZrO}_2$  liegt in der Phasentransformation von der tetragonalen in die monokline Phase. Dabei ändert sich das Molvolumen und es kommt zu einem Volumenansprung beim Abkühlvorgang (Abb. 1.1-2a). Dieser Volumenanstieg hat verheerende Folgen bei der Herstellung von  $\text{ZrO}_2$ -Werkstoffen. Er führt zu großen materialinternen Spannungen, die in Konsequenz zu einem vollständigen Materialzerfall führen. Aufgrund dessen ist reines  $\text{ZrO}_2$  zur Herstellung von Werkstoffen nicht geeignet.

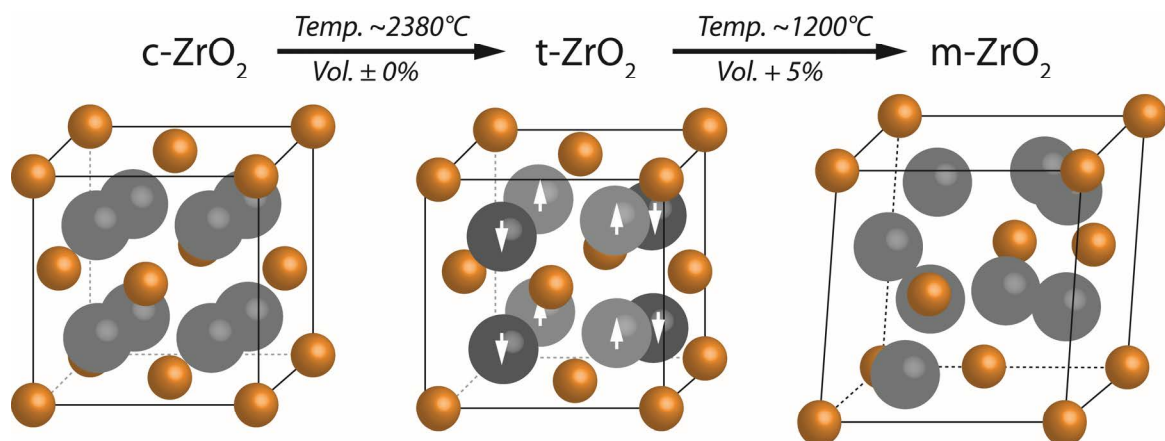


Abb. 1.1-2: Gittertransformation des kubischen  $\text{ZrO}_2$ -Gitters ( $T > 2380^\circ\text{C}$ ), über das tetragonale Gitter ( $2380^\circ\text{C} > T > 1200^\circ\text{C}$ ) bis zum monoklinen Gitter ( $T < 1200^\circ\text{C}$ ) mit abnehmender Temperatur, modifiziert nach HEUER<sup>[50]</sup>.

Einige Arbeiten<sup>[46, 51-54]</sup> zeigen, dass die kubische Phase in Abhängigkeit von Sauerstofffehlstellen bis weit unter die Transformationstemperatur von  $2380^\circ\text{C}$  stabilisiert werden kann. Erreicht wird dies durch die Herstellung von  $\text{ZrO}_{2-x}$ -Verbindungen, die aus einer Mischung

von stöchiometrischem  $ZrO_2$  und nicht-stöchiometrischem  $Zr_2O_3$  gesintert wurden. Dabei wird die übliche 8-fach Koordinierung entsprechend der Anteile an nicht-stöchiometrischem  $ZrO_{1.5}$  auf unter 8 reduziert, was eine Stabilisierung bis weit unter den Phasentransformationspunkt  $c \rightarrow t$  ermöglicht. Die folgende Abb. 1.1-3 zeigt die  $ZrO_2$ -Phasenstabilitätsgrenze in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt.

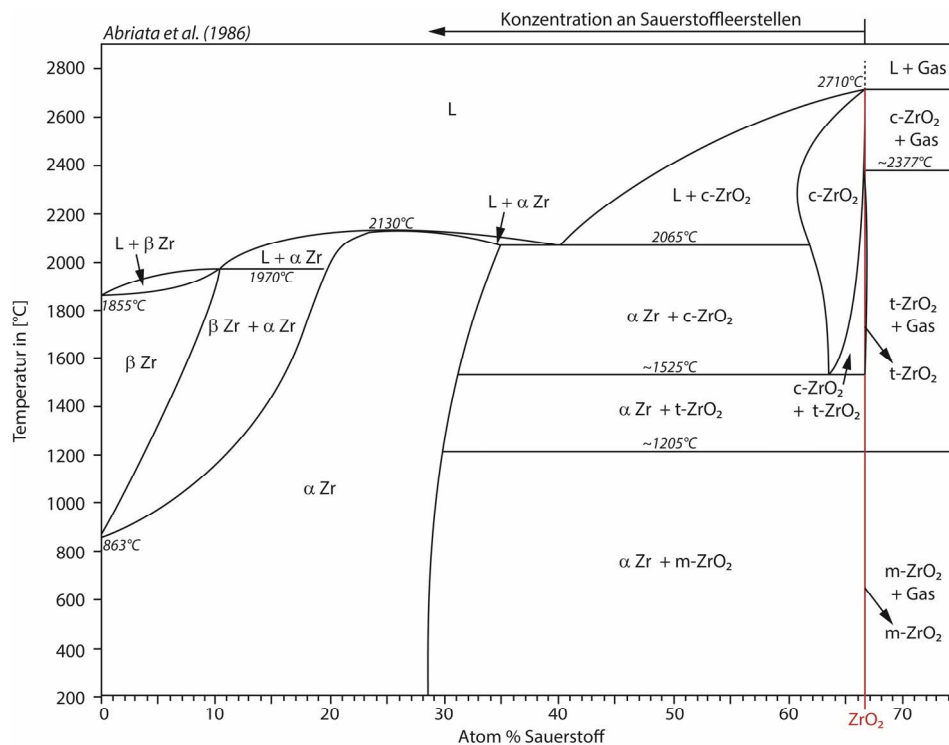


Abb. 1.1-3: Zirconium-Sauerstoff-Phasendiagramm, modifiziert nach ABRIATA et al.<sup>[54]</sup>. Die rote Linie markiert die stöchiometrische Zusammensetzung.

Allerdings sind die Grenzen dieser Methode schnell ersichtlich. Da stabilisiertes und im Speziellen kubisches  $ZrO_2$  hervorragende  $O^{2-}$ -Ionenleiter sind, kommt es beim Abkühlen an Luft zur  $O^{2-}$ -Diffusion ins Kristallgitter und zur Auffüllung der Sauerstofffehlstellen. Deshalb können die tetragonale und die kubische Phase nicht bis auf RT stabilisiert werden.

Durch das gleiche Stabilisierungsprinzip, jedoch durch den Einbau aliovalenter Fremdatome (Abb. 1.1-4), kann die Stabilisierung der tetragonalen bzw. der kubischen Phase auch bis auf RT bewerkstelligt werden, da die Sauerstofffehlstellen chemisch vorgegeben und auch nach dem Abkühlen noch vorhanden sind.

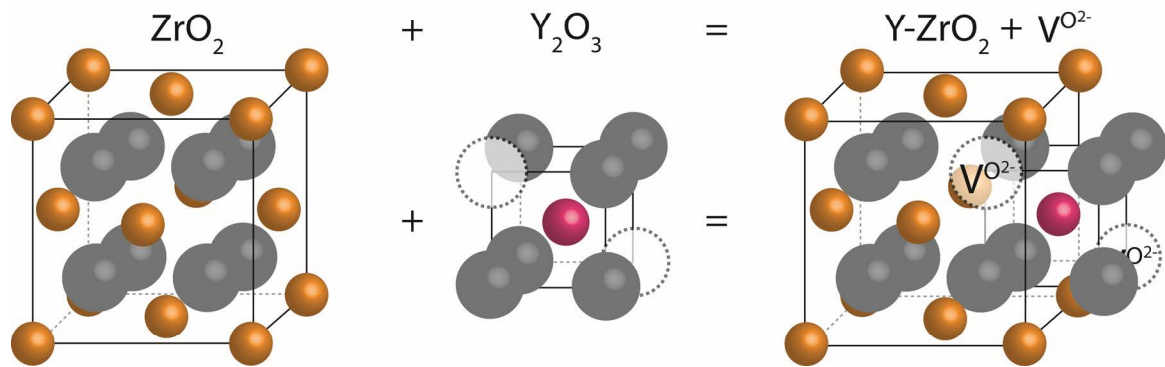
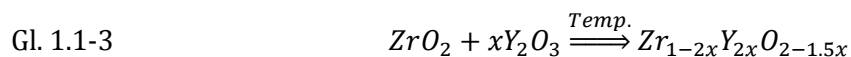
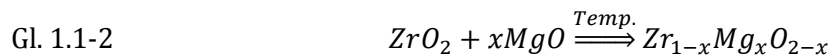


Abb. 1.1-4: Gitterstabilisierung der kubischen bzw. tetragonalen Struktur bis auf RT durch den Einbau von aliovalenten Oxiden (z.B.  $Y_2O_3$ ), modifiziert nach [www.doitpoms.ac.uk](http://www.doitpoms.ac.uk) (Stand 12.07.2016).

Dabei kommen unterschiedliche Oxide zum Einsatz. Die häufigsten und bekanntesten sind  $MgO$ ,  $CaO$ , die jeweils nach Gl. 1.1-2 pro ersetzttem Zr-Atom eine Sauerstofffehlstelle erzeugen, und  $Y_2O_3$ , das nach Gl. 1.1-3 für zwei ersetzte Zr-Atome eine Sauerstoffleerstelle erzeugt.



Dazu kommen noch einige andere Stabilisatoren, die allerdings im Rahmen dieser Arbeit keine Rolle spielen und deshalb hier keine weitere Erwähnung finden. Die binären Systeme  $ZrO_2$ - $MgO$ <sup>[55-60]</sup>,  $ZrO_2$ - $CaO$ <sup>[56, 57, 59, 61-64]</sup> und  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ <sup>[47, 57, 59, 65-69]</sup> (Abb. 1.1-5) und die ternären Systeme  $ZrO_2$ - $CaO$ - $MgO$ <sup>[70-72]</sup>,  $ZrO_2$ - $MgO$ - $Y_2O_3$ <sup>[71, 72]</sup> und  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $CaO$ <sup>[73, 74]</sup> waren und sind noch heute Gegenstand der Forschung.

Durch entsprechende Stabilisatorgehalte kann so das  $ZrO_2$ -Gitter partiell oder voll stabilisiert werden. Durch schnelles Abkühlen nach dem Sintervorgang ist es dann auch möglich partiell stabilisierte Strukturen bis zu RT „stabil“ zu halten, ohne dass es zu Entmischungsreaktionen kommt. Die Phasen liegen dann aber in einer metastabilen Form vor, die nur erhalten bleibt, da die Transformation in die niedertemperaturstabile Phase kinetisch gehemmt wird. Durch die Variation der Stabilisatoranteile, die Sintertemperaturen bzw. Sinterprogramme können innerhalb der binären Systeme unterschiedliche Materialien mit teilweise sehr unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften hergestellt werden, die ein sehr weites Anwendungsfeld aufspannen.

# 1 Einleitung und Zielsetzung

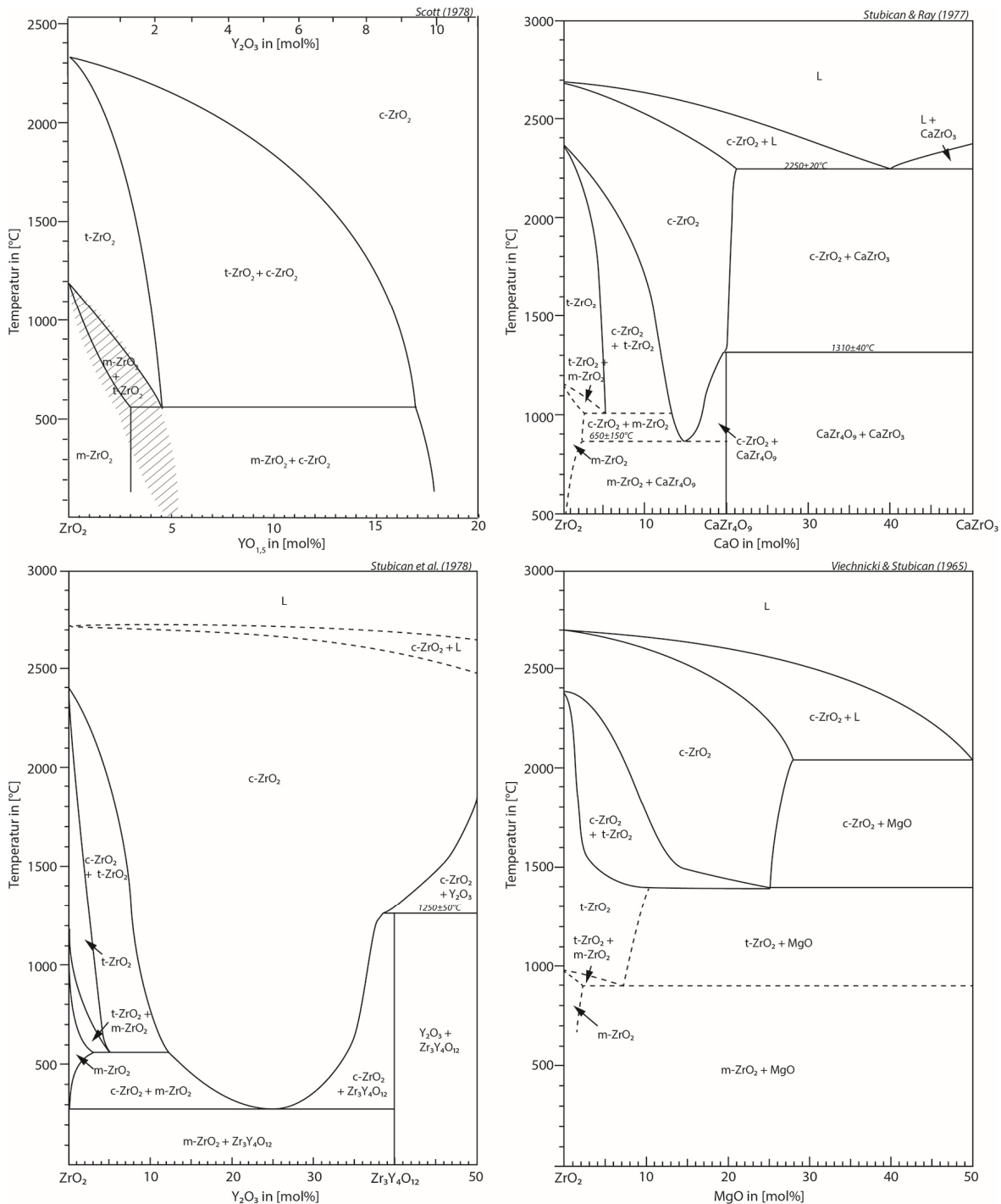


Abb. 1.1-5: Binäre Phasendiagramme von ZrO<sub>2</sub> und den gängigsten Stabilisatoren Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO und MgO. ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifiziert nach SCOTT<sup>[47]</sup> und STUBICAN et al.<sup>[66]</sup>, ZrO<sub>2</sub>-CaO modifiziert nach STUBICAN & RAY<sup>[61]</sup> und ZrO<sub>2</sub>-MgO modifiziert nach VIECHNICKI & STUBICAN<sup>[60]</sup>.

## 1.1.2 ZrO<sub>2</sub>-Phasen und ihre Anwendung

Durch die Stabilisierung mit aliovalenten Ionen können unterschiedliche Modifikationen von ZrO<sub>2</sub> bei RT stabilisiert werden. Im System ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind je nach Definition bis zu 5 (6) Modifikationen vertreten. Nach aktuellem Stand der Forschung<sup>[69]</sup> besteht das ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-System aus m-, t-, t'-, t''-(c'-) und c-ZrO<sub>2</sub>. Durch die mechanische Bearbeitung der kubischen Phase

entsteht eine weitere metastabile Modifikation, die in der Literatur vereinzelt als rhomboedrischen Phase („r-ZrO<sub>2</sub>“) angesprochen wird. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit bleibt diese allerdings lediglich eine Randnotiz.

Bei Temperaturen  $2350^{\circ}\text{C} > T > 1000^{\circ}\text{C}$  sind je nach Stabilisatorgehalt lediglich die t-ZrO<sub>2</sub>-Phase (P4<sub>2</sub>/nmc) und die c-ZrO<sub>2</sub>-Phase (Fm3m) stabil. In Abhängigkeit von Temperatur und Stabilisatorgehalt existiert eine u.a. von YASHIMA et al.<sup>[75]</sup> beschriebene Umwandlungsgrenze  $T_0^{(c/t)}$ , bei der die Gibbs'sche freie Energie von c-ZrO<sub>2</sub> der der t-ZrO<sub>2</sub>-Phase entspricht ( $\Delta G=0$ ). Allerdings besteht in der Literatur<sup>[69, 75, 76]</sup> keine einheitliche Meinung über deren genaue Lage. Demnach gibt es mitunter deutliche Schwankungen von  $T_0^{(c/t)}$  in Abhängigkeit vom Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt, wie aus Abb. 1.1-6 zu entnehmen ist. Einigkeit herrscht dagegen über das Vorhandensein einer Mischungslücke

bzw. des 2-Phasenfeldes zwischen der c-ZrO<sub>2</sub> und der t-ZrO<sub>2</sub>-Phase bei  $T > 1100^{\circ}\text{C}$ . Auch dessen Lage im Phasendiagramm ist sehr gut bekannt. Durch langsames Abkühlen bzw. eine thermische Auslagerung von YSZ-Materialien, deren Zusammensetzung in diesem 2-Phasenfeld liegt (z.B. Pfad X in Abb. 1.1-6), kommt es unter Gleichgewichtsbedingungen zu einer Phasenseparation in eine Yttrium-reiche c- und eine Yttrium-arme t-ZrO<sub>2</sub>-Phase. Die Bildung der t-ZrO<sub>2</sub>-Phase ist dabei stets rekonstruktiv und erfolgt somit über eine Umstrukturierung des Kristallgitters durch Diffusionsprozesse<sup>[75]</sup>.

Durch sehr schnelles Abschrecken und Überfahren des 2-Phasenfeldes gelingt es eine tetragonale Phase mit entsprechend hohen Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalten zu erhalten. Diese bei  $T < 1000^{\circ}\text{C}$  sehr stabile ZrO<sub>2</sub>-Phase ebenfalls mit Raumgruppe P4<sub>2</sub>/nmc entsteht diffusionslos<sup>[77-81]</sup>, hat ein  $c/a > 1$  und wird als t'-ZrO<sub>2</sub> bezeichnet. Eine Umwandlung in die m-ZrO<sub>2</sub>-Phase durch eine displazive Transformation wie bei t-ZrO<sub>2</sub> ist nicht möglich<sup>[82]</sup>. Dies ist auf das mit dem steigenden Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt abnehmende c/a-Verhältnis und die damit verbundene niedrigere Tetragonalität zurückzuführen<sup>[83, 84]</sup>. Bei höheren Temperaturen ist t'-ZrO<sub>2</sub> jedoch thermodynamisch instabil und wandelt, wie zuvor dargestellt, in eine Yttrium-arme t-ZrO<sub>2</sub> und eine Yttrium-reiche c-

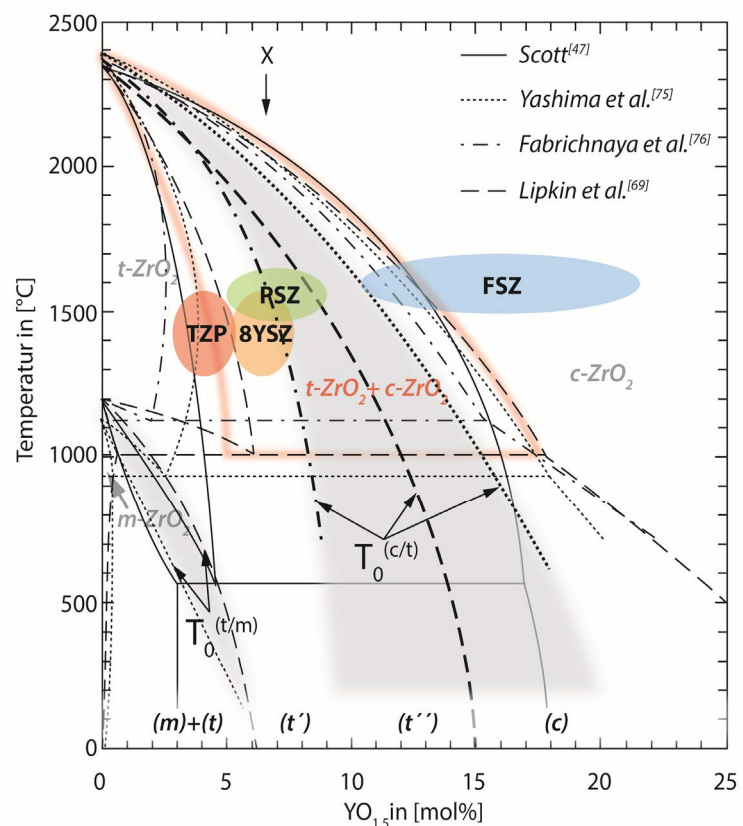


Abb. 1.1-6: ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phasendiagramm, modifiziert nach SCOTT<sup>[47]</sup>, YASHIMA et al.<sup>[75]</sup>, FABRICHNAYA et al.<sup>[76]</sup> und LIPKIN et al.<sup>[69]</sup> mit den Stabilitätsbereichen der m-, t-, t', t''- und c-ZrO<sub>2</sub>-Phase bei RT und den typischen Synthesebereiche der ZrO<sub>2</sub>-Materialien TYPISCHE SYNTHESEBEREICHE, PSZ, 8YSZ und FSZ.

ZrO<sub>2</sub> Phase um<sup>[69]</sup>. Letztere unterliegt beim Abkühlen auf RT einer diffusionslosen, displaziven Transformation in eine tetragonale Struktur, wobei lediglich die O-Atome entlang der c-Achse versetzt werden, jedoch ein  $c/a=1$  bewahrt wird<sup>[85, 86]</sup>. Die resultierende Phase wird als t''-ZrO<sub>2</sub> bezeichnet<sup>[81]</sup>. Nach einer Arbeit von Lipkin et al. <sup>[69]</sup> ist die Zusammensetzung (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt) der entmischten Phasen nicht auf die jeweilige Phasengrenze zum t-ZrO<sub>2</sub>- bzw. c-ZrO<sub>2</sub>-Stabilitätsfeld begrenzt. Es entstehen in Abhängigkeit von der t'-Zusammensetzung (z.B. ~8 mol% YO<sub>1,5</sub> bzw. 7,5 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und Auslagerungstemperatur (hier am Beispiel von 1500°C) eine t-ZrO<sub>2</sub>-Phase mit ~5 mol% YO<sub>1,5</sub> (4,5 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und eine t''- bzw. c-ZrO<sub>2</sub>-Phase mit ~12,5 (11,5 wt%) bzw. ~11 mol% YO<sub>1,5</sub> (10 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Die t-ZrO<sub>2</sub>-Phase wandelt teilweise in m-ZrO<sub>2</sub> um, während die t''-ZrO<sub>2</sub>-Phase bei RT stabil ist und nicht in die m-ZrO<sub>2</sub>-Phase umwandelt. Die displazive Phasentransformation in m-ZrO<sub>2</sub> bei Niedertemperatur ( $T_0^{(t/m)}$ ) ist lediglich aus der t-ZrO<sub>2</sub>-Struktur möglich.

Die Experimente nach LIPKIN et al. <sup>[69]</sup> belegen somit, dass es im ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phasendiagramm bei  $T > 1100^\circ\text{C}$  im Bereich von 7-8 mol% YO<sub>1,5</sub> (6,5-7,5 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) eine Mischungslücke gibt, in der bei  $T > 1100^\circ\text{C}$  im System ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keine einzelne Phase vorliegt. Diese findet sich u.a. auch im, nach JIN & DU <sup>[73]</sup> erstellten Phasendiagramm.

Aus den unterschiedlichen ZrO<sub>2</sub>-Phasen resultieren unterschiedliche ZrO<sub>2</sub>-Materialien. Eine detaillierte Auflistung der geläufigen ZrO<sub>2</sub>-basierten Werkstoffe findet sich u.a. in HANNINK et al.<sup>[87]</sup>. Zu den gebräuchlichsten ZrO<sub>2</sub>-Materialbezeichnungen gehören FSZ, PSZ und TZP, die sich in ihrer chemischen Zusammensetzung (Stabilisatorgehalt), der mittleren Korngröße und der Sintertemperatur unterscheiden. Des Weiteren werden heutzutage auch immer häufiger t'-ZrO<sub>2</sub> Keramiken (8YSZ) für besondere Anforderungen hergestellt.

### 1.1.2.1 FSZ

FSZ steht für voll stabilisiertes ZrO<sub>2</sub> (engl. fully stabilized zirconia) und es besteht ausschließlich aus kubischem ZrO<sub>2</sub>. Der Stabilisatorgehalt im ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-System liegt dabei bei Werten  $> 8$  mol%. Es wird deshalb als vollstabilisiert bezeichnet, da selbst bei RT die kubische Phase thermodynamisch stabil ist und keine Tendenz zur Transformation in die tetragonale bzw. monokline Phase zeigt. Allerdings wird der Begriff der Vollstabilisierung in der Literatur unterschiedlich aufgefasst. Nach den älteren Studien, in denen die Phasenbestimmung meist mittels Röntgendiffraktion (engl. X-ray diffraction, kurz XRD) durchgeführt wurde, besteht eine Vollstabilisierung des ZrO<sub>2</sub>-Kristallgitters (c-ZrO<sub>2</sub>), sobald die, im tetragonalen Kristallgitter (P4<sub>2</sub>/nmc) unterschiedlich langen, a- und c-Gitterkonstanten ein Längenverhältnis entsprechend der kubischen Fm3m-Struktur von  $c/a=1$  aufweisen<sup>[47]</sup>. Dies ist auch noch heutzutage, wenn auch nicht korrekt, die häufigste in der Literatur zu findende Definition einer Vollstabilisierung. Da XRD jedoch aufgrund der sehr geringen Röntgenbeugung an Sauerstoffatomen, im Vergleich zur Beugung an den deutlich schwereren Zr- und Y-Atomen, nicht sehr sensitiv für geringste Versätze einzelner O-Atome ist<sup>[85]</sup>, kann dieses Kriterium nur bedingt für die Unterscheidung zwischen kubischer und tetragonaler Phase herangezogen werden. Folglich wurde die Grenze zum vollstabilisierten ZrO<sub>2</sub> auf  $c/a=1$  und somit im System ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei etwa 8 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> festgelegt. Erst durch das Einsetzen der, für geringste Änderungen in den Atompositionen und somit für geringste Änderungen in der Polarisierbarkeit



von Molekülstrukturen, sensiblen Raman-Spektroskopie<sup>[88]</sup>, wurden auch die geringen Versätze in den O-Atompositionen, wie sie erstmals von TEUFER 1962<sup>[89]</sup> erwähnt wurden, in die Unterscheidung zwischen kubisch vollstabilisierter und tetragonaler Phase mit einbezogen. Auf Grund dessen ist in der Literatur<sup>[75, 85, 86, 90]</sup> immer häufiger erst bei  $Y_2O_3$ -Gehalten von  $>11$  mol% die Rede von einer echten kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur, bei der beide Kriterien, sowohl  $c/a=1$  als auch die O-Atompositionen exakt den Positionen (8c) der kubisch flächenzentrierten  $Fm\bar{3}m$ -Raumgruppe entsprechen<sup>[86]</sup>. Ist der Stabilisatorgehalt zu gering, erfolgt beim Abkühlen der hochtemperaturstabilen  $c$ - $ZrO_2$ -Phase eine displazive Transformation durch Umklappen einzelner Zr-O-Atomverbindungen in die  $t'$ - $ZrO_2$ -Phase. Der kritische Wert an  $Y_2O_3$  wird allerdings noch immer diskutiert und unterscheidet sich teilweise sehr deutlich (siehe Abb. 1.1-6  $T_0^{(c/t)}$ ). FSZ ( $c$ - $ZrO_2$ ) wird in der Feuerfestindustrie in Bereichen häufiger thermischer Wechselbelastungen aufgrund des schlechten Thermoschockverhaltens selten eingesetzt. Der Grund für die schlechten Thermoschockeigenschaften liegt an der Kombination von schlechter Wärmeleitfähigkeit und erhöhter Wärmeausdehnung<sup>[91, 92]</sup>, die insbesondere bei großvolumigen FSZ-Feuerfeststeinen negative Auswirkungen hat. Bei Dünnschichtanwendung (z.B. TBC) ist dieser Aspekt vernachlässigbar gering. Hier kommen hauptsächlich die mechanischen Eigenschaften von  $t'$ - $ZrO_2$ -Materialien zum Tragen.

### 1.1.2.2 8YSZ

8YSZ-Materialien bestehen aus einer hoch  $Y_2O_3$ -stabilisierten, tetragonalen  $ZrO_2$ -Phase mit einem Gehalt von  $\sim 8$  mol%  $YO_{1,5}$  ( $\sim 4,2$  mol%  $Y_2O_3$  bzw. 7,5 wt%  $Y_2O_3$ ), welche als  $t'$ - $ZrO_2$  bezeichnet wird. Die gängige Bezeichnung für diese Materialien ist 8YSZ, wobei sich die 8 auf 8 mol%  $YO_{1,5}$  bezieht und nicht mit dem in dieser Arbeit verwendeten T8Y bzw. Melox8Y ( $\sim 8$  mol%  $Y_2O_3$ ) zu verwechseln ist. Die Herstellung erfolgt durch einen Syntheseprozess bei hohen Temperaturen, die je nach Verfahren auch bis zum Schmelzpunkt reichen können (z.B. beim Plasmasprayen) mit anschließendem Abschrecken auf RT. Bei der Unterschreitung der  $T_0^{(c/t)}$  wandelt die zuvor kristallisierte  $c$ - $ZrO_2$ -Phase diffusionslos in die  $t'$ - $ZrO_2$ -Phase um. Das Haupteinsatzgebiet beläuft sich derzeit auf TBC-Anwendungen in Turbintriebwerken. Durch die Nichttransformierbarkeit der  $t'$ -Phase wird der Volumensprung vermieden, der bei der Umwandlung in die  $m$ - $ZrO_2$ -Phase auftritt. Dies ist entscheidend, da eine Volumenzunahme zu Schichtabplatzungen und schlimmstenfalls zum Triebwerksausfall führen kann. Unter normalen Betriebsbedingungen ( $0^\circ C < T < 1250^\circ C$ ) ist die  $t'$ -Phase stabil und wandelt nicht in  $m$ - $ZrO_2$  um. Bei Spitzentemperaturen in modernen Triebwerken von  $\sim 1500^\circ C$  kommt zu einer Entmischung in eine nichttransformierbare  $c$ - bzw.  $t''$ - $ZrO_2$  und eine transformierbare  $t$ - $ZrO_2$ -Phase. In Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur und -dauer wandelt letztere in die  $m$ -Phase um. Diese Umwandlung ist jedoch sehr stark von der Mikrostruktur der Materialien abhängig<sup>[24, 93]</sup> und somit nicht direkt einhergehend mit einem Materialversagen. Das sich daraus ergebende Anwendungspotential von 8YSZ-Material ist bei weitem noch nicht ausgeschöpft und deshalb Gegenstand zahlreicher aktueller Forschungsarbeiten u.a. um Prof. Anthony G. Evans und Prof. Carlos G. Levi <sup>[22-25, 69, 94]</sup>.

### 1.1.2.3 PSZ

PSZ steht für partiell stabilisiertes  $ZrO_2$  (engl. partially stabilized zirconia), wobei sich der Stabilisatorgehalt im System  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  zwischen  $<8$  mol% und  $>3$  mol% bewegt. PSZ-Material besteht immer aus zwei Phasen, da bei gegebenen  $Y_2O_3$ -Anteilen und erhöhten Temperaturen eine Mischungslücke zwischen kubischer und tetragonaler Phase besteht. Das vorrangig aus Mg-PSZ-Materialien (z.B.<sup>[50, 87, 92]</sup>) bekannte Gefüge besteht aus größeren, kubischen Körnern (Grundmatrix), innerhalb derer es zu einer Entmischung von kleinen, tetragonalen Spindeln kommt. Bei der Entmischungsreaktion kommt es zu einer grundlegenden Neuordnung des Kristallgitters, wobei sich die Gitterkonstanten von  $c/a=1$  nach  $c/a>1$  ändern. Beim Phasenübergang der kubischen  $c$ - $ZrO_2$ -Phase (Fm $3m$  mit  $c/a=1$ ) in die klassische tetragonale  $t$ - $ZrO_2$ -Phase (P $4_2/nmc$  mit  $c>a$ ) handelt sich um ein klassisches Beispiel einer diffusiven Transformation<sup>[79, 82]</sup>. Die einzelnen Atome müssen dabei größere Wegstrecken zurücklegen, die sich in der Größenordnung der Gitterkonstanten bewegen. Dieser Prozess äußert sich meist durch Entmischungsstrukturen der niedertemperaturstabilen Phase ( $t$ - $ZrO_2$ ) in einer Matrix der höhertemperaturstabilen Phase ( $c$ - $ZrO_2$ ). Da die Entmischung diffusionsgebunden ist, geschieht dies stets bei höheren Temperaturen. Das Verhältnis von  $t$ - $ZrO_2$  zu  $c$ - $ZrO_2$  kann ganz einfach über das Hebelgesetz anhand der Phasendiagramme ermittelt werden und ist dabei hauptsächlich von Sintertemperatur, Abkühlgeschwindigkeit und Stabilisatorgehalt abhängig. Die, gegenüber dem FSZ-Material, sehr guten Thermoschockeigenschaften werden durch den Mischphasenbestand aus  $c$ - $ZrO_2$  und das leicht in die monokline Phase transformierbare  $t$ - $ZrO_2$  erreicht. Beim Abkühlen von hohen Temperaturen schrumpfen die thermisch stark ausgedehnten kubischen Körner, was zu Spannungen im Material führt. Diese verursachen die Aktivierung der  $t$ - $ZrO_2$   $\rightarrow$   $m$ - $ZrO_2$ -Transformation. Der damit verbundene Volumenzuwachs kompensiert zu einem gewissen Teil den Volumenverlust durch die schrumpfenden  $c$ - $ZrO_2$ -Körner, was für einen Abbau der materialinternen Spannungen sorgt<sup>[91, 92]</sup>. In feuerfesten Anwendungen mit erhöhtem Thermoschockaufkommen findet man deshalb häufiger PSZ-Material, da es gegenüber FSZ-Material die besseren Thermoschockeigenschaften besitzt.

### 1.1.2.4 TZP

TZP steht für tetragonale  $ZrO_2$ -Polykristalle (engl. tetragonal zirconia polycrystals, kurz TZP). Der Stabilisatorgehalt im System  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  ist dabei, je nach Sintertemperatur sehr eng auf 2,5-3,5 mol%  $Y_2O_3$  begrenzt. Sie haben eine mittlere Korngröße von meist deutlich unter 1  $\mu m$  und bestehen per Definition ausschließlich aus tetragonaler Phase. Dieses Gefüge wird durch einen sehr schnellen Abkühlprozess nach einem verhältnismäßig kurzen Sinterschritt erzielt. Die Sintertemperatur kann aufgrund der sub- $\mu m$ -Korngröße deutlich reduziert werden. Dadurch wird die Korngröße kleingehalten und eine Phasentransformation in die  $m$ - $ZrO_2$ -Phase verhindert<sup>[93]</sup>. Auch werden Zusätze wie z.B.  $Al_2O_3$  zugesetzt, um die Körner am Wachsen zu hindern (engl. grain boundary pinning). Wachsen die Körner über den kritischen Wert, kommt es zu einer spontanen Transformation<sup>[95, 96]</sup> und das TZP-Material wird instabil. Da die  $t$ - $ZrO_2$ -Phase bei RT thermodynamisch nicht stabil ist, kann sie sich durch geringe Energieeinwirkung in die monokline, thermodynamisch stabile Phase umwandeln. Dieser Prozess ist

diffusionslos. Die Atome müssen dabei lediglich sehr geringe Entfernungen zurücklegen, die weitaus kleiner als die Gitterkonstante sind. Dies bedeutet, dass der Prozess sehr schnell ablaufen kann. Bei der  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ -Transformation wird im Gitter eine Scherbewegung ausgeführt, durch die einzelne Atomlagen umklappen, wodurch die Symmetrie von tetragonal auf monoklin erniedrigt wird. Der Scherprozess ist eine Sonderform der displaziven Transformation und wird als martensitische Phasentransformation bezeichnet. Aufgrund der nur geringen notwendigen Atombewegungen kann die  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ -Transformation auch bei sehr tiefen Temperaturen und sogar bei RT ablaufen. Hierzu muss lediglich eine kleine Energiebarriere überwunden werden (siehe  $T_{0^{t/m}}$  in Abb. 1.1-6). Die Energiezufuhr kann beispielsweise durch Zugspannungen an der Spitze eines durch das Material laufenden Risses aufgebracht werden. Dadurch wandeln die unter Spannung stehenden Körner um und durch die Volumenvergrößerung wird der Riss aktiv an der weiteren Ausbreitung gehindert bzw. sogar wieder verschlossen. Aufgrund der Umwandlungsverstärkung [1, 11, 50, 87, 97-99] wird TZP hauptsächlich für mechanisch hoch belastete Bauteile eingesetzt.



## 2 Methoden

Die Analysen, die dieser Arbeit zu Grunde liegen, wurden mit Hilfe folgender Methoden und den zugehörigen Geräten durchgeführt:

### 2.1 Bildgebende Verfahren

Als bildgebende Verfahren kamen unterschiedliche Methoden zum Einsatz. Die Auf- (ALM auch RLM für engl. reflected light microscopy) bzw. Durchlichtmikroskopie (DLM auch TLM für engl. transmitted light microscopy) wurde mit Hilfe eines Olympus BH-2 Mikroskops (Olympus Corporation, Tokyo, Japan), mit angeschlossener CCD-Kamera vom Typ Tucsen TCA-5.0 (Xintu Photonics Co., Ltd., Fuzhou, Fujian, China) und der zugehörigen Analysesoftware TSView (Tucsen Imaging Technology Co., Ltd., Fuzhou, Fujian, China), durchgeführt.

Die rasterelektronenmikroskopischen Bilder (REM auch SEM für engl. scanning electron microscope) wurden mittels eines LEO® VP 1450 (Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland) aufgenommen. Die Bilder bei sehr großen Vergrößerungen wurden mittels eines Feldemissionsgerätes vom Typ AURIGA (Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland) am naturwissenschaftlichen und medizinischen Institut (NMI) in Reutlingen aufgenommen. Die Proben wurden dabei mit einer dünnen Schicht Gold-Palladium besputtert. Die Beschleunigungsspannung wurde zwischen 5-10 kV (3kV Feldemissionsgerät) gewählt, um besonders oberflächensensitive arbeiten zu können.

Als zusätzliches bildgebendes Verfahren wurde die optische Kathodolumineszenzmikroskopie (KLM) verwendet. Dabei wurde ein herkömmliches Durch- und Auflichtmikroskop (Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland) mit einer Kathodolumineszenzeinheit vom Typ 8200 CL MK 4 (Cambridge Image technology, Cambridge, UK) und einer Peltier gekühlten CCD-Kamera TCC-3.3ICE-N (Tucsen Imaging Technology Co., Ltd., Fuzhou, Fujian, China) ergänzt<sup>[42, 100, 101]</sup>. Ein ähnlicher Aufbau wurde auch bereits von KARAKUS & MOORE<sup>[102]</sup> beschrieben. Da es sich bei der optischen KLM um kein Standardverfahren handelt, wird die Methode im Folgenden kurz erläutert.

Abb. 2.1-1 zeigt eine schematische Darstellung der Messanordnung. In der Probenvorbereitung unterscheidet sich die Methode nicht von herkömmlichen mikroskopischen Methoden. Dabei wird ein polierter Dünn- oder Dickschliff, besputtert bzw. bedampft oder auch unbedampft mit einem defokussierten Elektronenstrahl beschossen, der über eine Kaltkathode erzeugt wird. Aufgrund des schrägen Einfallwinkels des defokussierten Elektronenstrahls kommt es zu einer mehrere Zentimeter messenden, ellipsoidal ausgeleuchteten Fläche. Welche mit einem Lichtmikroskop und nachgeschalteter gekühlten CCD-Kamera aufgezeichnet werden kann. Der KL-Effekt basiert auf der Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der

Probenoberfläche. Dabei werden Elektronen in angeregte Zustände überführt. Bei der Rückführung dieser angeregten Elektronen kann die gewonnene/überschüssige Energie zumindest teilweise in Form von elektromagnetischer Strahlung freigesetzt werden. Liegt diese im Bereich des sichtbaren Spektrums (380-750 nm) spricht man von optischer Lumineszenz, die man als Farbe wahrnehmen kann.

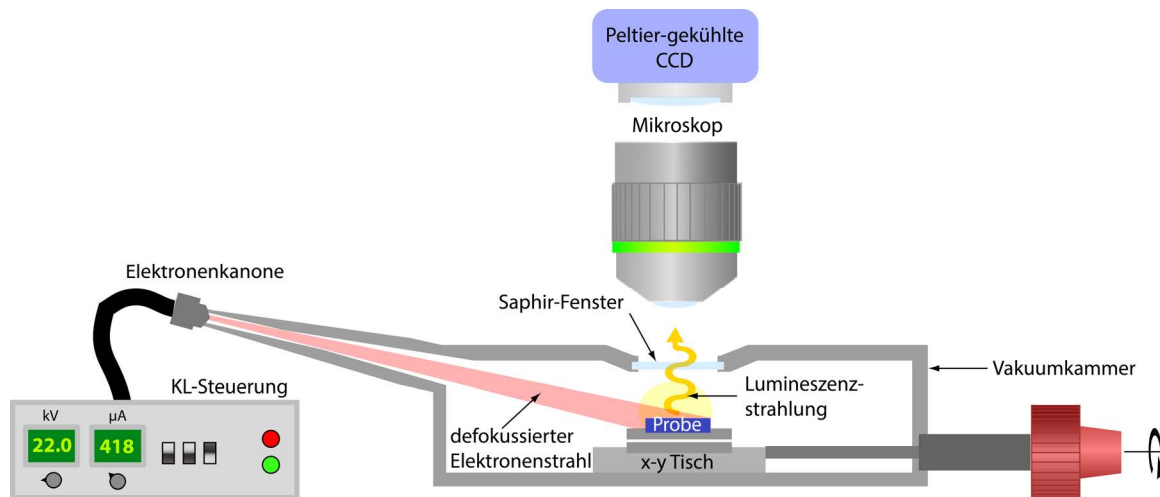


Abb. 2.1-1: Schematische Darstellung der Messanordnung eines optischen Kathodolumineszenzmikroskops.

Sogenannte Aktivatoren sind für den KL-Effekt verantwortlich. Es wird dabei in zwei Gruppen von Aktivatoren unterschieden: Intrinsische (Materialeigene Aktivatoren, wie z.B. Kristallbaufehler) und extrinsische Aktivatoren (materialfremde, wie z.B. Verunreinigungen durch Fremdionen). Die wichtigsten lumineszenzerzeugenden extrinsischen Aktivatoren sind Ionen der Übergangsmetalle und der seltenen Erden (REE für engl. rare earth elements). Sie kommen in beinahe allen Verbindungen wenigstens im ppm Bereich vor, was bereits ausreichend für eine Lumineszenzerzeugung ist. Die erzeugte Farbe kann dabei spezifisch für eine Mineralphase oder aber auch ein bestimmtes Element sein, was eine rein optische qualitative Auswertung der KL-Bilder beinahe unmöglich macht. Grundsätzlich kann man jedoch festhalten, dass eine durch Übergangsmetallionen erzeugte Lumineszenzfarbe immer phasenspezifisch und eine durch REE-Ionen erzeugte immer elementspezifisch ist, was mit der jeweiligen Elektronenkonfiguration der Elemente zusammenhängt. Für weitere Details und Schwierigkeiten bei der Auswertung von KL-Analysen sei an dieser Stelle auf die umfangreiche Literatur verwiesen<sup>[102-117]</sup>.

## 2.2 Dichtebestimmung und Porositätsanalyse

Die Dichtebestimmung der fertig gesinterten Probenkörper und die damit einhergehende Porenanalyse wurden mittels Unterwasserwägung nach dem Prinzip von Archimedes durchgeführt. Hierfür wurde eine Waage vom Typ Sartorius LP620P (Sartorius AG, Göttingen, Deutschland) und einem Unterwasser-Auftriebswägaufsatz vom Typ YDK01LP (Sartorius AG, Göttingen, Deutschland) verwendet. Hierfür wurde wie folgt verfahren.

- (1) Proben für min. 15 h bei 110°C trocknen

- (2) Trockengewicht ( $m_1$ ) bestimmen
- (3) Evtl. vorhandene offene Porosität mit deionisiertem Wasser infiltrieren. Dies kann über 30 min Auskochen in deionisiertem Wasser erreicht werden, wobei die Probe für weitere 4 h im Wasser belassen werden muss. Effektiver und weitaus weniger zeitintensiv hat sich hier eine mehrminütige Behandlung in einem starken Ultraschallbad herausgestellt.
- (4) Nach dem Infiltrieren der offenen Porosität wurde das Unterwassergewicht ( $m_2$ ) mit Hilfe des Unterwasser-Auftriebsswägaufsatzes bestimmt. Für diesen Schritt muss die genaue Wassertemperatur bekannt sein, um aus der exakten Dichte  $\rho_L$  von Wasser bei der gegebenen Temperatur  $t$  die Rohdichte  $\rho_R$  der Probe berechnen zu können.
- (5) Im Anschluss an die Auftriebsswägung wurde das Trängungsgewicht ( $m_3$ ) bestimmt, indem die feuchte Probe von anhaftendem Wasser befreit und erneut gewogen wurde.

Die Rohdichte  $\rho_R$  (Gl. 3.2-1), scheinbare Feststoffdichte  $\rho_S$  (Gl. 3.2-2) und die offene Porosität  $P_{off}$  (Gl. 3.2-3) lassen sich aus den erhaltenen Ergebnissen wie folgt berechnen.

$$\text{Gl. 3.2-1} \quad \rho_R = \frac{m}{V_{ges}} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \rho_L^t$$

$$\text{Gl. 3.2-2} \quad \rho_S = \frac{m}{V_{FK} + V_{P_{geschl.}}} = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \cdot \rho_L^t$$

$$\text{Gl. 3.2-3} \quad P_{off} = \frac{V_{P_{off}}}{V_{ges}} = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100$$

Mit Kenntnis der theoretischen/Röntgendichte  $\rho_{th}$  lässt sich die Gesamtporosität  $P_{ges}$  (Gl. 3.2-4) bzw. die geschlossene Porosität  $P_{geschl}$  (Gl. 3.2-5) wie folgt berechnen.

$$\text{Gl. 3.2-4} \quad P_{ges} = \frac{\rho_R}{\rho_{th}}$$

$$\text{Gl. 3.2-5} \quad P_{geschl} = P_{ges} - P_{off}$$

Die Ergebnisse der Dichte-/Porositätsbestimmung sind in Tab. 3.3-1 aufgeführt.

## 2.3 Chemische Analysen

Die chemischen Analysen erfolgten mittels wellenlängendispersiver Röntgenspektroskopie (WDS auch WDX für engl. wavelength dispersive X-ray spectroscopy) in einer Elektronenstrahlmikrosonde (EMP) (engl. electron micro probe) vom Typ Jeol JXA-8900RL (Jeol, Tokyo, Japan), wobei mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und, je nach Probe, mit einem Strom von 20 nA (für Messungen in Keramik) und 4 nA (für Messungen in Gläsern) gemessen wurde. Die Messungen in Keramik wurden bei fokussiertem Strahl durchgeführt, wohingegen die Messungen in den Glasphasen mit einem aufgeweiteten Strahl von 2-5  $\mu\text{m}$  und sehr niedriger Strahlstromstärke erfolgten, um den Energieeintrag auf die Probe zu minimieren und so ein evtl. Austreiben von leicht flüchtigen Schmelzkomponenten wie z.B.  $\text{Na}_2\text{O}$  zu vermeiden.

Die zu messenden Elemente Zr und Hf wurden dabei auf den 8Y-c-ZrO<sub>2</sub>-Standard, Y auf einem Yttrium-Aluminium-Granat (YAG), die Schmelzelemente Al, Ca, Si und Na auf einem Albit- bzw. Plagioklas-Standard oder in Verbindung mit Mg auf Diopsid, Fe auf Hämatit, Mn auf Rhodochrosit und Ni auf gediegen Nickel standardisiert. Die Proben wurden für die Analyse mit Kohlenstoff bedampft und die Messungen ZAF-korrigiert.

Des Weiteren wurden auch Elementanalysen mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDS auch EDX für engl. energy dispersive X-ray spectroscopy), mit Hilfe eines EDS-Spektrometers vom Typ OXFORD INCA Energy 200Premium Si (Li) SATW-Detector (Oxford Instruments, Abingdon, Oxfordshire, UK), an einem REM vom Typ LEO® VP 1450 (Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland) mit nachgeschalteter Auswertung mittels INCA (Oxford Instruments, Abingdon, Oxfordshire, UK) durchgeführt. Die für diese Studie durchgeführten EDS-Elementverteilungsmappings wurden mit Hilfe eines TableTop-REMs vom Typ TM3030Plus (Hitachi, Ltd., Tokyo, Japan) durchgeführt.

Zusätzlich wurden Röntgenfluoreszenzanalysen (RFA auch XRF für engl. X-ray fluorescence spectroscopy) an einem Spektrometer vom Typ Bruker AXS S4 Pioneer (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Deutschland) und fokussierte  $\mu$ -RFA-Messungen an einem Prototypen vom Typ PRAXIS II (IFG Adlershof, Berlin, Deutschland) durchgeführt, die aber im Verlauf der Arbeit lediglich zur Validierung anderer chemischer Analysen im Hinblick auf ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnisse herangezogen wurden.

## 2.4 Strukturelle Analysen

Zur genaueren Klassifizierung der Ausgangsmaterialien, gerade im Bereich kritischen Übergangsbereich zwischen kubischer und tetragonaler ZrO<sub>2</sub>-Phase ( $\sim 8$  mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) wurden klassische Röntgenbeugungsanalysen (RBA, auch XRD für engl. X-ray diffraction analyzes) in konventioneller Bragg-Brentano-Geometrie in einem Gerät Typ D5005 (Siemens AG, München, Deutschland) mit einer Cu-Röntgenquelle, einem Sekundärmonochromator und einem Szintillationspunktdetektor herangezogen. Dieses Gerät bietet, bedingt durch die niedrigere Profilbreite, eine deutlich höhere Winkelauflösung.

Die Analysen der Korrosionsproben wurden mittels ortsaufgelöster Röntgenbeugung ( $\mu$ -XRD<sup>2</sup>) analysiert. Dabei wurde stets mit einem Einfallswinkel von 10° gemessen, aus welchem sich eine maximale effektive Analysetiefe in ZrO<sub>2</sub> unter Verwendung von CoK $\alpha$ -Strahlung von ca. 5  $\mu$ m ergibt<sup>[118]</sup>. Die Analysen erfolgten mittels D8 Discover Mikrodiffraktometer (Bruker, Karlsruhe, Deutschland) mit einer Co-Röntgenquelle, fokussierenden Röntgenkapillaroptiken, welche Messfleckgrößen von unter 100  $\mu$ m zulassen, und einem hochauflösenden 2-dimensionalen VANTEC 500 Detektor (Bruker, Karlsruhe, Deutschland). Für genauere Details siehe BERTHOLD et al.<sup>[119]</sup>.

Um eine noch höhere Ortsauflösung zu gewährleisten und ganze Reaktionszonen phasenanalytisch auskartieren zu können, wurden zusätzlich Messungen an einem Raman-Spektrometer vom Typ InVia Reflex (Renishaw, New Mills, Gloucestershire, UK) mit einem grünen Laser



(532nm) und einem 1800er Gitter durchgeführt. Die Ortsauflösung von wenigen Mikrometern bezieht sich dabei allerdings lediglich auf die laterale Auflösung. Die Eindringtiefe bzw. die wahre Analysetiefe und somit die axiale Auflösung muss als deutlich größer abgeschätzt werden. In polykristallinem  $ZrO_2$  wurde eine Analysetiefe von ca. 30  $\mu m$  unter Verwendung eines 50x Objektivs mit einer numerischen Apertur von 0.55<sup>[120, 121]</sup> und in optisch transluzentem, einkristallinem  $ZrO_2$ -Material sogar eine Analysetiefe bis über 400  $\mu m$  bestimmt. Eine Analyse mit ausführlicher Diskussion zum Thema axiale und laterale Auflösung bei der Raman-Spektroskopie findet sich in der Literatur<sup>[120-123]</sup>.

Eine weitere strukturbestimmende Methode, die in dieser Arbeit zum Einsatz kam, ist die Elektronenrückstreubeugung (engl. electron back scattered diffraction, kurz EBSD). Eine ausführliche Zusammenfassung der Methode, der zugrundeliegenden Physik und der Anwendung auf u.a.  $ZrO_2$ -Proben findet sich in der Literatur u.a. in der Dissertation von KATRAKOVA<sup>[124]</sup>. Ziel der EBSD-Analysen war es, die Kornorientierung der z.T. transformierten und z.T. neugebildeten  $ZrO_2$ -Körner nach der Korrosion aufzeigen zu können. Die durch Wiederausfällung neu gebildeten, z.T. orientiert aufwachsenden  $ZrO_2$ -Körner sind somit theoretisch von initialen/residualen Körnern unterscheidbar. Jedoch kam es aufgrund diverser Schwierigkeiten bei der Probenpräparation (Oberflächengüte und elektrische Leitfähigkeit) zu keinen auswertbaren Ergebnissen. Einige der bestehenden Problematiken, die sich im Rahmen dieser Arbeit bei der Analyse der korrodierten  $ZrO_2$ -Proben im Kontakt zu silikatischen Schmelzen ergaben, werden im Folgenden kurz dargestellt.

#### (1) Probenoberflächenrauigkeit

Da es sich bei der EBSD-Methode um eine sehr oberflächensensitive Methode handelt, ist eine hohe Oberflächengüte von großer Bedeutung. Da es bei der mechanischen Bearbeitung (Schleifprozess und Politur) zu einer Ausbildung einer Störschicht des keramischen bzw. kristallinen Gefüges, durch Mikrorissbildung, Gitterspannungen und Gitterdeformierungen kommt, die das Ergebnis sehr stark beeinflussen können, ist es von entscheidender Bedeutung diese Schicht möglichst schonend abzutragen ohne das darunterliegende ungestörte Kristallgitter zu beeinträchtigen. Dies kann beispielsweise durch Ionenstrahlätzen erzielt werden<sup>[118]</sup>, welches aber aufgrund der Probengeometrie nicht angewendet werden konnte. Eine weitere Möglichkeit ist das Feinpolieren mittels kolloidalen Poliermitteln, welches sowohl physikalisch erodierend als auch chemisch korrodierend wirkt. Als Erosionsstoff kommt meist fein suspendiertes  $SiO_2$  oder  $Al_2O_3$  in einer leicht basischen oder sauren Trägerflüssigkeit zum Einsatz, wie in der Arbeit von KATRAKOVA<sup>[124]</sup> ausführlicher beschrieben. Dieser Präparationsschritt erfordert einen sehr geringen Anpressdruck, was wiederum zu sehr langen Polierzeiten führt. Die untersuchten Proben wurden mittels OP-AA (leicht basische  $Al_2O_3$  Suspension mit einer Korngröße von 0,005  $\mu m$ ) poliert, was zu einer deutlichen Verbesserung der Oberflächengüte geführt hat. Allerdings konnte nicht sichergestellt werden, dass die komplette Störschicht abgetragen wurde ohne das darunterliegende Material erneut mechanisch zu stören.

#### (2) Elektrische Leitfähigkeit

Da es von großer Bedeutung ist, dass es zu keinerlei Aufladungseffekten auf der Probenoberfläche kommt, die zu Ablenkungseffekten der gebeugten Sekundärelektronen führen, ist die elektrische Leitfähigkeit der Probenoberfläche von großer Bedeutung. Eine Kohlenstoffbedampfung oder Gold-Palladium-Besputterung, wie sie mit den zur Verfügung stehenden Apparaten durchgeführt werden, kann nicht angewendet werden, da bereits sehr wenige Nanometer an Schichtdicke ausreichen, um das EBSD-Signal so weit zu schwächen, dass eine Auswertung unmöglich ist. Weitere Beschichtungsmethoden sind wiederum in KATRAKOVA<sup>[124]</sup> aufgeführt, die aber aus verschiedensten Gründen nicht angewendet werden konnten. Die einzige Möglichkeit, die nichtleitenden Keramiken dennoch mittels EBSD zu untersuchen, ist daher das Arbeiten bei besonders niedrigen Strahlströmen und Beschleunigungsspannungen auf sehr kleinen nichtbedampften Probenflächen, wie es z.B. von KEUPER et al.<sup>[118]</sup> auf  $ZrO_2$  erfolgreich angewendet wurde. Allerdings weisen im zu untersuchenden Material bereits einzelne Körner eine Fläche von mehreren zehner  $\mu m^2$  auf. Statistisch aussagekräftige EBSD-Mappings sind somit im Bereich von mehreren 100 bis 1000  $\mu m^2$  anzusiedeln. Solch große Flächenmappings sind mit dem nach KEUPER et al.<sup>[118]</sup> angewandten Verfahren nicht durchführbar, da es trotz niedriger Beschleunigungsspannung und Stromstärke häufig zu Aufladungseffekten kommt.

### (3) Phasenindizierung

Das  $ZrO_2$ -System ist bekanntlich ein Multiphasensystem (siehe Kapitel 1.1), bestehend aus den Hauptphasen m- $ZrO_2$ , t- $ZrO_2$  und c- $ZrO_2$ , wobei der Einbau von u.a.  $Y_2O_3$  die tetragonale und die kubische Phase bis auf RT stabilisieren kann. Der Einbau von  $Y_2O_3$  bewirkt allerdings auch eine Gitterverzerrung/-aufweitung, die mehr oder weniger linear mit dem  $Y_2O_3$ -Gehalt wächst. Bei den EBSD-Messungen ist es notwendig der Analysesoftware die zu analysierenden Phasen in Form von kristallographischen Daten aus der ICSD-Datenbank genau vorzugeben, damit die gemessenen Kikuchi-Linienmuster eindeutig einer zuvor definierten Phase zugeordnet werden können. Die einzige Phase, die unproblematisch in der Indizierung ist, ist die unstabilisierte monokline Phase. Da es sich bei den zu untersuchenden Proben um Laugungsexperimente und somit um Proben mit kontinuierlich abnehmendem Gehalt an  $Y_2O_3$  handelt, ist eine eindeutige Vorgabe der zu indizierenden Phase nicht möglich. Beim Versuch die Änderungen der Gitterkonstanten durch die schwankenden  $Y_2O_3$ -Gehalte zu ignorieren, kommt es zu hohen Fehlerquoten bei der Indizierung. Erschwerend kommt dabei die unter Punkt 1 beschriebene Gitterstörerschicht hinzu aufgrund derer es ebenfalls zu Fehlindizierungen kommt. In einer Arbeit von HASEGAWA<sup>[125]</sup> wurde beispielsweise gezeigt, dass durch die mechanische Einwirkung beim Schleifen und Polieren eines kubischen  $ZrO_2$ -Materials das Kristallgitter soweit gestört wird, dass eine neue „rhomboedrische“  $ZrO_2$ -Phase entstanden ist. Dieser Effekt tritt auch bei den hier untersuchten kubischen Proben auf, wie Abb. 2.4-1 exemplarisch zeigt. Erst durch thermisches Regenerieren kann das Gitter wieder entspannt und somit eine reine kubische Oberfläche wieder hergestellt werden. Dieser thermische Auslagerungsprozess ist allerdings bei den bereits präparierten und teilweise eingebetteten

Tiegelproben nicht möglich, da die thermisch erzeugten Spannungen zwischen  $ZrO_2$ -Material und Schmelzphase zur Zerstörung der Probe führen würden. Allerdings ist eine Indizierung der kubischen Phase ohne Regeneration nicht möglich. So wurden beispielsweise eindeutig mittels XRD und Raman-Spektroskopie bestimmte kubische Einkristalle nach der Feinpolitur mittels EBSD, bei der Vorgabe einer kubischen, einer tetragonalen und einer monoklinen Struktur, als  $\pm$ monoklin bzw. größtenteils nicht-indizierbar indiziert, was auf Gitterspannungen zurückzuführen ist, die durch mechanische Bearbeitungsschritte (Sägen, Schleifen, Polieren) entstanden sind und nicht vollständig entfernt werden konnten.

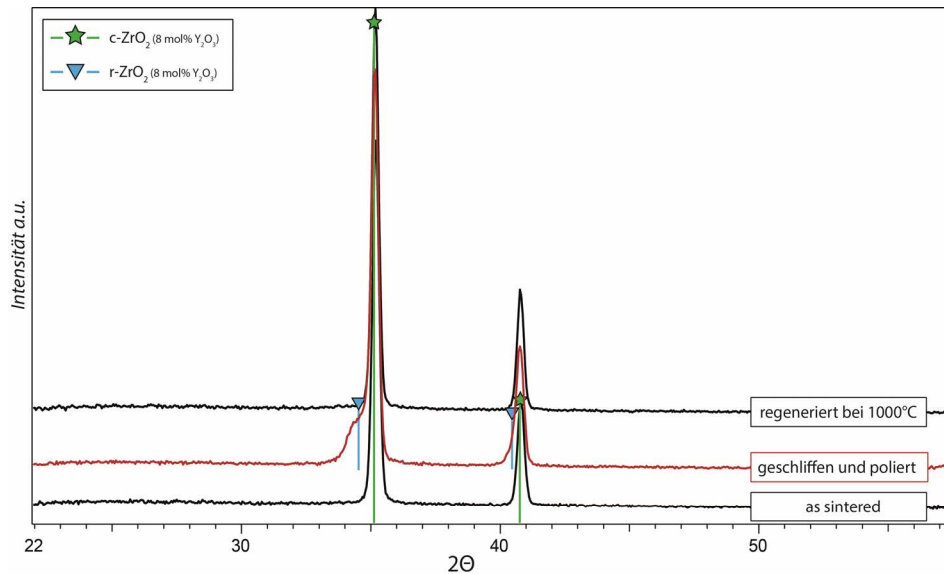


Abb. 2.4-1: Durch mechanische Einwirkung hervorgerufene, oberflächliche Gitterdeformation der  $c-ZrO_2$ -Phase. Die Diffraktogramme zeigen das T8Y-Material nach dem Sintern (unten), nach dem Schleifen und der 1  $\mu$ m-Politur (Mitte) und dem anschließenden Regenerationsbrand bei 1000°C für 15 min.

Somit ist die EBSD-Methode für die Analyse einer kontinuierlich fortschreitenden  $Y_2O_3$ -Auslaugung aus Y-FSZ-Materialien anhand der hier untersuchten Proben nicht praktikabel.

## 2.5 Benetzungsverhalten/Schmelzeigenschaften

Die Benetzungsexperimente und die damit verbundenen Benetzungswinkelmessungen wurden an einem Leitz Erhitzungsmikroskop (engl. high temperature microscope, kurz HTM) durchgeführt. Entscheidende Verbesserungen kamen mit neuen Teilen von Hesse Instruments (Osterode am Harz, Deutschland) zu Stande. Da es sich hierbei um eine, für diese Arbeit sehr wichtige Analysemethode handelt, bei deren Messung aber auch gleichzeitig Experimente durchgeführt werden, wird auf diese Methode und den genauen Aufbau gesondert im Kapitel 5.2.2 eingegangen.



## 3 ZrO<sub>2</sub>-Keramiken

Die Auswahl an zu untersuchenden ZrO<sub>2</sub>-Keramiken beschränkt sich in dieser Arbeit nicht ausschließlich auf Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisierte ZrO<sub>2</sub>-Materialien (YSZ), sondern beinhaltet ebenfalls MgO- (MSZ) und CaO-stabilisierte Keramiken (CSZ), wie sie typischerweise in der Feuerfest-industrie Anwendung finden (vgl.<sup>[36, 37]</sup>). Dies ist notwendig, um einen direkten Vergleich der unterschiedlich stabilisierten ZrO<sub>2</sub>-Materialien in Kontakt mit den verwendeten Modell-schmelzen anstellen und die Vorzüge des jeweiligen Materials (Stabilisator) in den Korrosi-onsexperimenten besser herausheben zu können.

### 3.1 Übersicht Probenmaterial

Es wurden verschiedene YSZ-Materialien (Gesintert/ready-to-press/Pulver) mit unter-schiedlichsten Stabilisatorgehalten sowie MSZ ready-to-press-Pulver verwendet. CSZ-Mate-rial war lediglich in einer grobkörnigen Pulvermischung erhältlich, das aufgrund der schlech-ten Rieselfähigkeit des Pulvers (scharfkantige heterogene Körnchen ohne Binderanteil) nicht zu dichten Probenkörper verpresst und anschließend dichtgesintert werden konnte, weshalb es in den Korrosionsstudien nicht zum Einsatz kam.

Zusätzlich zu den polykristallinen YSZ-Materialien wurden unterschiedliche Schnittlagen ((100), (110) und (111)) einkristalliner Y-FSZ-Proben auf Korrosionserscheinungen/-kinetik analysiert. Diese Einkristallexperimente sind wichtig, um die Korrosionskinetik von einzel-nen Körnern im Detail besser verstehen zu können ohne den mitunter korrosionsentschei-denden Einfluss von Korngröße bzw. Korngrenzphasenkonzentration berücksichtigen zu müssen. Für den Vergleich zwischen polykristallinem und monokristallinem Material wurden spezielle kombinierte Einkristall-Tiegel-Experimente mit Materialien mit vergleichbarem Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt durchgeführt (siehe Kapitel 6.3). Dieser spezielle Versuchsaufbau hat den Vorteil, dass Einflüssen wie Schmelzchemie, Temperaturverteilung und daraus resultierende Unter-schiede in der Schmelzkonvektion für beide Materialien in derselben Probe gleichermaßen gelten. Sofern nicht gesondert aufgeführt, werden bei den folgenden Materialanalysen die drei verschiedenen Schnittlagen (100), (110) und (111) unter SC (Single Crystal, engl. für Ein-kristall) zusammengefasst.

Die folgende Tab. 3.1-1 gibt eine Übersicht über die analysierten ZrO<sub>2</sub>-Materialien der unter-schiedlichen Hersteller mit unterschiedlichen Stabilisatorgehalten. Des Weiteren ist die Art der Materialien vermerkt, wie sie vom Hersteller bezogen wurden. Teilweise wurden die Pro-ben fertig gesintert geliefert, andere als pressfähige oder reine Pulvermischungen und wieder andere als vorbereitete Weißlinge.

Da bestimmte Zusammensetzungen nicht als fertig gesinterte Tiegel bezogen werden konnten, mussten aus den ready-to-press-Pulvern zunächst Tiegel in Eigenarbeit hergestellt werden (siehe folgender Abschnitt). Die Tiegel von GTS-Keramik sind eine Spezialanfertigung und wurden auf Wunsch mit nominell 20 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Schlickergussverfahren angefertigt und fertig gesintert angeliefert. Die GTS-Proben weichen jedoch mit durchschnittlich 17 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deutlich vom bestellten Stabilisatorgehalt ab.

Tab. 3.1-1: Übersicht über die verschiedenen Rohmaterialien, wie sie von den Herstellern ausgeliefert wurden.

Hersteller	Herstellerbezeichnung	Probenbezeichnung	Probenform	Nomineller Stabilisatorgehalt
MTICorp	YSZ	SC	Einkristallschnittlagen in (100), (110) und (111)	8 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Friatec AG	FZY	FZY	Gesinterte Tiegel	5 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Metoxit AG	FSZ	M10Y	Gesinterte Tiegel	10 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
GTSKeramik	20Y-FSZ	GTS	Gesinterte Tiegel / gesinterte Scheibchen	12 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Vita	3-TZP	3Y-TZP	Weißlinge	3 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Melox	Melox 8Y	Melox8Y	Nanopulver o. Binder	8 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Tosoh	TZ-8YSB	T8Y	ready-to-press	8 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Saint Gobain	GY3Z-N60D	SG3Y	ready-to-press	3 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Saint Gobain	CMgZ02B	SG10Mg	ready-to-press	10 mol% MgO
IBUtec	Zircox C-3YG	IBU3Y	ready-to-press	3 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
IBUtec	Zircox C-10MG	IBU10Mg	ready-to-press	10 mol% MgO
UMC	95ZC-300	UCM <sub>300</sub>	Scharfkantiges, heterogenes Pulver (grob) o. Binder	8 mol% CaO
UMC	95ZC-200	UCM <sub>200</sub>	Scharfkantiges, heterogenes Pulver (grob) o. Binder	8 mol% CaO
UMC	95ZC-100	UCM <sub>100</sub>	Scharfkantiges, heterogenes Pulver (grob) o. Binder	8 mol% CaO

## 3.2 ZrO<sub>2</sub>-Probensynthese

Die in Pulverform vorliegenden Probenmaterialien wurden mittels einer hydraulischen Hochdruckpresse vom Typ Hymag HDP 1000 (Hymag, Betzdorf (Sieg), Deutschland) und einer Druckkammer (Hymag, Betzdorf (Sieg), Deutschland) bei einer maximalen Last von 35 kp/cm<sup>2</sup> in einem Ölbad isostatisch verpresst. Bei einem Stempeldurchmesser von 50 mm entspricht dies einem maximalen Kammerinnendruck von ~5000 bar. Um ein Eindringen des Druckmediums zu verhindern wurden die Kautschukpressmatritzen in mehrere Lagen Latexschutzhüllen eingepackt.

### 3.2.1 Tiegelproben

Nach dem Ausformen wurden die zylindrischen Presslinge über einen Vorbrand bei ca. 850°C entbindert. Diese Temperatur liegt bei allen Proben noch deutlich vor dem Sinterbeginn, gewährleistet aber bereits eine gute Verarbeitungsfestigkeit des Grünlings bei gleichzeitigem, vollständigem Ausbrennen der organischen Binderanteile. In einem nächsten Bearbeitungsschritt wurden die Grünkörper auf einer Drehbank ideal zylindrisch gedreht und anschließend halbiert. Die beiden Hälften werden wiederum in der Drehbank mit Hilfe eines 14 mm HM-Schaftfräasers bei sehr langsamen Drehzahlen und langsamen Vorschubgeschwindigkeiten zu Tiegeln mit einer Wandstärke von ca. 2-3 mm verarbeitet. Die Bearbeitungsschritte auf der Drehbank wurden von geschultem Personal in der institutseigenen Werkstatt unter der Verwendung von entsprechender Schutzausrüstung (Atenschutz/Staubabsaugung/Gesichtsschutz) durchgeführt.

Die gefertigten Tiegelrohlinge wurden anschließend gesäubert und bei 1530°C bzw. 1650°C für 2 h bzw. 4 h in Öfen vom Typ ZYrcomat (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Deutschland) bzw. BLF 1700 (Carbolite, Hope, Hope Valley, UK) dichtgesintert. Das Sintern bei 1650°C und 4 h Haltezeit diente zur Erhöhung der Korngröße der einzelnen Materialien, da auch der Einfluss der Korngröße auf den Korrosionsprozess untersucht werden muss.

### 3.2.2 Benetzungsproben

Die für die Benetzungsexperimente benötigten ZrO<sub>2</sub>-Scheibchen wurden auf folgende Weise hergestellt. Die isostatisch verdichteten Grünkörper wurden nach dem Entbindern in dünne Scheibchen ( $\varnothing$  ca. 12 mm, H ca. 1,5-2 mm) gesägt und anschließend mit Hilfe von 40, 15, 3,5  $\mu$ m SiC-Suspensionen geläppt. Die planen Scheiben wurden anschließend für 2 h bei 1530°C bzw. für 4 h bei 1650°C dichtgesintert. Die SG10Mg bzw. IBU10Mg-Proben mussten nach dem Sinterschritt bei 1650°C mit 5 K/min auf 1000°C abgekühlt werden, um ein Zerspringen der Scheibchen zu vermeiden.

Die daran anschließende Feinpolitur am fertig gesinterten Material erfolgt mithilfe von Mikrodiamant-Suspensionen in abnehmender Korngröße von 6  $\mu$ m über 3  $\mu$ m bis hin zu 1  $\mu$ m. Diese Schritte sind wichtig um evtl. vorhandene Oberflächenrauigkeiten/-strukturen zu entfernen und damit den Effekt der Oberflächenbeschaffenheit auf das Benetzungsverhalten für alle Proben zu minimieren und eine vergleichbare Ausgangssituation zu schaffen. Ein Teil der Scheibchen wurde für die Gefügeanalysen im Rasterelektronenmikroskop herangezogen und zur Hervorhebung der Korngrenzen durch thermisches Ätzen bei 1400°C nachbehandelt.

## 3.3 Probencharakterisierung

Eine ausführliche Materialcharakterisierung wurde an allen, den fertig gesintert zugekauften sowie den selbst bei 1530°C und 1650°C hergestellten Proben, durchgeführt.

### 3.3.1 Dichte und Porosität

Die Dichte sowie die geschlossene Porosität der Proben wurden, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, mit Hilfe der Archimedes-Auftriebswägungs-Methode bestimmt. Die Ergebnisse der Dichte- bzw. Porositätsmessungen der gesinterten Proben sind in Tab. 3.3-1 aufgeführt.

### 3 ZrO<sub>2</sub>-Keramiken

Tab. 3.3-1: Dichten und Porositäten der gesinterten Proben bestimmt über die Archimedes-Auftriebswägungs-Methode.

Probe	$\rho_R$ in [g/cm <sup>3</sup> ]	$\rho_s$ in [g/cm <sup>3</sup> ]	$\rho_{th}$ in [g/cm <sup>3</sup> ]	$P_{off}$ in [%]	$P_{ges}$ in [%]
SC	n.b.	n.b.	5,86	n.b.	n.b.
GTS	5,12	5,12	5,93	0,23	~13
M10Y	5,95	5,95	5,96	<0,1	~0,15
Melox8Y	n.b.	n.b.	5,97	n.b.	n.b.
T8Y	5,95	5,95	5,97	<0,1	~0,4
FZY	5,83	5,83	6,0	<0,1	~2,85*
IBU3Y	5,71	5,71	6,08	<0,1	~4,7*
IBU3Y <sub>1650°C/4h</sub>	5,51	5,51	6,08	<0,1	~9*
3Y-TZP	6,02	6,02	6,08	<0,1	~0,9*
SG3Y	6,02	6,02	6,08	<0,1	~0,8*
SG3Y <sub>1650°C/4h</sub>	n.b.	n.b.	6,08	<0,1	n.b.
SG10Mg	5,65	5,65	5,81	<0,1	~2,8
SG10Mg <sub>1650°C/4h</sub>	n.b.	n.b.	5,81	<0,1	n.b.
IBU10Mg	5,71	5,71	5,81	<0,1	~1,8
IBU10Mg <sub>1650°C/4h</sub>	n.b.	n.b.	5,81	<0,1	n.b.
UCM <sub>100-300</sub>	4,58	5,46	~5,76	~15	~20**

\*) Werte tendenziell zu hoch, da der vom Hersteller beigesetzte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Anteil nicht berücksichtigt werden konnte

\*\*) Wert ist sehr unsicher, da das Material sehr heterogen zusammengesetzt ist und der Anteil von m-ZrO<sub>2</sub> unklar ist.

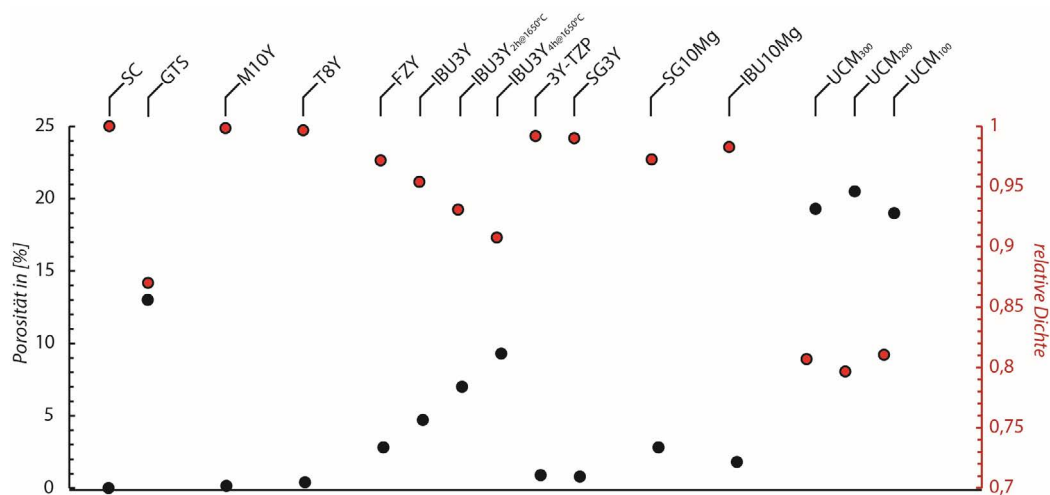


Abb. 3.3-1: Gemessene Gesamtporosität und errechnete rel. Dichten der in dieser Arbeit verwendeten fertig gesinterten, angekauften und isostatisch gepressten und gesinterten Proben.

Da in den meisten Proben keine offene Porosität  $P_{off}$  nachgewiesen werden konnte, ist  $P_{ges} \approx P_{geschl.}$ . Die errechneten Werte für  $\rho_{roh}$  und  $P_{ges}$  sind in Abb. 3.3-1 grafisch dargestellt. Die UCM-Proben weisen eine hohe offene Porosität auf. Dabei entspricht  $P_{off} \approx 0,75 P_{ges}$ . Dies liegt an der schlechten Vorverdichtung, welche auf die schlechte Kornrundung (siehe Kapitel 3.3.2) und den fehlenden Binderanteil zurückzuführen ist. Die einzige Probe, die noch einen messbaren  $P_{off}$ -Anteil von ca. 0,2% aufweist, ist die GTS-Probe. Aufgrund des sehr hohen offenen Porositätsanteils ist bei Korrosionsexperimenten mit dem GTS-Material von einer sehr schnellen Infiltration der angreifenden korrosiven Medien auszugehen.



### 3.3.1.1 Sinterschrumpfung

Die Sinterschrumpfung wurde mit Hilfe eines Messschiebers bestimmt. Abb. 3.3-2 zeigt die Sinterschrumpfung aufgetragen gegen die Gesamtporosität. Dabei ist auffällig, dass wiederum diejenigen Proben (UCM) kaum einer Sinterschrumpfung unterliegen, die aufgrund der schlechten Kornrundung und des fehlenden Binderanteils bereits schlecht vorverdichtet wurden. Die vor dem Sintervorgang vorhandene Porosität konnte somit durch den Sinterprozess nicht maßgeblich verringert werden.

Aus dem Sinterschrumpfungsverhalten und Dichte-/Porositätsbestimmungen lässt sich ableiten, dass sich die Materialien T8Y, SG3Y, IBU3Y, SG10Mg und IBU10Mg aufgrund der geringen Porenanteile gut für die anstehenden Tiegelversuche eignen, wohingegen die Materialien GTS und insbesondere UCM<sub>100-300</sub> einer längeren Experimentdauer durch erhöhte Schmelzinfiltration nicht standhalten.

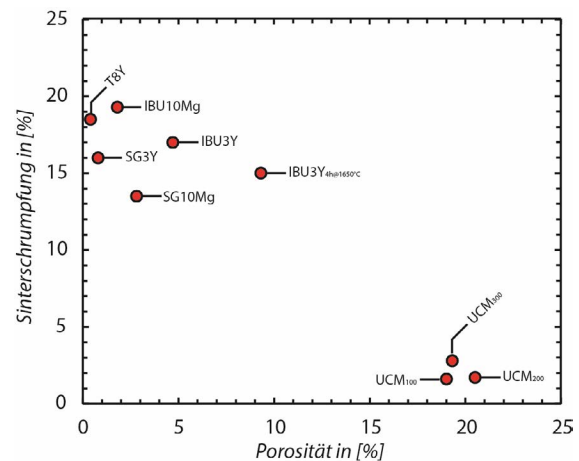


Abb. 3.3-2: Gemessene Sinterschrumpfung in Abhängigkeit von der Porosität der verpressten und gesinterten Pulverproben.

### 3.3.2 Korngefüge

Die Gefügeaufnahmen wurden, mit Ausnahme der Proben GTS-, FZY-, M10Y- und der einkristallinen SC-Proben, anhand der bei 1530°C bzw. 1650°C gesinterten und nachträglich bei 1400°C thermisch geätzten ZrO<sub>2</sub>-Scheibchen (Benetzungsproben) mittels REM im SE-Modus (Sekundärelektronen) durchgeführt. Die folgenden SE-Aufnahmen dienen zur Dokumentation der Ausgangsgefüge der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Proben. Die Korngrößenabschätzung erfolgte über eine Bildanalyse mittels TSVIEW. Hierzu wurde der mittlere Korndurchmesser aus zufällig ausgewählten Körnern abgeschätzt. Die abgeschätzten Korngrößen dienen als interner Vergleichswert zwischen den einzelnen Materialien und sind nicht als Absolutwerte zu verstehen, da eine exakte Korngrößenbestimmung auf diese Weise nicht möglich ist. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tab. 3.3-2 aufgeführt.

Tab. 3.3-2: Korngrößenabschätzung anhand der SE-Aufnahmen (Abb. 3.3-3 bis Abb. 3.3-10).

Probe	mittlere Korngröße in [ $\mu\text{m}$ ]	
	nach 2 h bei 1530°C	nach 4 h bei 1650°C
SC	---	---
GTS	10	20
T8Y	5	10
M10Y	n.b.	n.b.
FZY	n.b.	n.b.
IBU3Y	~1	~4 <sup>(binär)</sup>
SG3Y	~1	~5 <sup>(binär)</sup>
3Y-TZP	<1	n.b.
IBU10Mg	n.b.	25 <sup>(binär)</sup>
SG10Mg	n.b.	35 <sup>(binär)</sup>
UCM <sub>100</sub>	n.b.	n.b.
UCM <sub>200</sub>	n.b.	n.b.
UCM <sub>300</sub>	n.b.	n.b.

#### 3.3.2.1 YSZ

Die folgenden Abb. 3.3-3 bis Abb. 3.3-10 zeigen die SE-Aufnahmen der bei 1530°C für 2 h bzw. der bei 1650°C für 4 h gesinterten und nachträglich thermisch bei 1400°C geätzten YSZ-Proben T8Y, IBU3Y, SG3Y sowie die SE-Aufnahmen der als fertig gesinterte Keramiken bezogene GTS-, M10Y-, FZY- und SC-Proben.

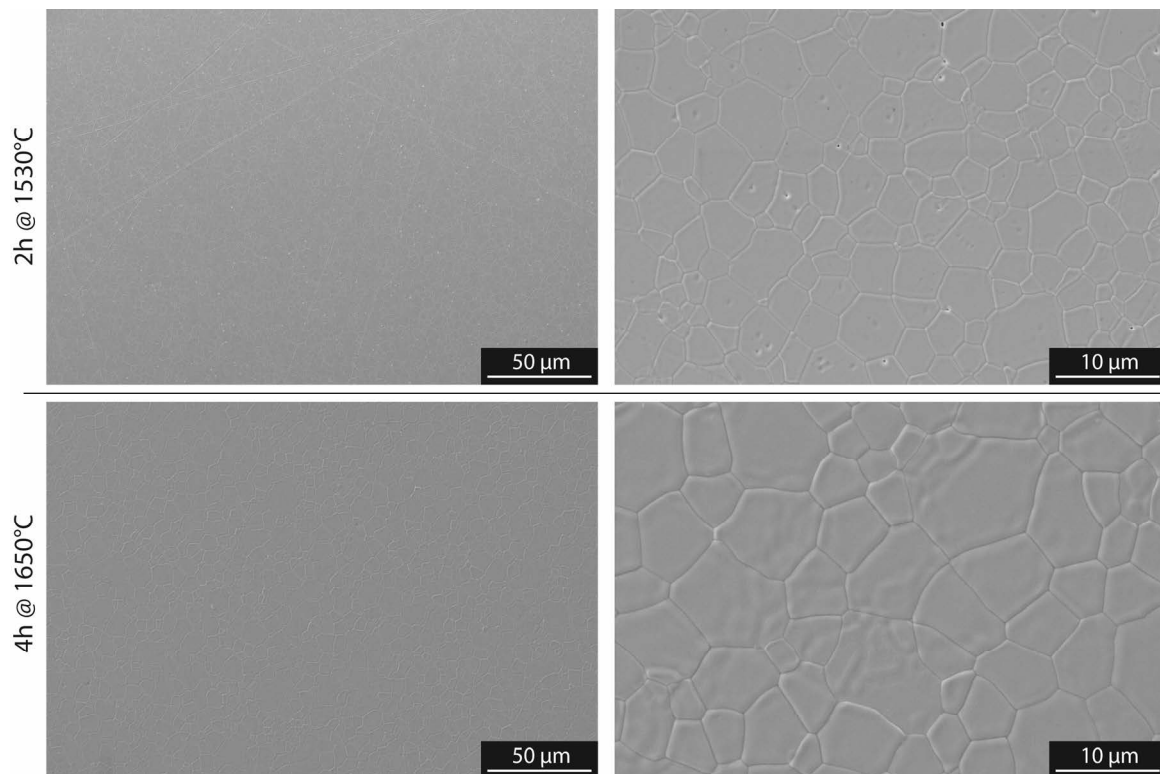


Abb. 3.3-3: SE-Aufnahmen der Korngefüge der Proben T8Y 2 h@1530°C und T8Y 4 h@1650°C bei einem Arbeitsabstand von 8 mm und einer Beschleunigungsspannung von 8 kV (LEO® VP 1450, Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland).

Eine Besonderheit nach dem Sinterschritt bei 1650°C zeigen die Materialien SG3Y und IBU3Y. Beide zeigen eine quasi-binäre Kornverteilung (Abb. 3.3-4 & Abb. 3.3-5). Die in der Tab. 3.3-2

aufgeführten Korngrößen beziehen sich in diesem Fall auf die Korndurchmesser der groben Fraktion.

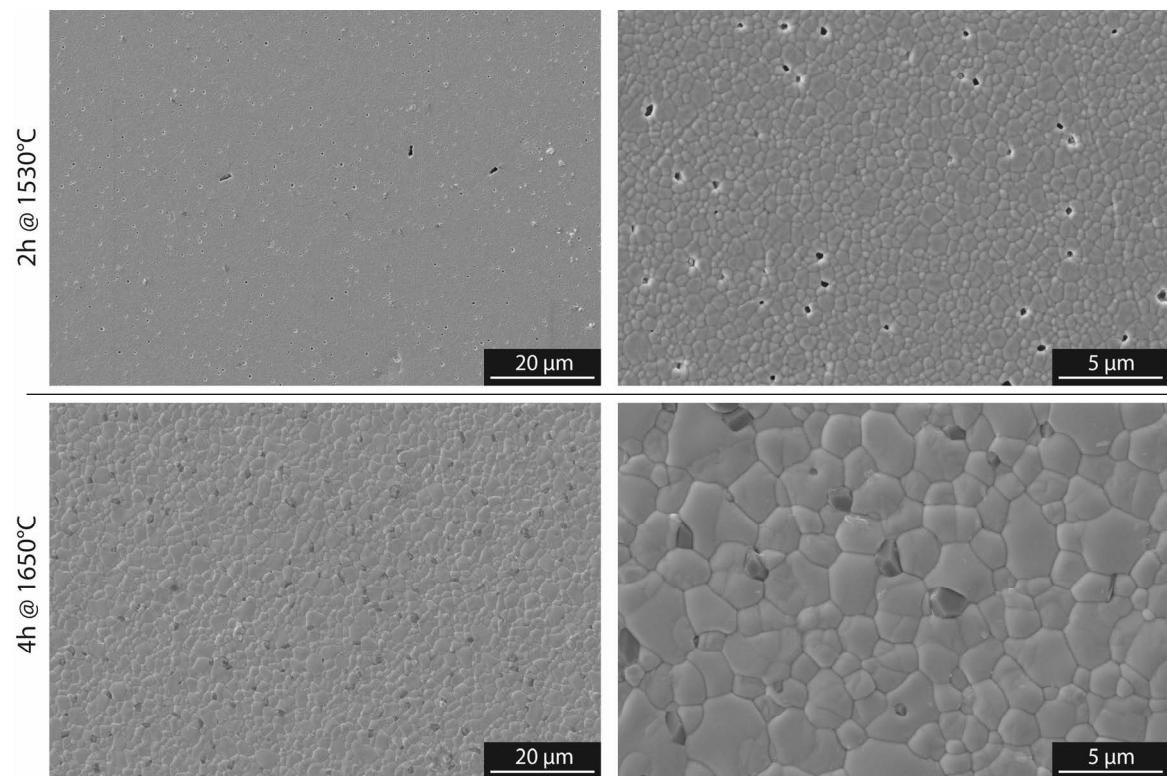


Abb. 3.3-4: SE-Aufnahmen der Korngefüge der Proben IBU3Y 2 h@1530°C und IBU3Y 4 h@1650°C bei einem Arbeitsabstand von 8 mm und einer Beschleunigungsspannung von 8 kV (LEO® VP 1450, Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland).

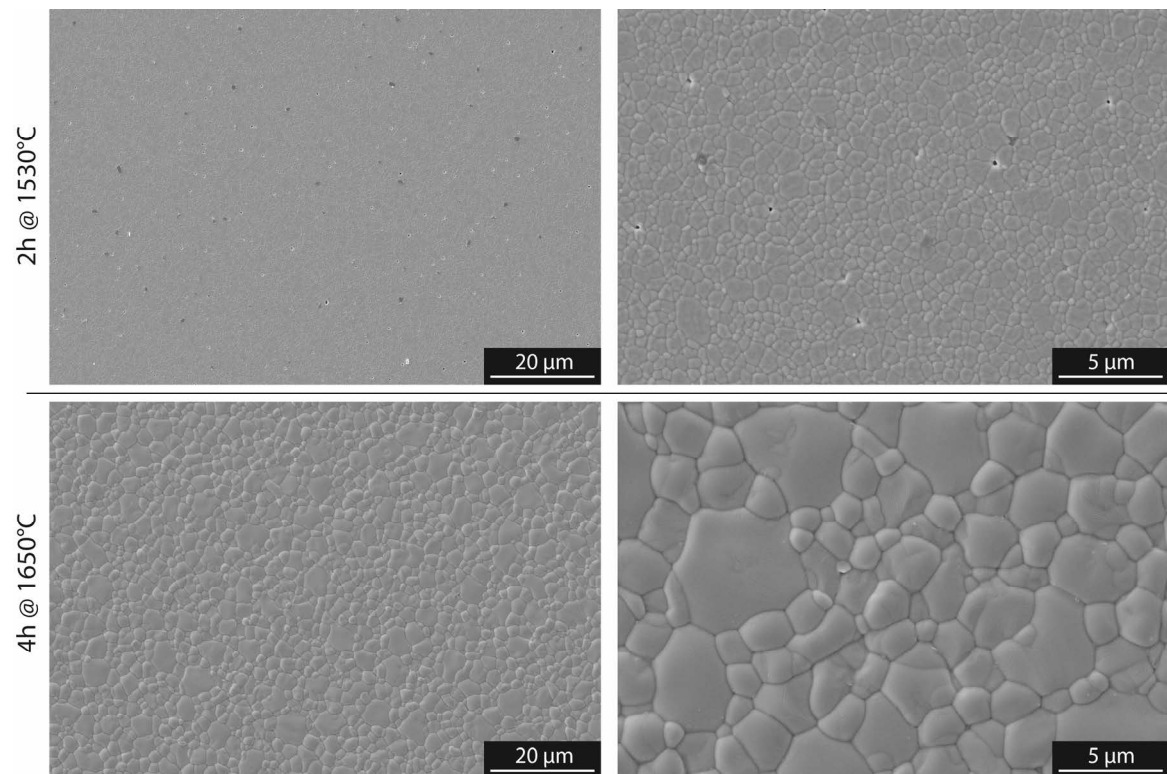


Abb. 3.3-5: SE-Aufnahmen der Korngefüge der Proben SG3Y 2 h@1530°C und SG3Y 4 h@1650°C bei einem Arbeitsabstand von 8 mm und einer Beschleunigungsspannung von 8 kV (LEO® VP 1450, Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland).

Die Gefügebilder der Proben FZY, M10Y und SC wurden ohne thermische Vorbehandlung aufgenommen, da aus Mangel an Probenmaterial keine gesonderten Proben zu Gefügecharakterisierungszwecken verwendet werden konnten. Die bereits vorhandenen Proben waren präparationsbedingt bereits in Epoxidharz eingebettet, wodurch ein nachträgliches thermisches Ätzen nicht mehr möglich war (Abb. 3.3-6). Beim GTS-Material wurden die Proben, wie vom Hersteller angeliefert, poliert, thermisch geätzt und analysiert und in einem nachträglichen Sinterschritt erneut für 4 h bei 1650°C nachgesintert (Abb. 3.3-7).

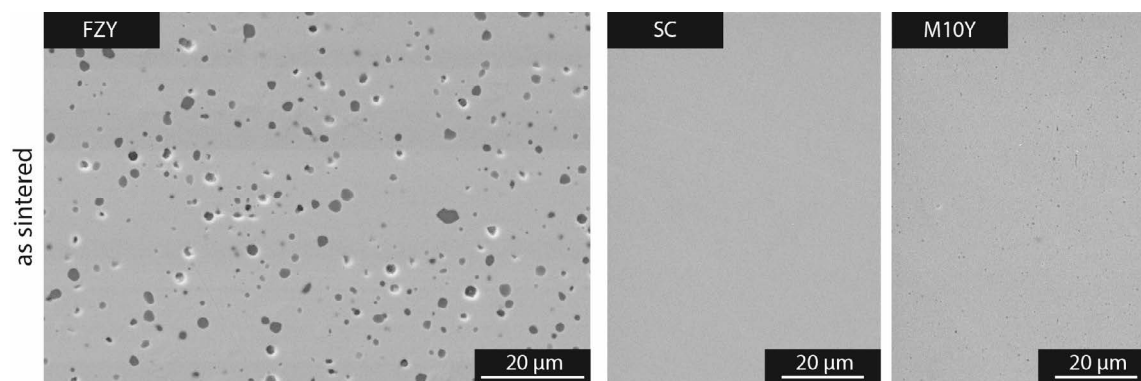


Abb. 3.3-6: SE-Aufnahmen der Korngefüge der Proben FZY, SC und M10Y bei einem Arbeitsabstand von 8 mm und einer Beschleunigungsspannung von 8 kV (LEO® VP 1450, Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland).

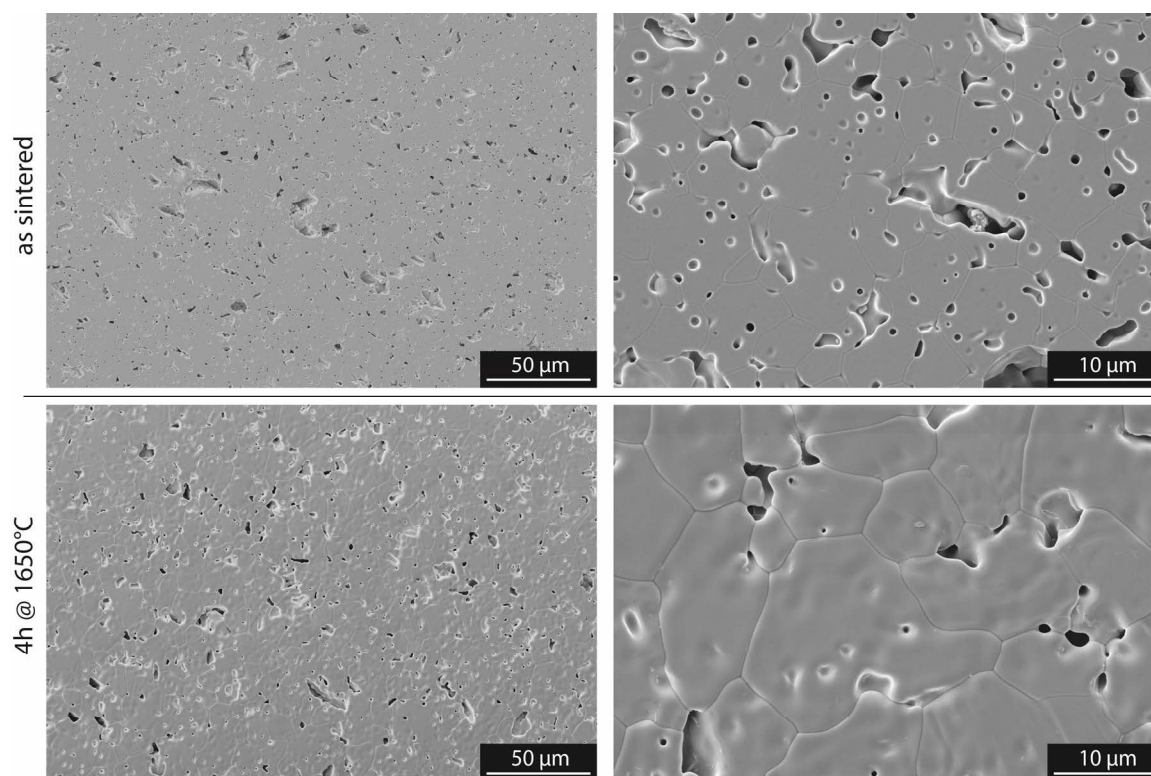


Abb. 3.3-7: SE-Aufnahmen der Korngefüge der Proben GTS 2 h@1530°C und GTS 4 h@1650°C bei einem Arbeitsabstand von 8 mm und einer Beschleunigungsspannung von 8 kV (LEO® VP 1450, Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland).

Die zusätzliche Sinterung bei 1650°C für 4 h hat bei allen untersuchten YSZ-Proben zu einer mikroskopisch sichtbaren Kornvergrößerung geführt, welche ein entscheidender Faktor für die Korrosionseigenschaften der Materialien ist. Durch die Materialvergrößerung ist es zur Reduzierung der im Allgemeinen als sehr korrosionsanfällig geltenden Korngrenzphase bzw.

der Korngrenzphasenkonzentration gekommen, über deren Auflösung die silikatischen Schmelzen das Material angreifen<sup>[41]</sup>.

Des Weiteren bestätigen die gezeigten Gefügaufnahmen die Ergebnisse der Porositätsbestimmungen (Kapitel 3.3.1). So ist bei den YSZ-Proben der niedrigste optisch sichtbare Porenanteil erwartungsgemäß bei der einkristallinen SC-Probe zu finden, gefolgt von der T8Y-Probe, der M10Y-, der SG3Y-, der FZY-, der IBU3Y- und schließlich der GTS-Probe. Der gemessene Dichteverlust mit zunehmendem Sintergrad bei der IBU3Y-Probenreihe (siehe Abb. 3.3-1) konnte nicht anhand der Gefügebilder nachvollzogen werden, zumal die Erhöhung der Sintertemperatur und der Haltezeit eher zu einer optischen Verdichtung des Materials geführt hat. In den SE-Aufnahmen des FZY-Materials sind dunklere Fremdkörner zu erkennen. Über EDS-Messungen konnte gezeigt werden, dass es sich dabei um Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Körner handelt<sup>[42]</sup>. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird von einigen Herstellern den ZrO<sub>2</sub>-Pulvern in geringen Mengen zugegeben, um ein übermäßiges Kornwachstum zu verhindern. Dadurch dass Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nur sehr schlecht im ZrO<sub>2</sub>-Gitter löslich ist, behindert es, wenn es fein verteilt im Material vorliegt, das Wachstum von angrenzenden ZrO<sub>2</sub>-Körnern. Dieser Effekt ist in der Literatur als „grain boundary pinning“ bekannt.

Auch in den Proben SG3Y und IBU3Y konnten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Körner mikroskopisch nachgewiesen werden. Hier liegen die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Körner allerdings als große, z.T. heterogen verteilte Körner vor. Somit scheint es sich hierbei eher um Verunreinigungen als um beabsichtigt zugesetzten Sinteradditive zu handeln. Die SE-Bilder des SG3Y- und der IBU3Y-Materials zeigen keine für PSZ-Materialien charakteristischen Fischgräten-Struktur (engl. fish bone structure), welche auf eine Entmischungsreaktion zwischen tetragonaler und kubischer Phase zurückzuführen ist. Dies ist auf das geringe Auflösungsvermögen des verwendeten Rasterelektronenmikroskops zurückzuführen. Dass sowohl t-ZrO<sub>2</sub> als auch c-ZrO<sub>2</sub> in beiden Materialien vorliegt, belegen die in Kapitel 3.3.4 folgenden XRD-Analysen beider Materialien.

### 3.3.2.2 MSZ

Die folgenden Abb. 3.3-8 und Abb. 3.3-9 zeigen die SE-Aufnahmen der bei 1530°C für 2 h gesinterten und nachträglich thermisch bei 1400°C geätzten bzw. der bei 1650°C für 4 h gesinterten MSZ-Materialien IBU10Mg und SG10Mg.

Beide Materialien zeigen nach dem thermischen Ätzen bei 1400°C eine sehr heterogene Oberfläche, die zudem stark rissdurchsetzt ist. Es sind größere Konglomerate bestehend aus kleineren (~1 µm) Einzelkörnern zu erahnen. Eine genauere Bestimmung der mittleren Korngröße war anhand dieser Proben nicht möglich. Die unebene, rissdurchsetzte Probenoberfläche ist auf das nachträgliche thermische Behandeln bei ~1400°C zurückzuführen. Bei ~1400°C besteht ein Eutektoid im ZrO<sub>2</sub>-MgO-Phasendiagramm<sup>[58, 60, 126]</sup> demzufolge es zu einer Entmischung kommt.

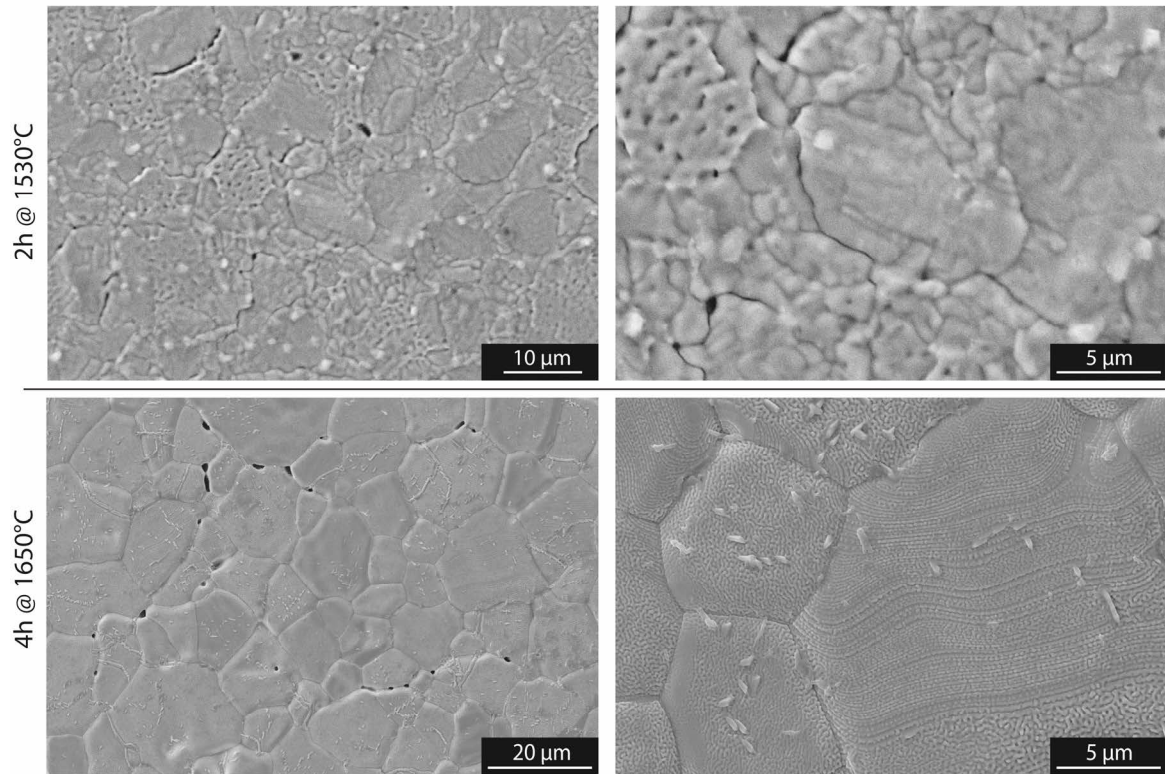


Abb. 3.3-8: SE-Aufnahmen der Korngefüge der Proben IBU10Mg 2 h@1530°C, bei WD 6 mm und einer Beschleunigungsspannung von 15 kV (TM3030Plus, Hitachi, Ltd., Tokyo, Japan) und IBU10Mg 4 h@1650°C, bei WD von 8 mm und einer Beschleunigungsspannung von 8 kV (LEO® VP 1450, Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland).

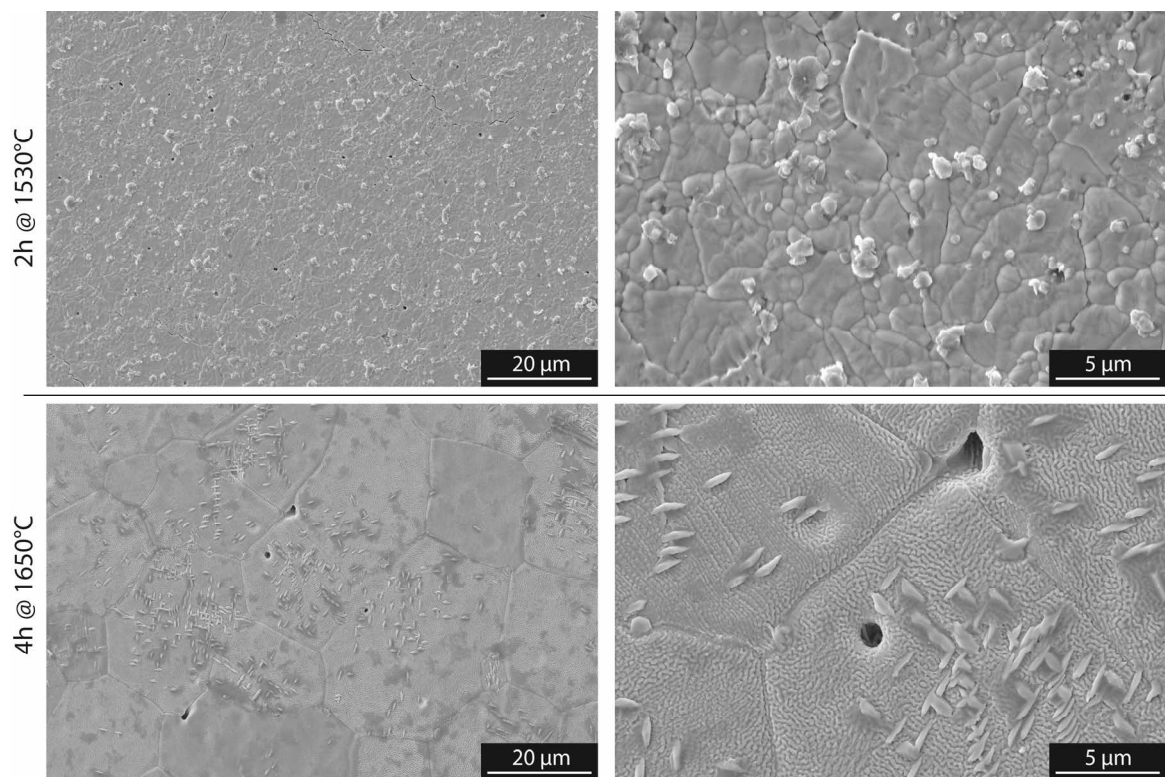
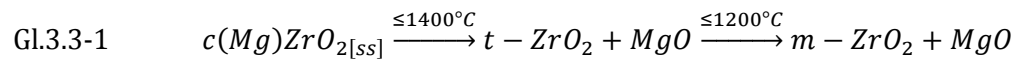


Abb. 3.3-9: SE-Aufnahmen der Korngefüge der Proben SG10Mg 2 h@1530°C und SG10Mg 4 h@1650°C bei einem Arbeitsabstand von 8 mm und einer Beschleunigungsspannung von 8 kV (LEO® VP 1450, Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland).

Liegt die Auslagerungstemperatur wie in dieser Arbeit bei ~1400°C, ist das klassische PSZ-Material instabil. VIECHNICKI & STUBICAN<sup>[60]</sup> haben anhand von ähnlichem MSZ-Material bei thermischen Alterungsexperimenten zwischen 1000-1400°C nachgewiesen, dass es gemäß dem MgO-ZrO<sub>2</sub>-Phasendiagramm nach Gl. 3.3-1 zu einer Entmischung der kubischen Mg-ZrO<sub>2</sub>-Solid-Solution kommt.



Somit repräsentieren die gezeigten Gefügebilder nicht das nach der Sinterung bei 1530°C vorherrschende Korngefüge der MgO-stabilisierten Materialien.

Die bei 1650°C für 4 h gesinterten SG10Mg- und IBU10Mg-Proben (Abb. 3.3-8 (unten) & Abb. 3.3-9 (unten)) wurden nach dem Sinterschritt kontrolliert mit 5 K/min auf 1000°C abgekühlt, um ein Zerspringen der Proben zu vermeiden. Diese Proben zeigen deutlich erkennbare große Körner ohne Rissbildung. Die mittlere Korngröße ist deutlich gewachsen. Zusätzlich sind deutlich sichtbare spindel- oder linsenähnliche Substrukturen von über 1 µm Länge in der SG10Mg-Probe zu erkennen. Auch an den Korngrenzen scheint sich eine Phasen separiert zu haben. Nach HEUER<sup>[50]</sup> handelt es sich bei der gezeigten Struktur um eine typische „overaged structure“ mit riesenhaften Körnern und sehr großen entmischten Spindeln und entmischter Korngrenzphase, die durch eine zu langen Reifung bei hohen Temperaturen entsteht. Dabei erreichen die t-ZrO<sub>2</sub>-Spindeln eine kritische Größe, so dass sie alleine durch den Abkühlprozess auf RT spontan in die m-ZrO<sub>2</sub>-Phase umwandeln<sup>[50, 92, 127]</sup>.

Gemäß dem ZrO<sub>2</sub>-MgO-Phasendiagramm (Abb. 1.1-5) kommt es bei ca. 10 mol% MgO-Gehalt zu einer Entmischung von t-ZrO<sub>2</sub> aus der c-ZrO<sub>2</sub>-Phase. Auch von ANEZIRIS et al.<sup>[37]</sup> wurde diese Entmischung in einem identischen MgO-stabilisierten Material beobachtet. Demzufolge handelt es sich bei den z.T. über 35 µm großen Körnern um die kubische Phase und bei den sub-µm großen spindelförmigen, epitaktisch gewachsenen, fischgrätenmusterbildenden Körnern um die tetragonale Phase. Die labyrinthartige Substruktur innerhalb der kubischen Körner wird von ANEZIRIS et al.<sup>[37]</sup> auf eine korninterne Nanoporosität zurückgeführt. Allerdings handelt es sich bei den in Abb. 3.3-8 (unten) & Abb. 3.3-9 (unten) gezeigten Struktur nicht um eine intragranulare Nanoporosität. Ähnliche labyrinthartigen Strukturen sind aus eutektoiden Gefügen bekannt. Ein bekanntes Beispiel ist Perlit, bei dem es zur eutektischen Entmischung von Ferrit und Zementit kommt. In Folge des langsamen Abkühlprozesses auf 1000°C kann es zu einer eutektoiden Reaktion nach Gl. 3.3-1 gekommen sein, bei der sich die c-ZrO<sub>2</sub>-Körner in eine t-ZrO<sub>2</sub>-Phase (hellere Bereiche) und eine MgO-Phase (dunklere Bereiche) entmischen haben. Die Entmischungsstrukturen konnten allerdings aufgrund ihrer Größe von z.T. deutlich unter 1 µm mit den vorhandenen Methoden nicht getrennt voneinander analysiert werden. Nachfolgende Raman-Messungen (Kapitel 3.3.4) zeigen, dass die großen Körner nicht mehr kubischer sondern tetragonaler Struktur sind. Kristallines MgO konnte hingegen aufgrund seiner Raman-Inaktivität nicht nachgewiesen werden.

## 3.3.2.3 CSZ

Die folgende Abb. 3.3-10 zeigt die SE-Aufnahmen der bei 1530°C für 2 h gesinterten CSZ-Materialien UCM<sub>100</sub>, UCM<sub>200</sub> und UCM<sub>300</sub>.

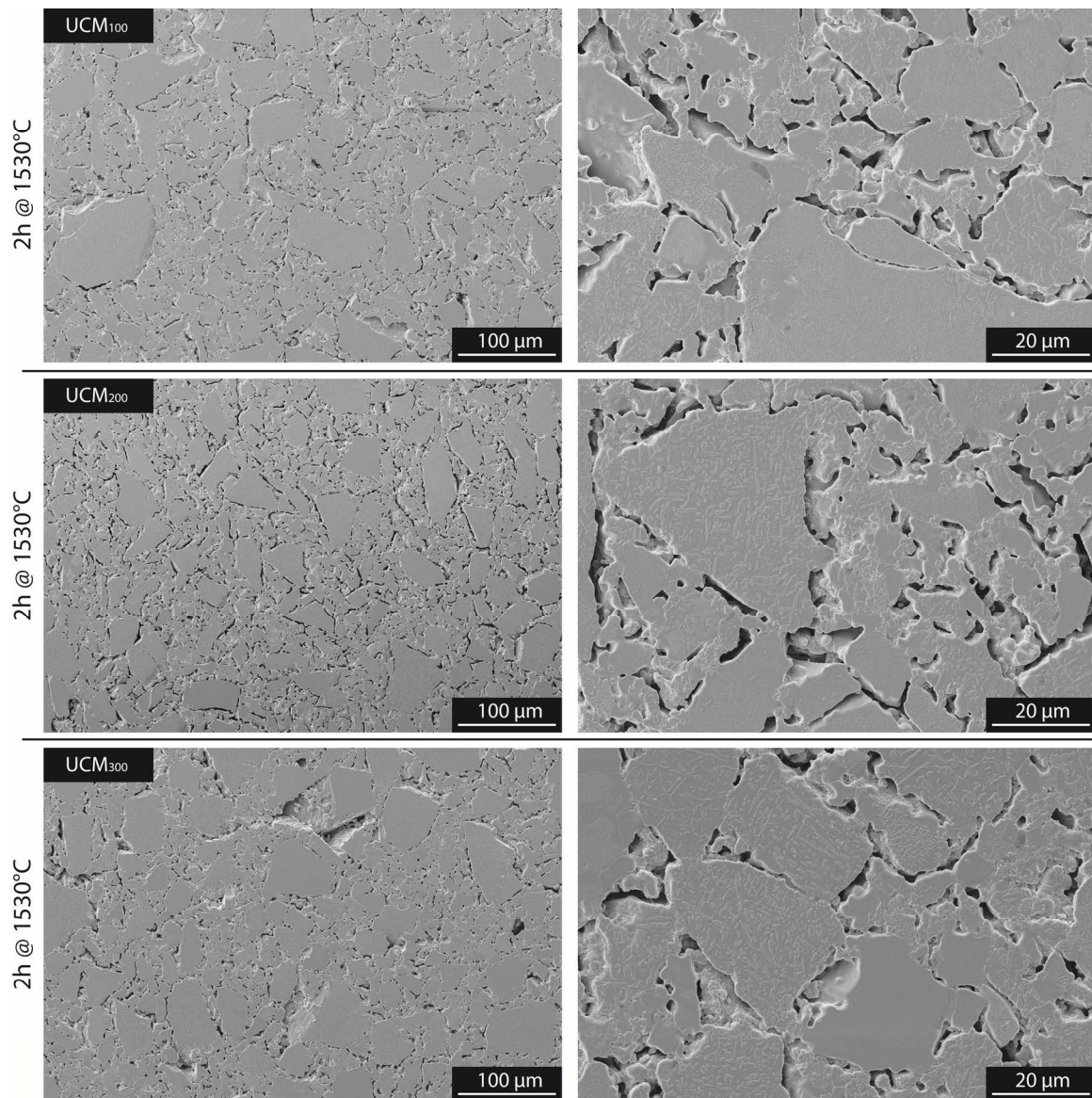


Abb. 3.3-10: SE-Aufnahmen der Korngefüge der Proben UCM<sub>100</sub> 2 h@1530°C, UCM<sub>200</sub> 2 h@1530°C und UCM<sub>300</sub> 2 h@1530°C bei einem Arbeitsabstand von 8 mm und einer Beschleunigungsspannung von 8 kV (LEO® VP 1450, Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland).

Die UCM-Proben zeigen einen sehr hohen Porositätsanteil mit größtenteils untereinander verbundenen Poren, was den hohen Anteil an offener Porosität erklärt (Tab. 3.3-1). In den meisten Körnern ist eine korninterne Inhomogenität zu erkennen (vgl. Abb. 1.1-5), die aufgrund der gegebenen Sintertemperatur und gegebenem CaO-Gehalt (ca. 8 mol%) den typische fischgrätenartigen Entmischungsstrukturen von t-ZrO<sub>2</sub> in c-ZrO<sub>2</sub>-Körnern zuzuordnen ist. Allerdings gibt es auch Körner, die diese Entmischungserscheinungen nicht zeigen. Bei diesen Körnern muss es sich deshalb um Körner anderer chemischer Zusammensetzung handeln. Da bei den XRD-Analysen (Kapitel 3.3.4) auch große Anteile an m-ZrO<sub>2</sub> nachgewiesen wurden, ist es wahrscheinlich, dass den UCM-Pulvern ebenfalls niedrig CaO-stabilisierte z.T.



m-ZrO<sub>2</sub>-Körner zugesetzt wurden. Bei manchen Herstellern von ZrO<sub>2</sub>-Pulvern ist es gängige Praxis, dass lediglich zwei Pulver unterschiedlicher Zusammensetzung in bestimmten Verhältnissen gemischt werden, um den Gesamtchemismus einer Pulvermischung einzustellen. Dies führt anschließend zu einer sehr heterogenen Verteilung des Stabilisators in einer aus der Pulvermischung gesinterten Bulkprobe.

### 3.3.3 Chemische Analysen

Die chemischen Analysen zur Ermittlung des tatsächlichen Stabilisatorgehalts bzw. der Stabilisatorverteilung und der Gehalte an den häufigsten Verunreinigungen wurden mittels unterschiedlicher Methoden durchgeführt. In Tab. 3.3-3 sind die Analysen zusammengefasst.

Tab. 3.3-3: Chemische Analysen der gesinterten ZrO<sub>2</sub>-Proben mit dem gemessenen und dem nominellen Stabilisatorgehalt in Klammern, einer Einschätzung der Stabilisatorverteilung und den häufigsten Verunreinigungen. HfO<sub>2</sub> wird dabei aufgrund der Schwierigkeiten bei der genauen Messung nicht gesondert berücksichtigt und dem ZrO<sub>2</sub>-Anteil zugerechnet.

Probe	Stabilisatorgehalt. mit $\sigma$ in [wt.%]	Stabilisator Verteilung	Verunreinigungen in [wt%] ohne HfO <sub>2</sub>
SC	21,3±0,25* (13,5)	homogen	CaO <0,01
GTS	17±0,5* <sup>§</sup> (20)	heterogen	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,3; CaO 0,25; SiO <sub>2</sub> 0,1
M10Y	14,9±0,2* (17)	homogen	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,02; CaO 0,01
Melox8Y	14,4±0,01 <sup>§</sup> (13,5)	homogen	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ~0,14
T8Y	14,3±0,3* (13,5)	homogen	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <0,01; CaO 0,01
FZY	9±0,5 <sup>#</sup> (9)	homogen	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,2 (SiO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO) ~0,3
IBU3Y	6,3±1,2* (5,5)	heterogen	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,23; CaO 0,02 (SiO <sub>2</sub> , MgO) ~0,1
IBU3Y <sub>1650°C/4h</sub>	6,1±2,0* (5,5)	heterogen	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,33; CaO 0,08 (SiO <sub>2</sub> , MgO) ~0,1
3Y-TZP	5,8±0,4* (5,5)	homogen	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,23; CaO <0,01
SG3Y	5,8±1,3* (5,5)	heterogen	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,2; CaO 0,02
SG3Y <sub>1650°C/4h</sub>	n.b.	n.b.	n.b.
SG10Mg	n.b. (3,4)	n.b.	n.b.
SG10Mg <sub>1650°C/4h</sub>	n.b. (3,4)	n.b.	n.b.
IBU10Mg	4,2±0,1* (3,5)	homogen	CaO 0,01 ; Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,03
IBU10Mg <sub>1650°C/4h</sub>	n.b.	n.b.	n.b.
UCM <sub>100-300</sub>	n.b. (3,8)	n.b.	n.b.

\*) EMPA

#) EDS

§)  $\mu$ -RFA

§) RFA

Zu Beginn wurde für jede Probe eine EDS-Übersichtsmessung durchgeführt, um alle vorhandenen Elemente für die folgenden WDS-Analysen ins Messprogramm aufzunehmen. Die mit \*) gekennzeichneten Werte wurden über EMPA anhand mehrerer statistisch verteilter Messpunkte bestimmt. Die Standardabweichung  $\sigma$  gibt dabei den Fehler der quantitativen Auswertung der WDS-Analysen an. Da das Analysevolumen bei EMP-Messungen mit wenigen  $\mu$ m sehr gering ist und bereits durch ein einziges größeres Korn abgedeckt wird, kann es bei heterogener Stabilisatorverteilung zu starken Schwankungen der Einzelmesswerte kommen. Dies ist im Speziellen bei den GTS-Proben der Fall.

Unabhängig von der ermittelten Stabilisatorverteilung zeigt sich bei Betrachtung der mittleren gemessenen Stabilisatorgehalte, dass es z.T. zu deutlichen Abweichungen gegenüber den nominellen Stabilisatorgehalten (Herstellerangaben) kommt (vgl. Abb. 3.3-11 links). Dies

zeigt, dass eine ausführliche Vorcharakterisierung der verwendeten Materialien vor den eigentlichen Korrosionsexperimenten unverzichtbar ist.

Des Weiteren ist bei einigen Materialien die Stabilisatorverteilung in den einzelnen Proben unterschiedlich. Während die Stabilisatorverteilung bei den fertiggesinterten, zugekauften Proben mit Ausnahme der GTS-Probe nur sehr leicht um den jeweiligen Mittelwert streut, verhält es sich bei den selbstgesinterten Proben aus den zugekauften Pulvern sehr unterschiedlich. Insbesondere die SG3Y und die IBU3Y-Proben zeigen eine starke Heterogenität, wohingegen das MgO in der IBU10Mg-Probe sehr homogen verteilt vorliegt. Es liegt die Vermutung nahe, dass herstellerübergreifend aber auch teilweise herstellerintern unterschiedliche Herstellungsprozesse den Pulversynthesen zugrunde liegen.

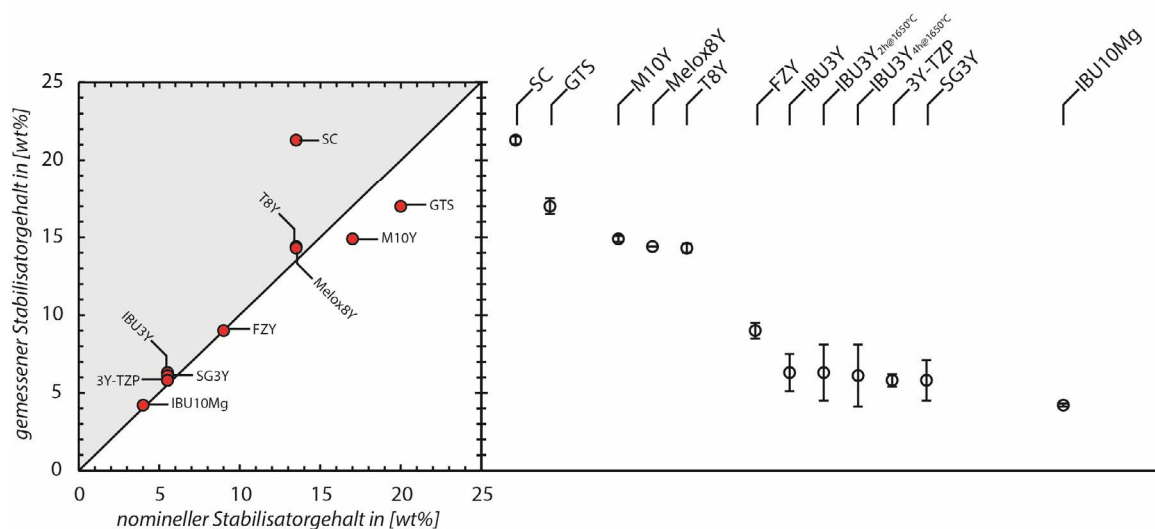


Abb. 3.3-11: Stabilisatorgehalt der analysierten Proben mit der Abweichung vom nominellen Stabilisatorgehalt (links).

### 3.3.3.1 YSZ

Aufgrund des heterogen verteilten Stabilisatorgehalts wurden die GTS-Proben zusätzlich mit Hilfe der  $\mu$ -RFA analysiert. Die mittels  $\mu$ -RFA gemessenen Werte sind mit <sup>§</sup>) markiert.

Die FZY-Probe wurde ausschließlich mittels EDS <sup>#</sup>) analysiert, wobei der Fehler aufgrund der zur Quantifizierung verwendeten  $L_{\alpha 1}$ - (Zr=2,0 keV bzw. Y=1,9 keV) und  $L_{\alpha 2}$ -Linien (Zr=2,1 keV bzw. Y=2,0 keV) gegenüber den EMP-Messungen deutlich erhöht ist. Für eine genauere Quantifizierung hätten die  $K_{\alpha 1/2}$ -Linien (Zr=15,8 keV bzw. Y=14,9 keV) herangezogen werden müssen, für deren effiziente Anregung allerdings deutlich höhere Beschleunigungsspannungen im Bereich der 2-2.7-fachen charakteristischen Ionisierungsenergie (30-45 kV) benötigt worden wären. Solch hohe Beschleunigungsspannungen sind mit dem verwendeten EDS-System allerdings nicht möglich.

Die Melox8Y-Probe wurde lediglich im pulverförmigen, nichtgesinterten Ausgangszustand im Rahmen eines Praktikums mit Hilfe von RFA bestimmt. Entsprechende RFA-Messungen sind in Tab. 3.3-3 mit <sup>§</sup>) gekennzeichnet.

SG3Y und SG10Mg weisen bei den EMP-Messungen von Korn zu Korn deutliche Schwankungen auf, die bei den  $\mu$ -RFA-Messungen aufgrund des größeren Analysevolumens und der besseren Statistik nicht auffallen. Dies lässt auf eine heterogene Verteilung des Stabilisators in den feinkörnigen Ausgangspulvern schließen. Inwiefern sich die Sinterdauer und die Sinter Temperatur auf die Stabilisatorverteilung in den Körnern auswirken, wurde in einer kleinen Versuchsreihe überprüft.

Eine IBU3Y-Probe wurde jeweils für 2 h bei 1530°C, für 2 h bei 1650°C und für 4 h bei 1650°C gesintert. Beim IBU3Y-Material zeigt sich durch die erhöhte Sinterdauer und Sinter Temperatur keine Verringerung der Streubreite in der Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verteilung (siehe Abb. 3.3-11 rechts). Im Gegenteil, die Streubreite wächst mit steigender Sinterzeit und mit fortschreitender Gefügereifung. Das Material spaltet sich in eine hoch-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-dotierte (~9 wt%) und eine niedrig-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-dotierte Fraktion (~4 wt%) auf, zeigt aber keine sichtbaren Entmischungsstrukturen innerhalb der Körner. Die Mischungslücke im ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-System erstreckt sich bis weit über 1650°C, weshalb die vorhandenen Körner immer weiter entmischen und keine Homogenisierung erreicht werden kann. Die kubische Phase wird erst bei deutlich höheren Temperaturen (<2200°C) stabil. Auch in der Literatur ist dieser Fraktionierungseffekt bekannt<sup>[69, 128]</sup>. Dabei kommt es zu einer Aufteilung in die t''- und die t-Phase (siehe hierzu Kapitel 3.3.4.1). Längere Sinterzeiten bei Temperaturen zwischen 1500 und 1650°C haben daher eine „Überreifung“ des Gefüges mit einer Phasentrennung zur Folge und eignen sich nicht, um eine homogenere Stabilisatorverteilung zu erreichen. Um eine homogene Stabilisatorverteilung im Material zu erhalten, muss der Stabilisator bereits im Grünkörper homogen verteilt vorliegen, was beim SG3Y- und IBU3Y-Material nicht gegeben ist, oder es sind Sintertemperaturen von >2200°C und schnelle Abkühlprozesse notwendig, um eine t'-Phase (siehe 8YSZ-Material) zu stabilisieren.

Die bei 1530°C bzw. 1650°C gesinterten T8Y-Proben sowie die M10Y und die 3Y-TZP-Proben zeigen lediglich eine Standardabweichung  $\sigma < 0,5$ . Deshalb kann die Stabilisatorverteilung als homogen angesehen werden kann und es ist von einer Phasenreinheit von c- bzw. t''-ZrO<sub>2</sub> bei T8Y und M10Y bzw. t-ZrO<sub>2</sub> bei 3Y-TZP auszugehen. Der phasenanalytische Nachweis erfolgt in Kapitel 3.3.4.1.

### 3.3.3.2 MSZ & (CSZ)

Bei den MSZ-Materialien wurden lediglich die IBU10Mg-Proben mittels EMP analysiert. Das Material zeigt im Bezug auf die Herstellerangabe (~10 mol%/~3,4 wt%) einen leicht erhöhten gemittelten Stabilisatorgehalt von 11,8 mol%, was ca. 4,2 wt% entspricht. Die Stabilisatorverteilung ist bei den bei 1530°C gesinterten Proben sehr homogen, weshalb auch hier von einer einheitlichen Phasenverteilung ausgegangen werden kann. Die bei 1650°C gesinterten IBU10Mg-Proben wurden nicht auf die Stabilisatorverteilung untersucht.

Die UCM-Proben (CSZ) wurden aufgrund der Nicht-Eignung für die Korrosionstests, bedingt durch die sehr hohe Porosität, chemisch nicht genauer analysiert. Aufgrund der sehr heterogenen korninternen Strukturen (siehe Kapitel 3.3.2.3) ist aber auch von einer stark heterogenen Stabilisatorverteilung auszugehen.

## 3.3.4 Strukturelle Phasenbestimmung

Die Phasenanalyse erfolgte mittels Raman-Spektroskopie und XRD/ $\mu$ -XRD<sup>2</sup>. Abb. 3.3-12 zeigt eine Übersicht der Raman- bzw.  $\mu$ -XRD<sup>2</sup>-Messungen der YSZ-, MSZ- und CSZ-Materialien.

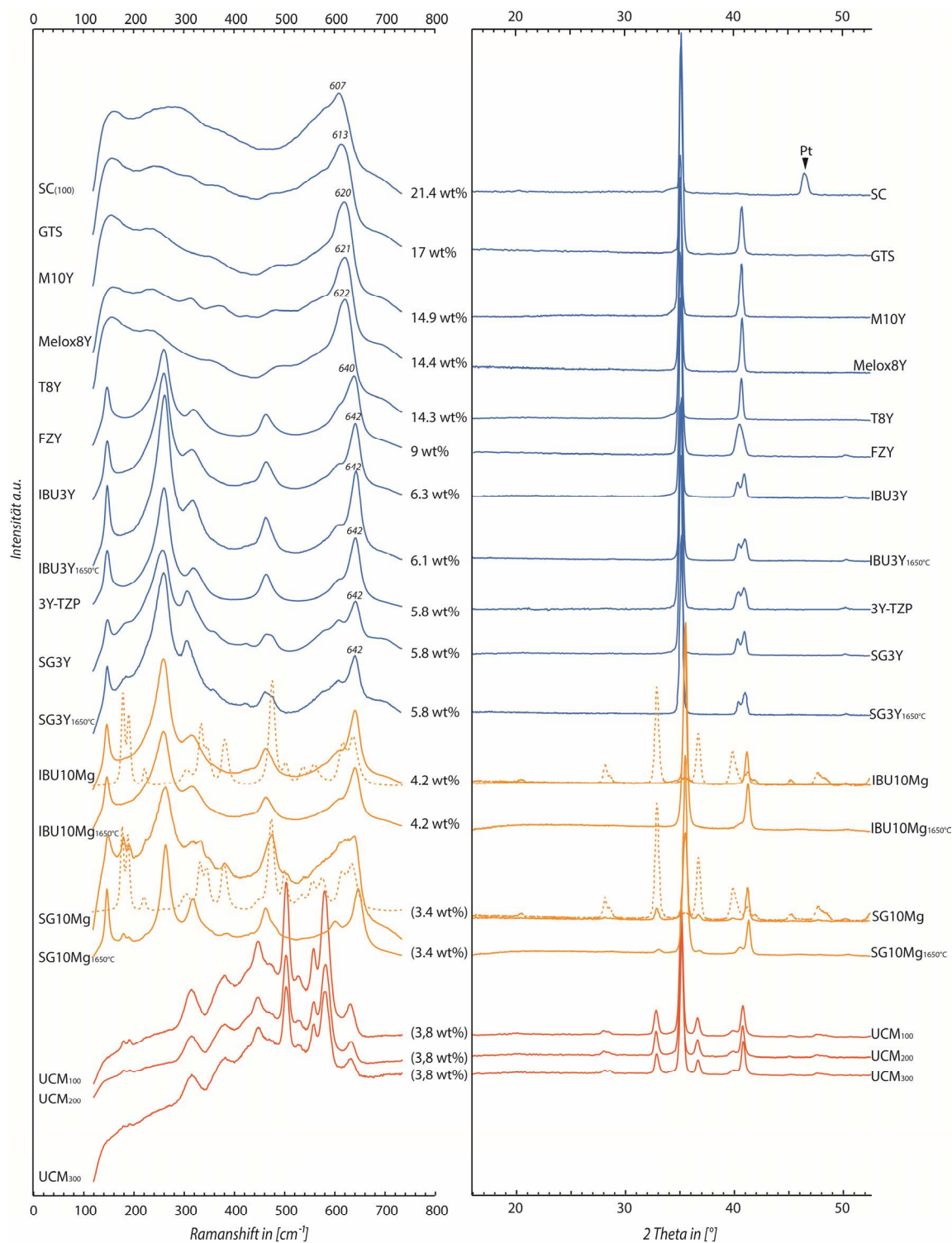


Abb. 3.3-12: Raman-Spektren und Röntgendiffraktogramme der analysierten YSZ- (blau), der MSZ- (orange) und der CSZ- Proben (rot). Angaben in Klammern sind Herstellerangaben zum Stabilisatorgehalt. Die Röntgenmessungen wurden als  $\mu$ -XRD<sup>2</sup>-Messungen am Mikrodiffraktometer durchgeführt. Die gestrichelten Spektren und Diffraktogramme zeigen die MSZ-Materialien nach dem thermischen Ätzen bei 1400°C.

Die Ergebnisse der qualitativen Phasenanalyse sind anhand der bei 1530°C bzw. 1650°C gesinterten, nicht thermisch nachgeätzten Proben durchgeführt worden. In Tab. 3.3-4 sind die qualitative Ergebnisse der Analysen aufgeführt. Eine quantitative Auswertung der XRD-Messergebnisse ist nicht zielführend, da die grundsätzlich schlechte Differenzierbarkeit der c-ZrO<sub>2</sub>- und t''-ZrO<sub>2</sub>-Phase diese anhand der XRD/μ-XRD<sup>2</sup>-Messungen unmöglich macht. Eine Phasenquantifizierung auf Basis der Raman-Spektren ist aufgrund mangelnder Quantifizierungsmodelle, die über eine rein t- und m-ZrO<sub>2</sub>-Vergesellschaftung hinausgehen, ebenfalls nicht möglich.

Die Spektren und Diffraktogramme zeigen einen dem Stabilisatorgehalt und der Sinter Temperatur entsprechenden Phasenbestand. Dabei liefert die Raman-Spektroskopie aufgrund der größeren Analysetiefe ein besseres Gesamtbild der Phasenverteilung im Bulkmaterial, wohingegen die XRD/μ-XRD<sup>2</sup>-Analysen notwendig waren um evtl. vorhandene oberflächennahe Umwandlungen in die monokline Phase aufzeigen zu können. Des Weiteren ist es mittels 2D-Detektor möglich, eine Abschätzung der Kristallitgrößen/-änderung der einzelnen Proben, besonders im Hinblick auf die längeren Sinterzeiten, zu gewährleisten.

Tab. 3.3-4: Qualitative Phasenanalyse der gesinterten ZrO<sub>2</sub>-Proben.

Probe	Phasenbestand (qualitativ)	
	XRD	Raman
SC	c-ZrO <sub>2</sub> (μ-XRD <sup>2</sup> )	c-ZrO <sub>2</sub>
GTS	c-ZrO <sub>2</sub> (μ-XRD <sup>2</sup> )	t''-ZrO <sub>2</sub>
M10Y	c-ZrO <sub>2</sub> (μ-XRD <sup>2</sup> )	t''-ZrO <sub>2</sub>
Melox8Y	c-ZrO <sub>2</sub> (XRD & μ-XRD <sup>2</sup> )	t''-ZrO <sub>2</sub>
T8Y	c-ZrO <sub>2</sub> (XRD & μ-XRD <sup>2</sup> )	t''-ZrO <sub>2</sub>
FZY	t-ZrO <sub>2</sub> (μ-XRD <sup>2</sup> )	t-ZrO <sub>2</sub> , ±t''-ZrO <sub>2</sub>
IBU3Y	t-ZrO <sub>2</sub> (μ-XRD <sup>2</sup> ) c-ZrO <sub>2</sub> (XRD)	t-ZrO <sub>2</sub> , ±t''-ZrO <sub>2</sub>
IBU3Y <sub>1650°C/4h</sub>	t-ZrO <sub>2</sub> (μ-XRD <sup>2</sup> )	t-ZrO <sub>2</sub> , ±t''-ZrO <sub>2</sub>
3Y-TZP	t-ZrO <sub>2</sub> (μ-XRD <sup>2</sup> )	t-ZrO <sub>2</sub>
SG3Y	t-ZrO <sub>2</sub> (μ-XRD <sup>2</sup> & XRD) c-ZrO <sub>2</sub> (XRD)	t-ZrO <sub>2</sub> , ±t''-ZrO <sub>2</sub> & m-ZrO <sub>2</sub>
SG3Y <sub>1650°C/4h</sub>	t-ZrO <sub>2</sub> (μ-XRD <sup>2</sup> & XRD)	t-ZrO <sub>2</sub> , ±t''-ZrO <sub>2</sub> & m-ZrO <sub>2</sub>
SG10Mg	c-ZrO <sub>2</sub> , ±t-ZrO <sub>2</sub> & m-ZrO <sub>2</sub> (μ-XRD <sup>2</sup> )	t-ZrO <sub>2</sub> , m-ZrO <sub>2</sub> ± t''(c)-ZrO <sub>2</sub>
SG10Mg <sub>1650°C/4h</sub>	c-ZrO <sub>2</sub> , t-ZrO <sub>2</sub> & m-ZrO <sub>2</sub> (μ-XRD <sup>2</sup> )	t-ZrO <sub>2</sub> & m-ZrO <sub>2</sub>
IBU10Mg	c-ZrO <sub>2</sub> , ±t-ZrO <sub>2</sub> (μ-XRD <sup>2</sup> )	t-ZrO <sub>2</sub> , ±t''(c)-ZrO <sub>2</sub>
IBU10Mg <sub>1650°C/4h</sub>	c-ZrO <sub>2</sub> , ±t-ZrO <sub>2</sub> ±m-ZrO <sub>2</sub> (μ-XRD <sup>2</sup> )	t-ZrO <sub>2</sub> , t''(c)-ZrO <sub>2</sub> , ±m-ZrO <sub>2</sub>
UCM <sub>100-300</sub>	c-ZrO <sub>2</sub> , t-ZrO <sub>2</sub> & m-ZrO <sub>2</sub> (μ-XRD <sup>2</sup> )	m-ZrO <sub>2</sub> +n.b.

### 3.3.4.1 YSZ

Die beiden Proben T8Y und Melox8Y wurden jeweils mittels klassischer XRD in Bragg-Brentano-Geometrie (Siemens D5005) und Mikrodiffraktion (Bruker D8 Mikrodiffraktometer) analysiert. Da sich die beiden Materialien aufgrund ihres Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalts nahe der Phasengrenze c-ZrO<sub>2</sub> → t-ZrO<sub>2</sub>+c-ZrO<sub>2</sub> befinden<sup>[47, 57, 59, 65-68]</sup>, ist zur genauen Phasencharakterisierung eine Untersuchung mit einer höheren Winkelauflösung von großer Wichtigkeit. Abb. 3.3-13 zeigt die Unterschiede zwischen den beiden XRD-Geräten anhand der Analysen von T8Y und Melox8Y. Trotz der höheren Winkelauflösung des Siemens D5005-Gerätes konnte keine tetragonale Phase nachgewiesen werden. Die in Abb. 3.3-13 gezeigten „Doppelreflexe“ zeigen lediglich die K<sub>α1</sub>-K<sub>α2</sub>-Aufspaltung und keine Reflexaufspaltung aufgrund einer Symmetrier-

niedrigung. Die auftretenden Reflexshifts in 2-Theta sind dabei auf geringfügige Probenhöhenversätze bzw. leichte Gerätedejustage zurückzuführen. Die Siemens D5005 XRD-Analysen führen zu der Annahme, dass es sich bei den Proben T8Y und Melox8Y ausschließlich um FSZ-Materialien handelt. Basierend auf den XRD-Analysen können alle untersuchten Proben mit >8 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als c-ZrO<sub>2</sub> angesprochen werden.

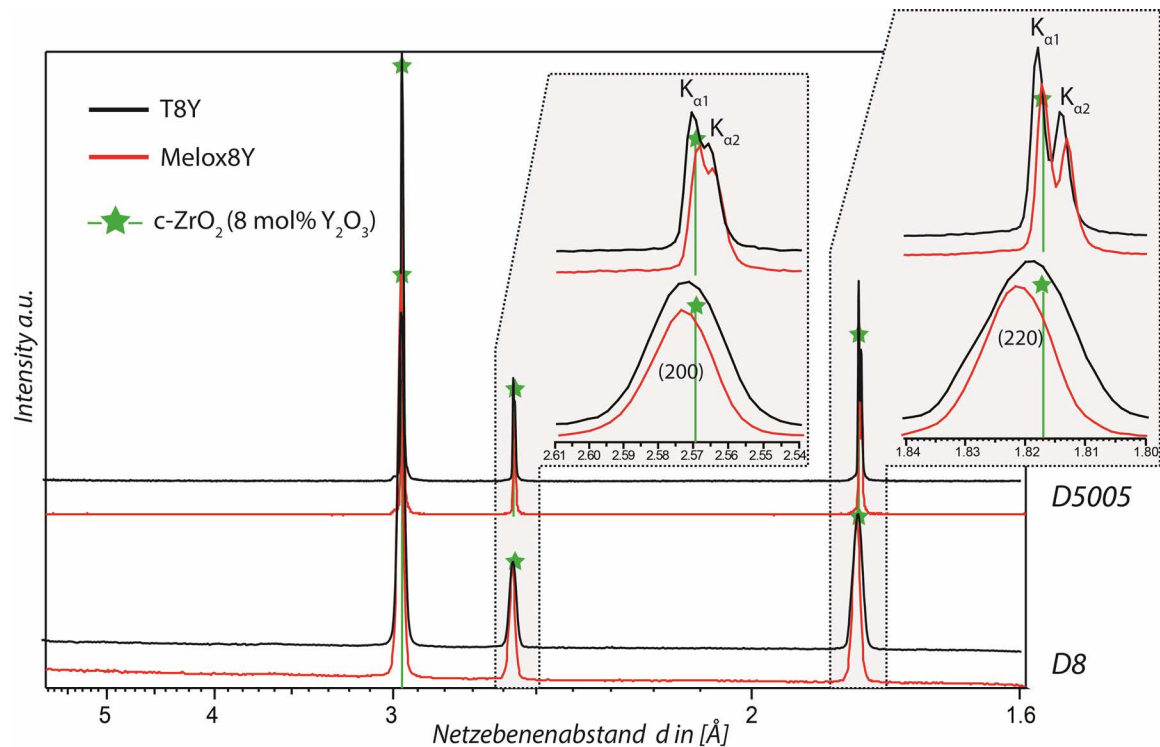


Abb. 3.3-13: Vergleich der Winkelauflösungen der Röntgendiffraktometer D5005 und D8 und der daraus resultierenden Phasenbestimmung am Beispiel T8Y und Melox8Y.

Die Phasenanalyse der <8 mol % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisierten Materialien ergab zwischen den einzelnen Methoden z.T. deutliche Unterschiede im Phasenbestand. Im 3Y-TZP-Material können mittels  $\mu$ -XRD<sup>2</sup>- bzw. klassischer XRD-Analysen lediglich tetragonale Phase nachgewiesen werden. Gleiches gilt für das FZY-Material, das allerdings aufgrund ungeeigneter Probengeometrie lediglich mittels  $\mu$ -XRD<sup>2</sup> analysiert werden konnte. Die  $\mu$ -XRD<sup>2</sup>-Analysen der SG3Y- und IBU3Y-Proben zeigen ebenfalls ausschließlich t-ZrO<sub>2</sub>. Die klassischen Bragg-Brentano-XRD-Messungen am D5005 zeigen aufgrund der höheren Winkelauflösung allerdings bei d-Werten von 2.5 Å bis 2.6 Å den (200)-Reflex einer c-ZrO<sub>2</sub>-Phase (Abb. 3.3-14). Somit konnte mittels XRD-Analysen bei den Proben SG3Y und IBU3Y der klassische Phasenbestand einer PSZ-Keramik nachgewiesen werden.

Die XRD-Messungen der bei 1650°C gesinterten YSZ-Proben zeigen gegenüber der bei 1530°C gesinterten Proben keine qualitativen Abweichungen in den Phasenbeständen (siehe Abb. 3.3-12). Deshalb kann eine weiterführende Fraktionierung der PSZ-Materialien in t'- und t-ZrO<sub>2</sub> bzw. eine Homogenisierung in eine reine c-Phase ausgeschlossen werden.

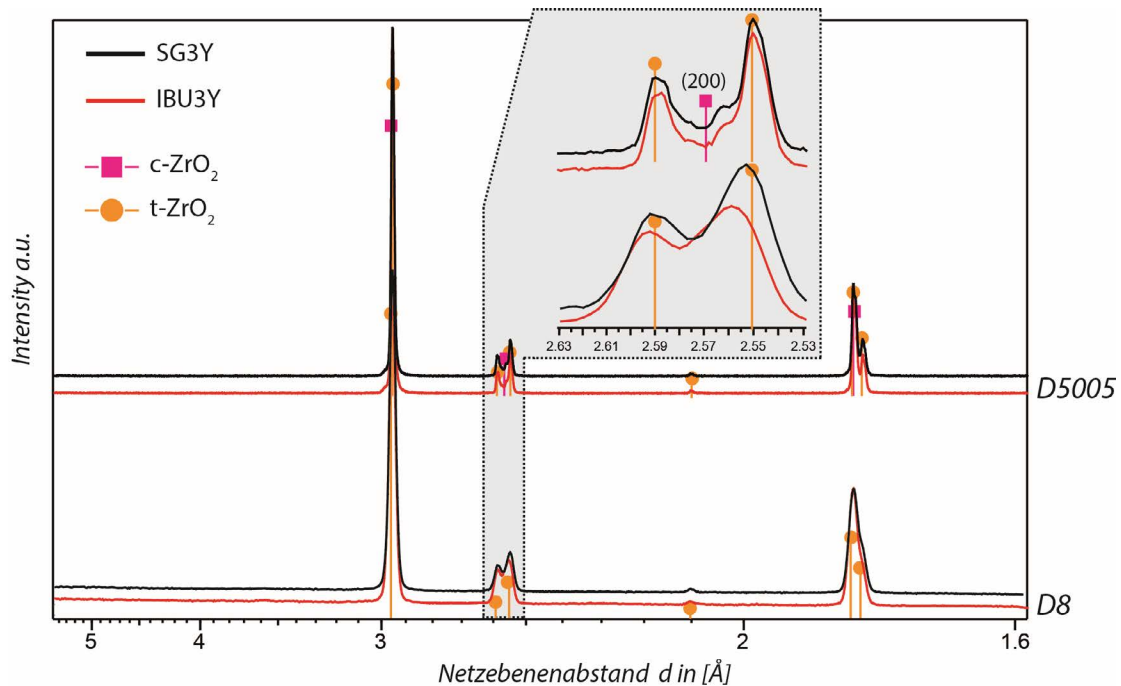


Abb. 3.3-14: Vergleich der Winkelauflösungen der Röntgendiffraktometer D5005 und D8 und der daraus resultierenden unterschiedlichen Phasenanalyse am Beispiel SG3Y und IBU3Y.

Gegenüber der XRD bietet die Raman-Spektroskopie den Vorteil, dass selbst kleinste Varianzen in den Sauerstoffpositionen im ZrO<sub>2</sub>-Gitter analysiert werden können, was entscheidend ist, um die vollstabilisierte c-ZrO<sub>2</sub>-Phase (Fm3m) mit  $c/a=1$  von der t''-Phase mit  $c/a=1$  und  $O \neq 8c$  (P4<sub>2</sub>nmc) zu unterscheiden. Nach YASHIMA et al.<sup>[86]</sup> kann dies anhand der Raman-Bande bei  $\approx 470$  cm<sup>-1</sup>, die eindeutig der tetragonalen Phase zugeordnet werden kann, festgemacht werden. Somit zeigen lediglich die SC mit einem Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt von ca. 13 mol% (21.5 wt%) eine echte kubische, vollstabilisierte Struktur. In den übrigen Materialien <11 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und >8 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist die Raman-Bande bei 470 cm<sup>-1</sup> nachweisbar. Somit handelt es sich bei den Proben GTS, M10Y, Melox8Y und T8Y nach dem Sintervorgang bei RT nach YASHIMA et al.<sup>[86]</sup> genau genommen um eine t''-Phase. Diese Unterschiede sind mittels  $\mu$ -XRD<sup>2</sup> aber auch mittels klassischer XRD in Bragg-Brentano-Geometrie nicht auflösbar (siehe Abb. 3.3-13).

Im Stabilisatorbereich der PSZ-Materialien <8 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >3 mol% ist eine Differenzierung der z.T. sehr geringen Anteile einer c- bzw. einer t''-Phase von den höheren t-ZrO<sub>2</sub>-Anteilen mittels Raman-Spektroskopie sehr schwer, da es sich bei den Raman-Spektren stets um Mischanalysen handelt und die t-ZrO<sub>2</sub>-Spektren stufenlos mit steigendem Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt in das c-ZrO<sub>2</sub>-Spektrum übergehen. Die PSZ-Materialien FZY, SG3Y und IBU3Y zeigen in den Raman-Spektren einen deutlich erhöhten Untergrund im vorderen Raman-Shift-Bereich (100-400 cm<sup>-1</sup>). Dieser ist ein Hinweis auf einen kubischen Phasenanteil, da die c bzw. t''-Phase in diesem Bereich erhöhte Intensitäten aufweist. Mittels  $\mu$ -XRD<sup>2</sup> konnte dies nicht bestätigt werden. Eine Abschätzung über die Phasenverteilung bzw. einen Nachweis der niedrigkonzentrierten c-ZrO<sub>2</sub>- bzw. t''-ZrO<sub>2</sub>-Phase ist über folgende Methode anhand von Raman-Spektren möglich. Der Vorgang der Phasenabschätzung ist exemplarisch in Abb. 3.3-15 dargestellt.

Abb. 3.3-15 zeigt die reinen Raman-Spektren der t-ZrO<sub>2</sub>-, t''-ZrO<sub>2</sub>- und c-ZrO<sub>2</sub>-Phase (in rot), die anhand des polykristallinen 3Y-TZP-Materials, der c-ZrO<sub>2</sub>-Einkristalle und der gesinterten polykristallinen Melox8Y-Probe aufgenommen wurden. Zur Ermittlung eines repräsentativen c-ZrO<sub>2</sub>-Spektrums ohne Überbewertung einzelner Orientierungen wurde der Mittelwert der (100)-, (110)- und (111)-Einzelmessungen gebildet. Alle Messungen wurden mit identischen Messparameter unter Verwendung des 532 nm-Lasers, des 50x-Objektivs und bei 50%-Laserleistung durchgeführt, um vergleichbare Intensitäten zu gewährleisten, sodass sie als Basis für die folgenden Berechnungen dienen können.

Durch anteilige Addition der Reinphasenspektren entstehen theoretische Mischspektren (a-h), wobei der c- bzw. t''-ZrO<sub>2</sub>-Anteil von a (c & t''=0) über d & e (c bzw. t''=0,3) bis hin zu g & h (c & t''=0,25 bzw. c=0,5) ansteigt.

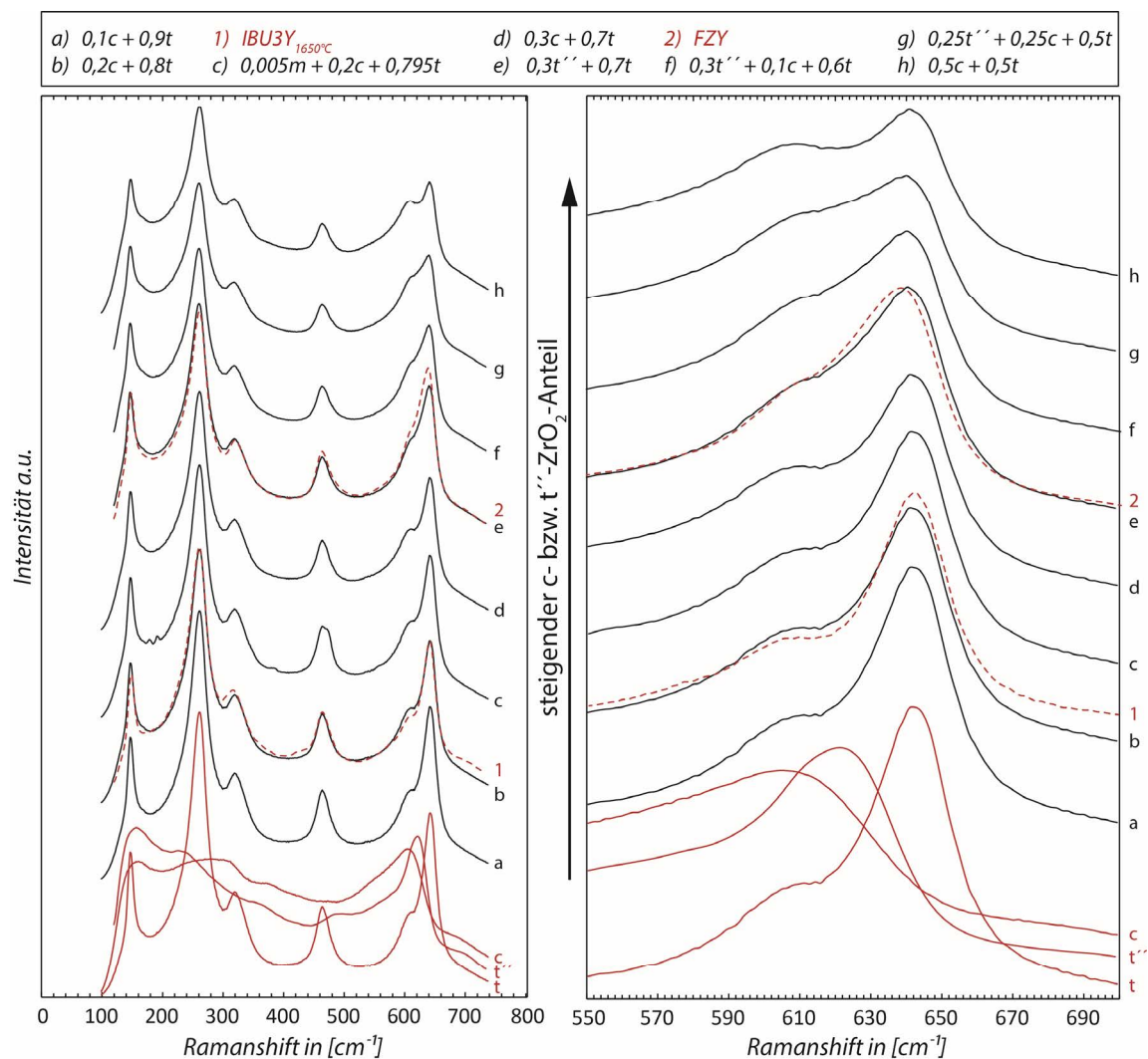


Abb. 3.3-15: Berechnete Raman-Spektren der Mischungsreihe (a-h) aus reiner t-ZrO<sub>2</sub>-, t''-ZrO<sub>2</sub>- und c-ZrO<sub>2</sub>-Phase (in rot) und entsprechender Einordnung der analysierten Proben am Beispiel des IBU3Y- (1) und des FZY- Materials (2).

Das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis der tetragonalen 148 cm<sup>-1</sup>- und 260 cm<sup>-1</sup>-Banden sinkt mit steigendem c- bzw. t''-Gehalt stetig (siehe rechte Spalte). Auch das Intensitätsverhältnis der tetragonalen 645 cm<sup>-1</sup>-Bande zur kubischen 600 cm<sup>-1</sup>-Bande sinkt stetig, wodurch die



FWHM des Bandendoublets bei  $>600\text{ cm}^{-1}$  stetig steigt (siehe rechte Spalte). Sowohl das sinkende Signal-zu-Untergrund-Verhältnis im niedrigen Raman-Shift-Bereich als auch die steigende FWHM der 600+-Bande sind somit Indikatoren für einen steigenden Anteil an einer c- bzw. t''-Phase. Anhand dieser Beobachtungen ist es möglich in PSZ-Materialien eine Abschätzung über den Anteil einer c- bzw. t''-Phase machen zu können. Exemplarisch sind in Abb. 3.3-15 die Raman-Messungen der PSZ-Materialien IBU3Y<sub>1650°C</sub> (1) und FZY (2) aufgeführt, und anhand der oben genannten Kriterien in die Mischreihe eingeordnet worden. Auf die gleiche Weise konnten in der IBU3Y-, der SG3Y- und der SG3Y<sub>1650°C</sub>-Probe ein gewisser c(t'')-Anteil nachgewiesen werden, auch wenn dieser nicht genauer quantifizierbar ist. Damit kann auch mittels Raman-Spektroskopie der charakteristische Phasenbestand eines PSZ-Materials nachgewiesen werden.

Bei dem SG3Y-Material sind mittels Raman-Spektroskopie zusätzlich leichte monokline Anteile detektierbar, die in den XRD-Aufnahmen nicht nachweisbar sind. Dies lässt darauf schließen, dass es sich beim geringen m-ZrO<sub>2</sub>-Anteil um vereinzelte Körner im Bulkmaterial handelt und nicht um einen durch den Präparationsprozess auf der Oberfläche entstandenen monoklinen Anteil. Diese phasenanalytischen Unterschiede bei nominell gleicher chemischer Bulkzusammensetzung der Materialien 3Y-TZP, IBU3Y und SG3Y lassen auf Unterschiede in der Ausgangspulvermischung und somit auf unterschiedliche Herstellungsprozesse schließen. In BASU<sup>[11]</sup> sind diese aufgeführt. Einige Hersteller, wie z.B. Tosoh stellen durch Kopräzipitation des entsprechenden Y-ZrO<sub>2</sub>-Pulvers jede gewünschte Zusammensetzung mit einer ±homogenen Stabilisatorverteilung her. Andere Hersteller erzeugen auf diese Weise lediglich wenige Pulver mit unterschiedlich hohen Stabilisatorgehalten, die sie anschließend durch gezieltes Beimischen von niedrig stabilisiertem ZrO<sub>2</sub>-Pulver auf die gewünschten Bulkgehalte verdünnen. Wieder andere Hersteller verzichten auf den aufwendigen und teuren Prozess und arbeiten mit reinen ZrO<sub>2</sub>-Körnern, die durch Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nano-Pulver-Suspensionen ummantelt werden. Dies führt, in Abhängigkeit von der Korngrößenverteilung, der initialen Stabilisatorverteilung, der Dauer und Temperatur des Sinterprogramms, zu unterschiedlichen Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verteilungen in den einzelnen Körnern, was wiederum zu unterschiedlichen Phasenverteilungen führen kann, wie es beim Vergleich der IBU3Y- und der SG3Y-Materialien zu sehen ist. Diese Unterschiede wirken sich in erster Linie auf die Bruchfestigkeit der Materialien aus<sup>[11]</sup>, können aber ebenfalls einen Einfluss auf das Korrosionsverhalten im Kontakt zu Schmelzen und Schlacken haben, da unterschiedliche Stabilisierungsgrade sich unterschiedlich auf die Korrosionsbeständigkeit auswirken, wie im Rahmen dieser Arbeit (siehe Kapitel 6.4.3.3) gezeigt wird.

Eine Auffälligkeit bei den Raman-Untersuchungen zeigt der Vergleich aller Spektren der YSZ-Keramiken. Die Raman-Bande bei ca.  $645\text{ cm}^{-1}$  der tetragonalen Phase erfährt eine Positionsänderung im Raman-Shift mit zunehmendem Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt und damit mit dem Stabilisierungsgrad bis hin zu ca.  $607\text{ cm}^{-1}$ . Dieser Effekt wurde bereits von YASHIMA et. al<sup>[86]</sup> beschrieben, jedoch nicht weiter erläutert. Mit Hilfe der Bandenverschiebung kann der Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt in stabilisierten ZrO<sub>2</sub>-Keramiken abgeschätzt werden<sup>[129]</sup>. Ein entsprechendes Modell wird im folgenden Kapitel 3.4 gegeben.

#### 3.3.4.2 MSZ

Gemäß der Sintertemperatur von 1530°C und einem MgO-Gehalt von 3,4 bzw. 4,2 wt% zeigen die beide MSZ-Materialien SG10Mg und IBU10Mg eine Vergesellschaftung von c-ZrO<sub>2</sub> und t-ZrO<sub>2</sub>. Im SG10Mg-Material sind zusätzlich monokline Anteile nachweisbar. Auch die Raman-Messungen der SG10Mg-Probe zeigen monokline Anteile, im Gegensatz zu den IBU10Mg-Proben. Der Grund hierfür können zum einen herstellungsbedingte Unterschiede sein (s.o. Unterschiede SG3Y- und IBU3Y-Materialien), zum anderen aber auch auf leichte Unterschiede im initialen Stabilisatorgehalt zurückgeführt werden. Die mit 4,2 wt% gemessene (~12 mol%) MgO-Konzentration liegt beim IBU10Mg-Material höher als beim SG10Mg-Material (3,4 wt%/9,7 mol%) (siehe Kapitel 3.3.3). Je nach zugrundeliegendem Phasendiagramm [58, 60] liegt die Zusammensetzung des IBU10Mg-Materials bei 1530°C bereits vollständig im c-ZrO<sub>2</sub>-Stabilitätsfeld, während es im SG10Mg-Material zu einer Phasentrennung in größtenteils c-ZrO<sub>2</sub> und einen geringen Anteil niedrig MgO-stabilisiertes t-ZrO<sub>2</sub> kommt. Bei Unterschreitung der kritischen Temperatur wandelt letzterer zu einem gewissen Teil in m-ZrO<sub>2</sub> um. Hierbei spielt die Größe der t-ZrO<sub>2</sub>-Körner eine entscheidende Rolle, da es ab einer bestimmten kritischen Größe zu spontaner Transformation in die m-ZrO<sub>2</sub>-Phase kommen kann.

Eine Besonderheit gegenüber den YSZ-Proben zeigen die bei 1530°C gesinterten MgO-stabilisierten Materialien nach dem nachträglichen thermischen Ätzprozess bei 1400°C, der zur Hervorhebung der Korngrenzen für die mikroskopischen Gefügeuntersuchungen vorgesehen war. Die Messungen der bei 1400°C thermisch nachbehandelten MgO-stabilisierten Proben sind in Abb. 3.3-12 als gestrichelte Linie dargestellt. In beiden Materialien kommt es sowohl oberflächennah als auch im Bulkmaterial zu einer starken Phasentransformation in die monokline Phase. Diese zeichnet sich durch eine sehr feine Korngröße/Kristallitgröße aus, wie die Aufnahmen mittels 2D-Flächendetektor (siehe folgender Abschnitt) belegen. Wie bereits in Kapitel 3.3.2 dargestellt, zieht die thermische Nachbehandlung bei ≤1400°C eine starke Entmischungsreaktion nach sich, die schließlich in der Bildung einer m-ZrO<sub>2</sub>-Phase endet. Durch die XRD- bzw. Raman-Analysen konnte dieser Zerfallsprozess belegt werden. Es muss auch davon ausgegangen werden, dass die zur Gefügeanalyse herangezogenen SE-Bilder nach dem thermischen Ätzen bei 1400°C nicht dem eigentlichen Korngefüge der MSZ-Materialien nach dem Sinterprozess bei 1530°C entsprechen.

Die Raman-Analysen der bei 1650°C gesinterten SG10Mg<sub>1650°C</sub>-Proben zeigen eine Phasenvergesellschaftung von große Anteilen an t-ZrO<sub>2</sub> mit geringeren Anteilen an c-ZrO<sub>2</sub> bzw. t'-ZrO<sub>2</sub> und einem ebenfalls geringen Anteil an m-ZrO<sub>2</sub>. Damit zeigen die Raman-Analysen eine ähnliche Phasenvergesellschaftung wie die μ-XRD<sup>2</sup>-Messungen. Die IBU10Mg<sub>1650°C</sub>-Proben zeigen hingegen in den Raman-Analysen keine m-ZrO<sub>2</sub>-Anteile sondern hauptsächlich t-ZrO<sub>2</sub> mit Anteilen von c-ZrO<sub>2</sub>- bzw. t'-ZrO<sub>2</sub>. Die μ-XRD<sup>2</sup>-Analysen der IBU10Mg<sub>1650°C</sub>-Proben zeigen im Gegensatz zur Raman-Analyse hauptsächlich c-ZrO<sub>2</sub> mit Spuren einer t-ZrO<sub>2</sub>-Phase. Der Grund für das abweichende Ergebnis der XRD-Auswertung ist wiederum die schlechte Differenzierbarkeit zwischen der c-ZrO<sub>2</sub> und der, hoch MgO-haltigen t'-ZrO<sub>2</sub>-Struktur mit c/a=1 und 0≠8c. Zur genaueren, orts aufgelösten Analyse der bei 1650°C gesinterten MSZ-Proben wurden orts aufgelöste, Raman-spektroskopische Phasenmappings (Abb. 3.3-19) durchge-

führt. Dabei wurde die genaue Phasenverteilung auf der stark strukturierten Probenoberfläche untersucht. Es fällt auf, dass in der SG10Mg<sub>1650°C</sub>-Probe deutlich größere Anteile einer monoklinen Phase vorhanden sind, die sich ausschließlich auf die spindelförmigen, ca. 1 µm großen Körner begrenzt. In der IBU10Mg<sub>1650°C</sub>-Probe sind lediglich sehr geringe Spuren einer m-ZrO<sub>2</sub>-Phase vorhanden, die sich auf die größten spindelförmigen Körner beschränkt. Die kleineren spindelförmigen Körner liegen unverändert in t-ZrO<sub>2</sub>-Form vor. Der Schluss liegt nahe, dass es, insbesondere im SG10Mg-Material, durch den zusätzlichen Sinterschritt zu einer Überalterung des Korngefüges gekommen ist. Die Folgen sind ein übermäßiges Wachstum der entmischten, nominellen t-ZrO<sub>2</sub>-Spindeln über den kritischen Korngrößenwert, so dass es beim Abkühlen zu einer spontanen Umwandlung in m-ZrO<sub>2</sub> kommt, wie es von PORTER & HEUER<sup>[92]</sup> anhand von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Untersuchungen gezeigt wurde. Diese Ergebnisse decken sich mit den µ-XRD<sup>2</sup>-Ergebnissen.

Des Weiteren zeigen die Raman-Messungen eindeutig, dass es sich bei den großen Körnern um t-ZrO<sub>2</sub> handelt. Bei der IBU10Mg<sub>1650°C</sub>-Probe sind aufgrund des leicht erhöhten Untergrunds im vorderen Raman-Shift-Bereich (100-400 cm<sup>-1</sup>) geringe Anteile einer c-ZrO<sub>2</sub> bzw. t''-ZrO<sub>2</sub>-Phase nachweisbar. Durch das langsame Abkühlen auf 1000°C ist es nach dem Sinterprozess ab ca. 1400°C zu einer Entmischung der c-ZrO<sub>2</sub>-Körner in eine t-(Mg)ZrO<sub>2[ss]</sub> und MgO gekommen. Die labyrinthartigen, intragranularen Mikrostrukturen (Eutektoid) der großen Körner (siehe Abb. 3.3-8 & Abb. 3.3-9) sprechen für diese Modell. Phasenanalytisch konnte eine kristalline wie auch eine amorphe MgO-Phase allerdings nicht nachgewiesen werden. An dieser Stelle wären hochauflösende TEM-Untersuchungen notwendig, um die feinen Entmischungsstrukturen getrennt voneinander analysieren und eine MgO-Phase nachweisen zu können.

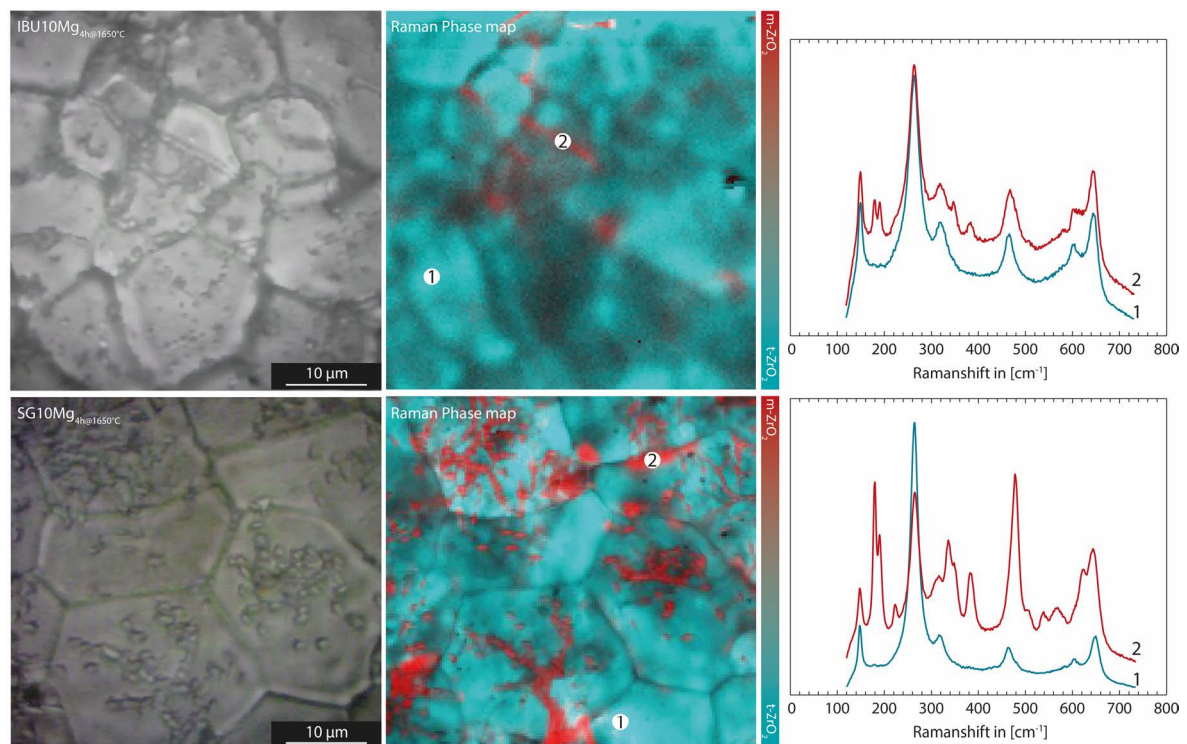


Abb. 3.3-16: Raman-Phasen-Mapping der IBU10Mg<sub>1650°C</sub> (oben) und der SG10Mg<sub>1650°C</sub>-Probe (unten) mit t-ZrO<sub>2</sub>-Anteilen (cyan) und m-ZrO<sub>2</sub> Anteilen (rot).

### 3.3.4.3 CSZ

Die Raman-Spektren der CaO-stabilisierten UCM-Proben zeigen, anders als die MSZ-Proben, ein von den YSZ-Proben deutlich abweichendes Spektrum. Einzig die monoklinen Anteile sind, anhand des charakteristischen Bandendoublets zwischen 170 cm<sup>-1</sup> und 200 cm<sup>-1</sup>, zu erkennen. Die übrigen Banden können nicht direkt mit der MSZ- bzw. YSZ-Phase korreliert werden. Auch in der Literatur findet sich kein vergleichbares Spektrum von CSZ. GAZZOLI et al.<sup>[130]</sup> zeigen in ihrer Arbeit Raman-Spektren von ähnlich zusammengesetzten CaO-stabilisierten Proben. Diese zeigen jedoch die zu erwartenden t-ZrO<sub>2</sub>-Banden, vergleichbar denen der zuvor gezeigten YSZ-Materialien. Die genaue Ursache dieser Unterschiede bleibt unklar. Die entsprechenden Röntgenaufnahmen in Abb. 3.3-12 zeigen hingegen keine Auffälligkeiten in dieser Hinsicht. Das Röntgenbeugungsbild zeigt die für diese Materialzusammensetzung typischen t-ZrO<sub>2</sub>-Reflexe und deutliche monokline Anteile. Eine kubische Phase konnte mittels  $\mu$ -XRD<sup>2</sup>-Messungen nicht nachgewiesen werden.

### 3.3.4.4 GADDS-Analyse der gesinterten Proben

Wie bereits zuvor angesprochen, wurde ein zusätzlicher Sinterschritt bei 1650°C für 4 h eingeführt, um ein gesteigertes Kornwachstum anzuregen und eine Gefügevergrößerung zu erzielen. Die Änderungen in der Korngröße, die durch den zusätzlichen Sinterschritt auftreten, können anhand der GADDS-Bilder (engl. general area diffraction detection system), die mit Hilfe des 2D-Detektors VÄNTEC 500 aufgenommen wurden, nachgewiesen werden (Abb. 3.3-17 bis Abb. 3.3-19). Die Ergebnisse der GADDS-Auswertungen decken sich im Allgemeinen mit den mikroskopisch beobachteten Kornvergrößerungen (Abb. 3.3-3 bis Abb. 3.3-10).

Allerdings muss hier angemerkt werden, dass es nicht nur zu einer „Kornvergrößerung“ sondern auch in allen Proben zu einem Kristallitgrößenwachstum während des Sinterns über 4 h bei 1650°C gekommen ist. Dies kann ebenfalls einen Einfluss auf die Korrosion haben. Da die gewachsenen Körner nicht aus unterschiedlichen Domänen zusammengesetzt sind, sondern ein tatsächliches Domänenwachstum mit der Sinterung bei 1650°C einhergeht, wird die Konzentration an Gitterversetzungen und Fehlstellen in den ZrO<sub>2</sub>-Körnern stark reduziert. Das Ziel einer Desensibilisierung des Korngefüges für den Schmelzangriff, welcher bevorzugt über Gitterversetzungen, Fehlstellen und Grenzphasen erfolgt, wurde erreicht. In allen untersuchten Proben ist es zu einer deutlichen Steigerung der Korn-/Kristallitgröße und folglich zu einer Senkung der Korngrenzphasenkonzentration gekommen.

Die in Abb. 3.3-17 bis Abb. 3.3-19 gezeigten GADDS-Bilder zeigen eine deutliche Korn- bzw. Kristallitvergrößerung mit zunehmender Sinterdauer und -temperatur aufgrund der sogenannten Ostwaldreifung<sup>[131-135]</sup>, welche mit einer Vergrößerung des Materials einhergeht. Dies wird ebenfalls durch die Gefügaufnahmen (vgl. Abb. 3.3-3 bis Abb. 3.3-10) belegt.

Bei den YSZ-Materialien ist dies insbesondere beim sehr groben GTS-Material zu erkennen. Aber auch das T8Y-Material zeigt eine deutliche Vergrößerung der Beugungsringe. Sehr schwer zu erkennen, aber dennoch vorhanden ist die Vergrößerung bei den von Beginn an sehr feinkristallinen SG3Y- und IBU3Y-Materialien.

Für die Proben FZY, Melox8Y und M10Y konnten mittels SE-Bildanalyse aufgrund des nicht-durchführbaren thermischen Ätzprozesses keine Korngrößenabschätzung durchgeführt werden. Anhand der GADDS-Aufnahmen (Abb. 3.3-18 links) ist direkt ersichtlich, dass das FZY-Material sehr grobkristallin ist, sogar gröber als das GTS-Material, das Melox8Y in etwa dem GTS-Material entspricht und das M10Y eine ähnliche Kristallitgröße, wie das T8Y-Material aufweist.

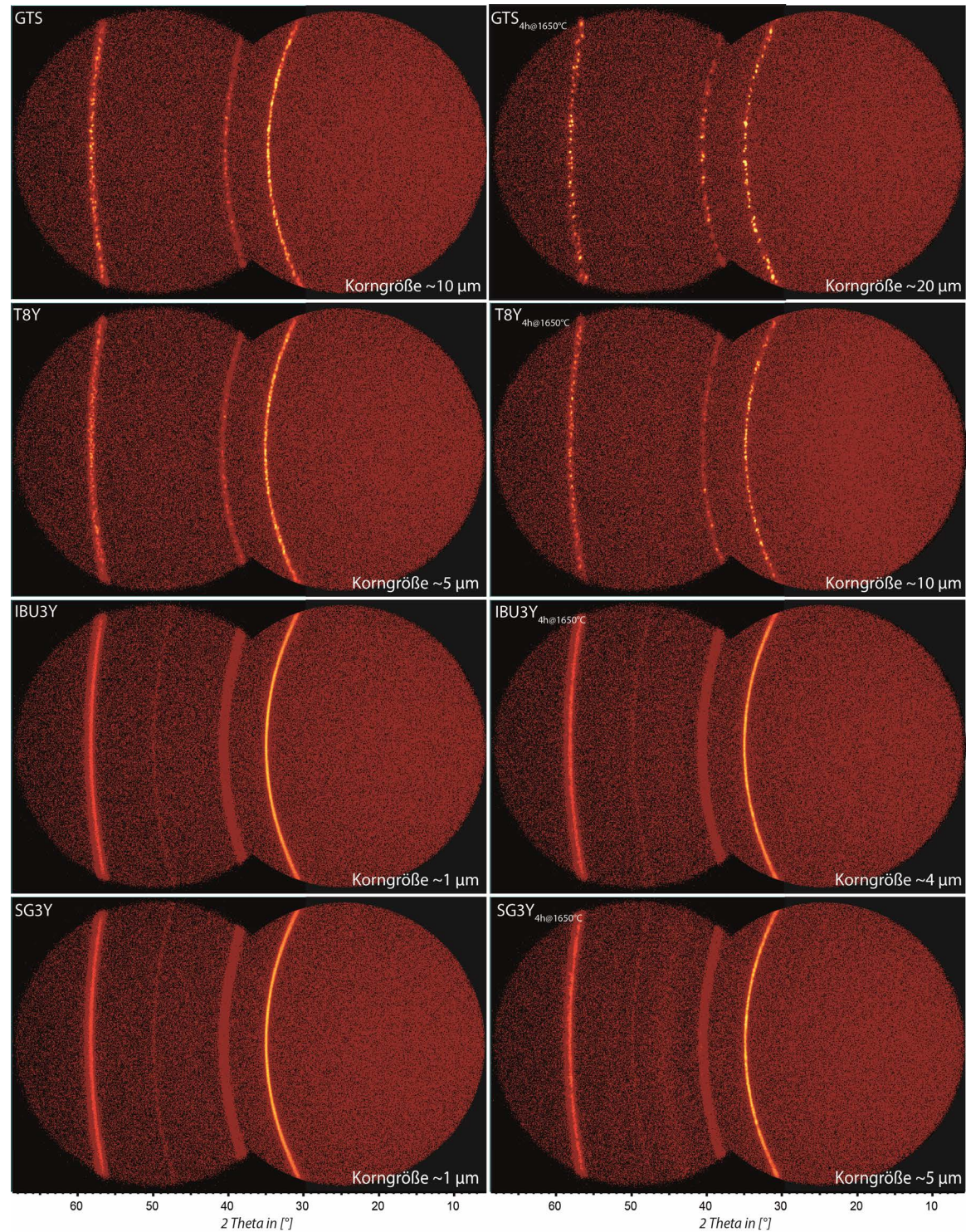


Abb. 3.3-17: GADDS-Bilder der Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisierten Proben nach 2 h bei 1530°C und anschließendem thermischen Ätzen für 2 h bei 1400°C (links) und 4 h bei 1650°C (rechts).

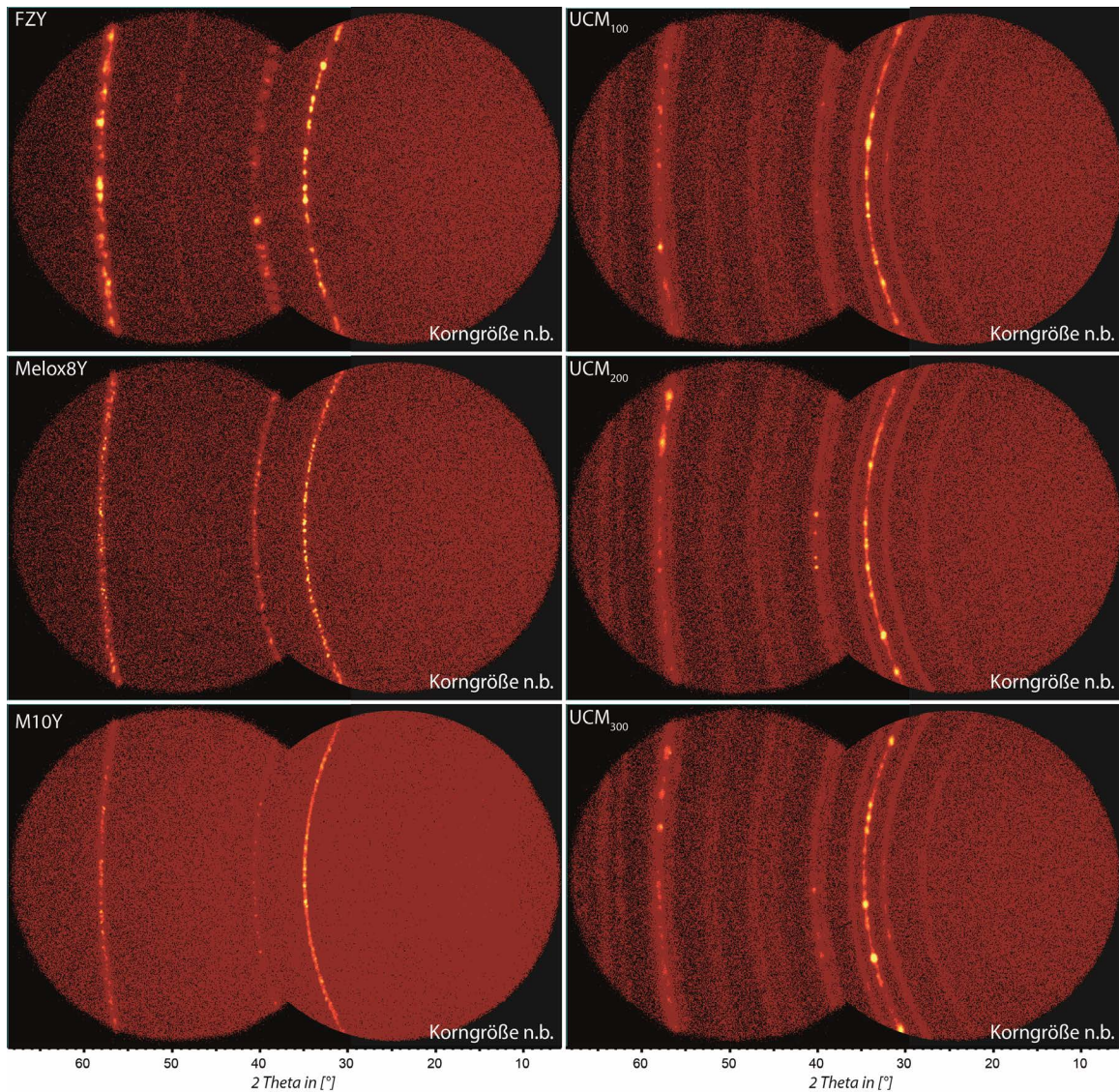


Abb. 3.3-18: GADDS-Bilder der übrigen Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisierten (links) und CaO-stabilisierten Proben (rechts) nach 2 h bei 1530°C bzw. wie vom Hersteller bezogen (M10Y).

Auch die GADDS-Bilder der MSZ-Proben (Abb. 3.3-19) belegen eine eindeutige Vergrößerung des Korngefüges. Unterschiede im Phasenbestand zwischen den einzelnen Sintertemperaturen wurden bereits im vorangegangenen Abschnitt erläutert. Der thermische Ätzschritt bei 1400°C verursacht hingegen eine deutliche Korn- bzw. Domänenverfeinerung. Bei der Transformation der größeren t-ZrO<sub>2</sub>-Körner in die m-ZrO<sub>2</sub>-Phase kommt es zu einer starken Zerstückelung des tetragonalen Gitters in viele monokline Domänen, was zu der sichtbaren Homogenisierung und Verfeinerung der Beugungsringe führt.

Die GADDS-Aufnahmen der UCM-Proben (Abb. 3.3-18 rechts) zeigen, dass es sich bei den UCM-Materialien um keine einheitlichen Phasen, sondern vielmehr um ein Phasengemisch aus groben c-ZrO<sub>2</sub>-Körnern mit kleinere tetragonale Körner entmischen und feinverteilter monokliner Phase handelt. Vereinzelt sind aber auch Einkristallreflexe einer zweiten, groben m-ZrO<sub>2</sub>-Phase zu sehen. Diese sind vermutlich herstellungsbedingt auf die Beimengung von grobkristallinem m-ZrO<sub>2</sub> zurückzuführen.

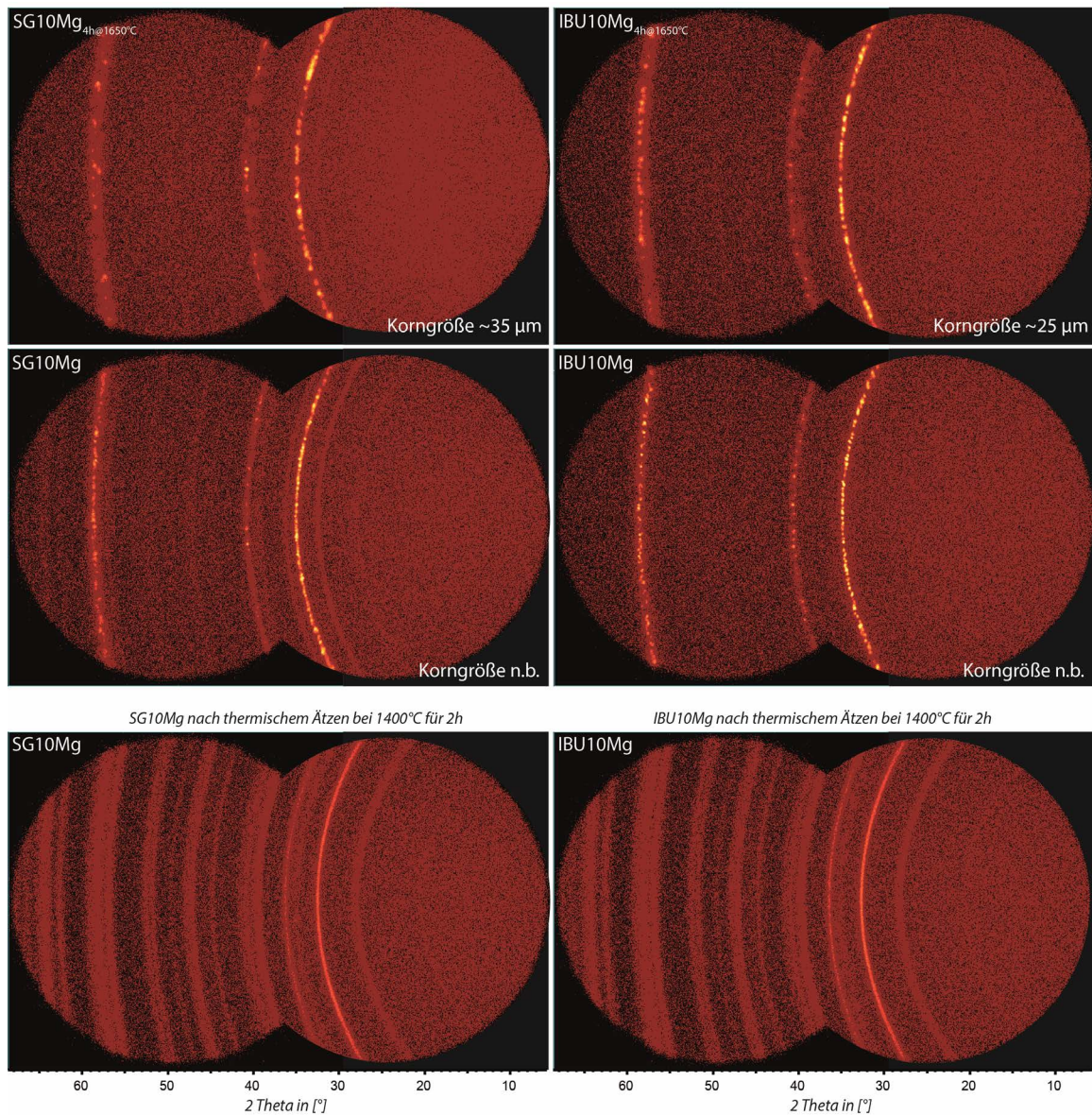


Abb. 3.3-19: GADDS-Bilder der MgO-stabilisierten Proben SG10Mg (links) und IBU10Mg (rechts) nach jeweils 2 h bei 1530°C (Mitte) mit anschließendem thermischem Ätzen für 2 h bei 1400°C (unten) und nach 4 h bei 1650°C (oben).

### 3.3.5 Fazit der Materialcharakterisierung

Die vorgestellten, ausführlichen Vorcharakterisierungen der Proben sind von großer Bedeutung, da Eigenschaften wie die Porenverteilung, Sintergrad/Korngröße aber auch Phasen- und somit Stabilisatorverteilung einen großen Einfluss auf die Korrosionseigenschaften der entsprechenden Materialien haben können. So wurden bereits vor Beginn der Versuchsreihen die UMC-Proben aufgrund der zu hohen offenen Porosität, für Folgeversuche ausgeschlossen, da ein Korrosionsexperiment über wenige Minuten bereits ein komplettes Durchdringen der Keramik zur Folge hätte und somit keine Langzeit-Versuche durchgeführt werden könnten. Zusätzlich besteht eine erhöhte Gefahr der Ofenkammerbeschädigung durch auslaufende aggressive Schmelzen. Nach ersten Vorversuchen wurden auch die GTS-Proben

aufgrund ihrer relativ hohen Porosität und einer damit einhergehenden sehr starken Infiltration bis hin zur kompletten Durchdringung von weiteren Versuchen ausgeschlossen. Die durchgeführten ersten Vorversuche mit dem GTS-Material werden dennoch im Kapitel 6.4 aufgeführt und das GTS-Material bei den Benetzungsversuchen (Kapitel 6.2) berücksichtigt.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Tiegel-Korrosionsversuchsreihen bei unterschiedlichen Haltezeiten und unterschiedlichen Temperaturen beschränken sich daher auf die zugekauften fertig gesinterten Proben M10Y der Firma Metoxit, FZY der Firma Friatec sowie die Einkristallproben „SC“ der Firma MTIcorp. und die selbstgefertigten, isostatisch gepressten Proben T8Y (Tosoh), SG3Y und SG10Mg (Saint Gobain) sowie IBU3Y und IBU10Mg (IBUtec), die alle eine geringe und zudem geschlossene Porosität zeigen und sich somit für die anstehenden Korrosionsexperimente mit unterschiedlichen silikatischen Schmelzen (siehe Kapitel 6.4) eignen.

In den Korrosionsstudien wird, neben den primär zu untersuchenden Einflussgrößen „Stabilisatorgehalt“ und „Stabilisatortyp“, der Einfluss der materialinternen Größen wie Porosität, Stabilisatorverteilung und Sintergrad/Korngröße auf das Korrosionsverhalten gegenüber verschiedener Schmelzen behandelt.

Die in den vorangegangenen Abschnitten dargestellten Ergebnisse der Probencharakterisierung mittels REM, XRD/ $\mu$ -XRD<sup>2</sup>, Raman-Spektroskopie, RFA/ $\mu$ -RFA, EDS und EMPA, sowie der Dichte und Porositätsanalyse nach dem Prinzip von Archimedes sind in Tab. 3.3-5 zusammengefasst.



Tab. 3.3-5: Übersicht der Analyseergebnisse der gesinterten ZrO<sub>2</sub>-Proben, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden.

Hersteller	Herstellerbezeichnung	Probenbezeichnung	Phasenbestand	Dichte in [g/cm <sup>3</sup> ] ( - <sub>theo</sub> ) <sup>1)</sup>	Porosität in [%]	Korngröße in [µm]	Sinterschrumpfung in [%]	Stabil. mit o in [wt.-%] (nomineil)	Stabilisator Verteilung	Verunreinigungen (HfO <sub>2</sub> ) in [wt-%]
MITI Corp	YSZ	SC	c-ZrO <sub>2</sub> <sup>1)</sup>	n.b. (5,851)	0	n.b.	----	21,3±0,25 <sup>2)</sup> (13,5)	homogen	CaO <0,01
GTS Keramik	20Y-FSZ	GTS	c-ZrO <sub>2</sub> <sup>1)</sup> ; t'-ZrO <sub>2</sub> <sup>3)</sup>	5,16 (5,931)	~13	~10	----	17±0,5 <sup>2)</sup> (20)	heterogen	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,3; CaO 0,25; SiO <sub>2</sub> 0,1
GTS Keramik	20Y-FSZ	GTS1650°C/4h	c-ZrO <sub>2</sub> <sup>1)</sup> ; t'-ZrO <sub>2</sub> <sup>3)</sup>	n.b.	n.b.	~20	----	n.b.	n.b.	n.b.
Metoxit AG	FSZ	M10Y	c-ZrO <sub>2</sub> <sup>1)</sup> ; t'-ZrO <sub>2</sub> <sup>3)</sup>	5,95 (5,961)	~0,15	n.b.	----	14,9±0,2 <sup>1)</sup> (17)	homogen	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,02; CaO 0,01
Melox	Melox 8Y	Melox 8Y	c-ZrO <sub>2</sub> <sup>1)</sup> ; t'-ZrO <sub>2</sub> <sup>3)</sup>	n.b. (5,961)	n.b.	n.b.	n.b.	14,4±0,01 <sup>9)</sup> (13,5)	homogen	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ~0,14
Tosoh	TZ-8YSB	T8Y	c-ZrO <sub>2</sub> <sup>1)</sup> ; t'-ZrO <sub>2</sub> <sup>3)</sup>	5,95 (5,971)	~0,4	~5	18,5	14,3±0,3 <sup>1)</sup> (13,5)	homogen	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <0,01; CaO 0,01
Tosoh	TZ-8YSB	T8Y4h @1650°C	c-ZrO <sub>2</sub> <sup>1)</sup> ; t'-ZrO <sub>2</sub> <sup>3)</sup>	n.b.	n.b.	~10	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Friatec AG	FZY	FZY	t-ZrO <sub>2</sub> <sup>1)</sup> , <sup>3)</sup>	5,83 (6,001)	~2,8	n.b.	----	9±0,5 <sup>9)</sup> (9)	homogen	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,2 (SiO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO) ~0,3
IBUtec	Zircoc C-3YG	IBU3Y	t-ZrO <sub>2</sub> <sup>1)</sup> , <sup>3)</sup> ; c-ZrO <sub>2</sub> <sup>3)</sup>	5,79 (6,071)	~4,7	~1	17	6,3±1,2 <sup>1)</sup> (5,5)	heterogen	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,23; CaO 0,02 (SiO <sub>2</sub> , MgO) ~0,1
IBUtec	Zircoc C-3YG	IBU3Y1650°C/4h	t-ZrO <sub>2</sub> <sup>1)</sup> , <sup>3)</sup>	5,65 (6,071)	~7	n.b.	n.b.	6,3±1,8 <sup>1)</sup> (5,5)	heterogen	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,38; CaO 0,11 (SiO <sub>2</sub> , MgO) ~0,1
IBUtec	Zircoc C-3YG	IBU3Y1650°C/4h	t-ZrO <sub>2</sub> <sup>1)</sup> , <sup>3)</sup>	5,51 (6,071)	~9,3	~4	15	6,1±2,0 <sup>1)</sup> (5,5)	heterogen	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,33; CaO 0,08 (SiO <sub>2</sub> , MgO) ~0,1
Vita (Tosoh)	TZ-3Y(?)	3Y-TZP	t-ZrO <sub>2</sub> <sup>1)</sup> , <sup>3)</sup>	6,03 (6,081)	~0,9	<1	n.b.	5,8±0,4 <sup>1)</sup> (5,5)	homogen	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,23; CaO <0,01
Saint Gobain	GY3Z-N60D	SG3Y	t-ZrO <sub>2</sub> <sup>1)</sup> , <sup>3)</sup> ; c-ZrO <sub>2</sub> <sup>3)</sup> ; m-ZrO <sub>2</sub> <sup>3)</sup>	6,02 (6,081)	~0,8	~1	16	5,8±1,3 <sup>1)</sup> (5,5)	heterogen	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,2; CaO 0,02
Saint Gobain	GY3Z-N60D	SG3Y1650°C/4h	t-ZrO <sub>2</sub> <sup>1)</sup> , <sup>3)</sup> ; m-ZrO <sub>2</sub> <sup>3)</sup>	n.b.	n.b.	5	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Saint Gobain	CMgZ02B	SG10Mg	c-ZrO <sub>2</sub> <sup>1)</sup> ; t-ZrO <sub>2</sub> <sup>3)</sup> ; m-ZrO <sub>2</sub> <sup>3)</sup>	5,65 (5,81)	~2,8	!(~1)	13,5	n.b. (3,4)	n.b.	n.b.
Saint Gobain	CMgZ02B	SG10Mg1650°C/4h	c-ZrO <sub>2</sub> <sup>1)</sup> ; t-ZrO <sub>2</sub> <sup>3)</sup> ; m-ZrO <sub>2</sub> <sup>3)</sup>	n.b.	n.b.	35	n.b.	n.b. (3,4)	n.b.	n.b.
IBUtec	Zircoc C-10MG	IBU10MG	c-ZrO <sub>2</sub> <sup>1)</sup> ; t-ZrO <sub>2</sub> <sup>3)</sup>	5,71 (5,81)	~1,8	!(<1)	19,3	4,2±0,1 <sup>1)</sup> (3-5)	homogen	CaO 0,01; Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,03
IBUtec	Zircoc C-10MG	IBU10Mg1650°C/4h	c-ZrO <sub>2</sub> <sup>1)</sup> ; t-ZrO <sub>2</sub> <sup>3)</sup> ; m-ZrO <sub>2</sub> <sup>3)</sup>	n.b.	n.b.	25	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
UMC	95ZC-300	UCM <sub>100</sub>	c-ZrO <sub>2</sub> <sup>1)</sup> ; t-ZrO <sub>2</sub> <sup>3)</sup> ; m-ZrO <sub>2</sub> <sup>3)</sup>	4,64 (5,55)	~19,3	n.b.	2,8	n.b. (3,8)	n.b.	n.b.
UMC	95ZC-200	UCM <sub>200</sub>	c-ZrO <sub>2</sub> <sup>1)</sup> ; t-ZrO <sub>2</sub> <sup>3)</sup> ; m-ZrO <sub>2</sub> <sup>3)</sup>	4,58 (5,55)	~20,5	n.b.	1,7	n.b. (3,8)	n.b.	n.b.
UMC	95ZC-100	UCM <sub>300</sub>	c-ZrO <sub>2</sub> <sup>1)</sup> ; t-ZrO <sub>2</sub> <sup>3)</sup> ; m-ZrO <sub>2</sub> <sup>3)</sup>	4,66 (5,55)	~19	n.b.	1,6	n.b. (3,7)	n.b.	n.b.
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -stabilisiert									
	MgO-stabilisiert									
	CaO-stabilisiert									
	<sup>1)</sup> XRD									
	<sup>2)</sup> µ-XRD <sup>2)</sup>									
	<sup>3)</sup> Raman									
	<sup>4)</sup> EDS Analysen									
	<sup>5)</sup> EMP Analysen									
	<sup>6)</sup> RFA Analysen									
	<sup>7)</sup> µ-RFA Analysen									
	<sup>8)</sup> nach INGEL & LEWIS (1986) <sup>[1,6]</sup>									
	[!]: Die ermittelten Korngrößenwerte beziehen sich auf die bei 1400°C thermisch geätzten MgO-stabilisierten Proben. Sie sind somit nicht repräsentativ für die bei 1530°C gesinterten MgO-stabilisierten Materialien.									

### 3.4 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Quantifizierung in YSZ-Materialien mit Hilfe der Raman-Spektroskopie

Die absolute Löslichkeit von Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im ZrO<sub>2</sub>-Gitter wird in der Literatur kontrovers diskutiert. So berichten STUBICAN et al.<sup>[66]</sup> bei 1000°C von einer maximalen Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Löslichkeit um 33 mol% (~47 wt%), wohingegen PASCUAL & DURÁN<sup>[67]</sup> von einer maximalen Löslichkeit von ca. 25 mol% (~38 wt%) ausgehen, ehe sich Zr<sub>3</sub>Y<sub>4</sub>O<sub>12</sub> bildet. In jedem Fall ist die Löslichkeit von Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im ZrO<sub>2</sub>-Gitter auf einen Wert beschränkt, bevor sich die Zr<sub>3</sub>Y<sub>4</sub>O<sub>12</sub>-Phase bildet.

Im ZrO<sub>2</sub>-System wird, in Abhängigkeit vom Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt, zwischen mindestens drei unterschiedlichen ZrO<sub>2</sub>-Phasen unterschieden. m-ZrO<sub>2</sub>, t-ZrO<sub>2</sub> und c-ZrO<sub>2</sub> sind die Hauptphasen, wobei der Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt, der zur Stabilisierung dieser Phasen notwendig ist, in dieser Reihenfolge von 0 beginnend zunimmt. Zwischen der t- und der c-ZrO<sub>2</sub>-Phase besteht ein diffuser Übergang, in dem noch weitere Phasen, die t'- und die t''-(c')-ZrO<sub>2</sub>-Phase, definiert sind (siehe Kapitel 1.1). Die Stabilisatoraufnahme bewirkt einerseits eine Änderung der Gesamtstruktur, wirkt sich aber andererseits auch auf die Gitterkonstanten innerhalb einer Phase aus. Dies wurde z.B. durch INGEL & LEWIS<sup>[136]</sup> in einer Zusammenfassung von Literaturdaten dargestellt. Der Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Einbau sorgt im ZrO<sub>2</sub>-Gitter, neben dem stabilisierenden Effekt durch die Einbringung von O<sup>2-</sup>-Fehlstellen, für eine Gitteraufweitung und somit für eine Erhöhung der atomaren Abstände auch innerhalb einer Struktur. Diese Gitteraufweitung bzw. Netzebenenabstandserhöhung sorgt bei der Charakterisierung mit Hilfe der Röntgenbeugung für einen Reflexshift zu niedrigeren Beugungswinkeln, wie er auch in den analysierten, unterschiedlich hoch stabilisierten Y-FSZ-Proben SC, GTS, M10Y, Melox8Y und T8Y beobachtet wurde. Aus den aus den Röntgenanalysen ermittelten Gitterkonstanten lassen sich anschließend die Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte ableiten, wie es z.B. ALEKSANDROV et al.<sup>[137, 138]</sup> in ihrer Arbeit gezeigt haben.

Die Auswertung der XRD-Analysen ist aber sehr aufwändig und die Güte der Ergebnisse sehr stark von den Geräteparametern abhängig. Für genaue Analysen sind eine hohe Winkelauflösung und eine Messung in der Bragg-Brentano-Geometrie notwendig. Wie bereits zuvor dargestellt gibt es deshalb deutliche Unterschiede in der Phasenbestimmung und somit auch unterschiedliche Aussagen zur Gitterkonstantenbestimmung. Erschwerend kommt hinzu, dass die Proben idealerweise eine ebene Oberfläche haben müssen. Auch die Ortsauflösung mit herkömmlichen XRD- aber auch mit der  $\mu$ -XRD<sup>2</sup>-Methode ist sehr begrenzt und es ist nicht möglich Messungen im Bereich von unter 50  $\mu$ m durchzuführen. Eine Charakterisierung von Korrosionsschichten mit z.T. unter 10  $\mu$ m Mächtigkeit, wie sie im Verlauf dieser Arbeit anhand der Tiegelkorrosionstests erfolgt, ist somit nicht möglich.

Hierzu wird eine Methode mit deutlich höherer Ortsauflösung und einer eindeutige Phasenunterscheidung im Bereich von t-ZrO<sub>2</sub> bis c-ZrO<sub>2</sub> benötigt. Die Raman-Spektroskopie stellt diese Voraussetzungen zur Verfügung.

Hinzu kommt, wie auch bereits YASHIMA et al.<sup>[139]</sup> gezeigt haben, dass neben einer eindeutigen Phasenunterscheidung, die sogar die t''-ZrO<sub>2</sub>-Phase<sup>[139]</sup> mit einbezieht, auch ein vom Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt abhängiger Bandenshift bestimmter Schwingungsbanden zu beobachten ist. Dieser beschränkt sich dabei hauptsächlich auf die tetragonale

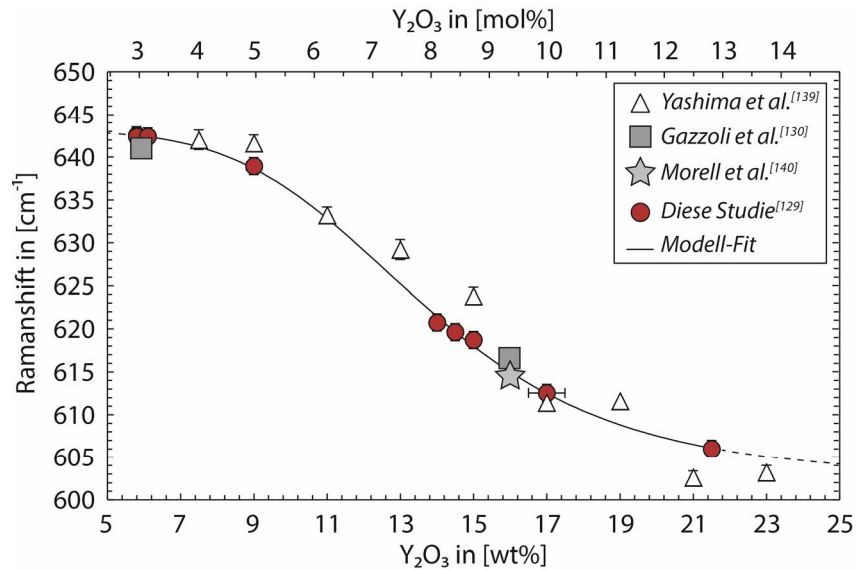


Abb. 3.4-1: 600+-Bandenposition in Abhängigkeit vom Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Gehalt mit Werten von YASHIMA et al.<sup>[139]</sup>, GAZZOLI et al.<sup>[130]</sup> und MORELL et al.<sup>[140]</sup>, modifiziert nach HEMBERGER et al.<sup>[129]</sup>. Die eigenen Messdaten wurden nach dem Modell (Gl. 3.4-2) gefittet.

~474 cm<sup>-1</sup> bzw. 645 cm<sup>-1</sup> und die kubische 600+ cm<sup>-1</sup>-Bande. Abb. 3.4-1 zeigt den Bandenshift der 600+-Bande in Abhängigkeit vom Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt für die Werte von YASHIMA et al.<sup>[139]</sup>, die eigenen Messwerte und andere Literaturwerte<sup>[130, 140]</sup>.

Eine phasenübergreifende Korrelation zwischen Bandenshift und Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt ist bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht erfolgt. Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen ein Modell zur Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Quantifizierung im ZrO<sub>2</sub>-Gitter einer niedrig Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisierten t-ZrO<sub>2</sub> bis hin zu sehr hoch Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisierten c-ZrO<sub>2</sub>-Phase zu erstellen, welches im Folgenden erläutert wird.

Der Fit zur Beschreibung der Messwertekurve entspricht einer Ursache-Wirkungs-Funktion (Gl. 3.4-1), wobei der Bandenshift die Wirkung darstellt und die Ursache im Folgenden genauer erörtert wird.

$$\text{Gl. 3.4-1} \quad f(x) = a + \frac{b}{\left(1 + \left(\frac{x}{c}\right)^d\right)}$$

Dabei gibt x den Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt in wt% an. Die Werte für a=602,36, b=40,69, c=13,66 und d=5,06 wurden empirisch ermittelt. Durch Umformung ergibt sich folgende Formel (Gl. 3.4-2) zur Berechnung des Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalts in wt% aus der Raman-Bandenposition y.

$$\text{Gl. 3.4-2} \quad x = 13.66 * \left(\frac{40.69}{y - 602.36} - 1\right)^{0.1976}$$

Die physikalischen Gründe für den sigmoidalen Kurvenverlauf werden im Folgenden diskutiert.

## 3.4.1 Physikalische Grundlagen

Zum grundlegenden Verständnis der Zusammenhänge zwischen Raman-Banden und Schwingungsfrequenzen, Energien, Wellenzahlen und Raman-Shift sind die folgenden Gl.3.4-3 bis 3.4-5 bereitgestellt.

$$\text{Gl. 3.4-3} \quad \nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{E}{h}$$

$$\text{Gl. 3.4-4} \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

$$\text{Gl. 3.4-5} \quad \Delta\omega = \left( \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \right) = (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})$$

Dabei ist  $\nu$  die Frequenz,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $\lambda$  die Wellenlänge,  $E$  die Energie,  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum,  $\tilde{\nu}$  die Wellenzahl und  $\Delta\omega$  der Raman-Shift.

Nach Gl. 3.4-3 bis 3.4-5 ist der gemessene Raman-Shift umgekehrt proportional zur Frequenz. Die Schwingungsfrequenz einer Verbindung in einem Kristallgitter hängt hauptsächlich mit der Bindungsstärke, dem Gewicht der beteiligten Atome und dem Bindungsabstand zwischen den beteiligten Atomen zusammen. Eine stärkere Bindung erzeugt somit eine höher-frequente Schwingung als eine schwächere Bindung, genauso wie eine Längung der Bindung bzw. eine Substitution eines Atoms durch ein schwereres eine niedrigere Schwingungsfrequenz nach sich zieht.

Nach FEINBERG & PERRY<sup>[65]</sup> sind die Banden bei 474 cm<sup>-1</sup> und 645 bzw. 600+ cm<sup>-1</sup> auf Zr-O Streckschwingungen im t-ZrO<sub>2</sub>- bzw. c-ZrO<sub>2</sub>-Gitter zurückzuführen. Die Banden der monoklinen Phase, die im Bereich um 600+ cm<sup>-1</sup> ebenfalls Raman-Banden besitzt, werden nicht durch eine Zr-O-Streckschwingung erzeugt und sind somit für den anschließenden Vergleich ungeeignet, weshalb das Modell auf die t- bis c-ZrO<sub>2</sub>-Phasen beschränkt ist.

Symmetrie ↑	Kubisch (O <sub>h</sub> <sup>h</sup> ) Y-FSZ				Tetragonal (D <sub>4h</sub> <sup>4h</sup> ) Y-PSZ							
	Bandenposition in [cm <sup>-1</sup> ]				Bandenposition in [cm <sup>-1</sup> ]							
	F <sub>1u</sub> ---				F <sub>1u</sub> ~365				F <sub>2g</sub> ~600			
	↓				↓				↓			
	A <sub>2u</sub>	B <sub>1g</sub> <sup>(*)</sup> E <sub>g</sub> <sup>(§)</sup>	E <sub>g</sub> <sup>(*)</sup> A <sub>1g</sub> <sup>(§)</sup>	E <sub>u</sub>	A <sub>2u</sub>	B <sub>1g</sub> <sup>(*)</sup> B <sub>g</sub> <sup>(§)</sup>	E <sub>g</sub> <sup>(*)</sup> E <sub>g</sub> <sup>(§)</sup>	E <sub>u</sub>	A <sub>1g</sub> <sup>(*)</sup> B <sub>1g</sub> <sup>(§)</sup>	B <sub>2u</sub>	E <sub>u</sub>	E <sub>g</sub> <sup>(*)</sup> E <sub>g</sub> <sup>(§)</sup>
	---				365 <sup>(*)</sup>	326 <sup>(*)</sup>	474 <sup>(*)</sup>	435 <sup>(*)</sup>	616 <sup>(*)</sup>	( )	575 <sup>(*)</sup>	645 <sup>(*)</sup>
					O <sub>1</sub> -Zr-O <sub>1</sub> & Zr-O <sub>1</sub> -Zr		Zr-O <sub>1</sub> /O <sub>1</sub>		Zr-O <sub>1</sub>		Zr-O <sub>1</sub>	
Molekulare Schwingungen					Biegung		Streckung		Streckung		Streckung	

Abb. 3.4-2: Korrelation der kubischen und der tetragonalen Phase mit den Raman-aktiven (schwarz) und inaktiven (ausgegraut) Schwingungsmodi (\*) nach FEINBERG & PERRY<sup>[65]</sup> und (§) QUINTARD et al.<sup>[329]</sup>, modifiziert nach HEMBERGER et al.<sup>[129]</sup>.

Der Vergleich der tetragonalen und der kubischen Struktur (Abb. 3.4-2) zeigt, dass die kubische F<sub>2g</sub>-Mode und die tetragonalen A<sub>1g</sub>- bzw. E<sub>g</sub>-Moden miteinander verwandt sind, da beide auf einer Zr-O-Streckschwingung basieren. Somit ist die physikalische Grundlage für das Quantifizierungsmodell auf Basis der 600+-Bandenpositionen bereitgestellt.

Da es in der tetragonalen Struktur zu einer Aufspaltung der 8 Sauerstoffliganden in zwei unterschiedliche Koordinationspolyeder (siehe Kapitel 1.1) kommt, wird zwischen Zr-O<sub>I</sub> (Abstand 0,208 nm)<sup>[141]</sup> und Zr-O<sub>II</sub> (0,238 nm)<sup>[141]</sup> differenziert. In der kubischen Struktur besteht nur ein Zr-O-Abstand (0,222 nm)<sup>[141]</sup>. Für den direkten Vergleich beider Strukturen kann allerdings nur die 600+-Bande herangezogen werden, da in der kubischen Struktur lediglich bei 600+ cm<sup>-1</sup> eine Zr-O-Streckschwingungsbande besitzt.

Durch den Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Einbau wird diese Bandenposition beeinflusst. Das heißt, die Zr-O-Streckschwingung shiftet durch den Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Einbau zu höheren Frequenzen. Diesem Shift können drei verschiedenen Ursachen zugrunde liegen.

- (1) Durch den Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Einbau und die damit einhergehende Gitteraufweitung kommt es zu dem beobachteten Bandenshift.
- (2) Durch die Substitution des Zr-Ions in der Zr-O-Streckschwingung durch das leichtere Y-Ion kommt es zu einer Frequenzsteigerung.
- (3) Durch die steigende Anzahl an Sauerstofffehlstellen in der ZrO<sub>2</sub>-Struktur und die Reduzierung von ZrO<sub>8</sub> auf ZrO<sub>7</sub> erhöht sich die Bindungsstärke zwischen Zr-O und somit auch die Schwingungsfrequenz.

Diese drei möglichen Ursachen werden nun im Folgenden genauer analysiert.

- (1) Durch den Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Einbau erfolgt erwiesenermaßen eine Gitteraufweitung und folglich eine Zr-O-Bindungslängung. Dies lässt sich sowohl über XRD messen<sup>[136]</sup> bzw. auch über verschiedene Modelle berechnen<sup>[138, 142, 143]</sup>.

Die einfachste Methode die Bindungslänge zwischen zwei Ionen zu berechnen ist die Aufsummierung der beiden Ionenradii. SHANNON & PREWITT<sup>[142, 144]</sup> haben zusätzlich zum Oxidationszustand der Ionen auch deren Koordinierung berücksichtigt, die zusätzlich den Abstand beeinflusst. Für diese Studie wurde das Shannon-Prewitt-Modell zusätzlich mit einem Gewichtungsfaktor ausgestattet, um das Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Verhältnis zu berücksichtigen. Der Zr-O-Abstand  $r_{Zr-O}$  berechnet sich somit nach Gl. 3.4-6, wobei im System Zr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>2-1.5x</sub> x die Molfraktion von YO<sub>1.5</sub> ist.

$$\text{Gl. 3.4-6} \quad r_{Zr-O} = (1 - x) * r^{(VIII)Zr^{4+}} + x * r^{(VIII)Y^{3+}} + r^{(IV)O^{2-}}$$

Dabei ist r der jeweilige Ionenradius bei entsprechender Koordinierung und entsprechendem Ladungszustand.

Zusätzlich zum Shannon-Prewitt-Modell berücksichtigen GLUSHKOVA et al.<sup>[143]</sup> in ihrem Modell auch die entstehenden O<sup>2-</sup>-Fehlstellen im ZrO<sub>2</sub>-Gitter.

Abb. 3.4-3 zeigt die Abhängigkeit der Gitterkonstanten  $a_{theo}$  und des Netzebenenabstands d vom Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt (links) und die des berechneten Zr-O-Abstands vom Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-

Gehalt (rechts). Die Gitterkonstante  $a_{\text{theo}}$  stellt dabei die berechnete theoretische kubische Gitterkonstante (Gl. 3.4-7) dar, wie sie in der Literatur z.B. von INGEL & LEWIS<sup>[136]</sup> angegeben wird.

Gl. 3.4-7

$$a_{\text{theo}} = 2 \cdot d_{\text{equiv}}$$

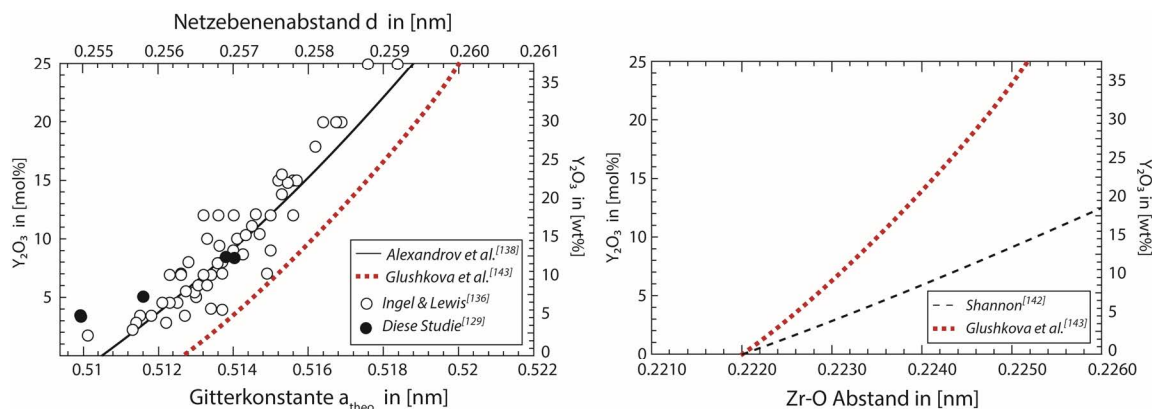


Abb. 3.4-3: Netzebenenabstand  $d$  sowie Gitterkonstante  $a_{\text{theo}}$  gegen den Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt (links) und die Abhängigkeit des Zr-O-Abstandes vom Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt (rechts), modifiziert nach HEMBERGER et al.<sup>[129]</sup>.

Dabei beschreibt  $d_{\text{equiv}}$  den Abstand zwischen korrespondierenden Netzebenen in t- bzw. c-ZrO<sub>2</sub>-Gitter. Die Werte für die eigenen Messungen (siehe Abb. 3.4-3 links) sind in Tab. 3.4-1 zusammengefasst.

Tab. 3.4-1: Gitterparameter der analysierten YSZ-Proben.

Material	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in [wt%]	Raumgruppe	$d_{\text{equiv}}: d_{200}^{\text{cubic}} \triangleq d_{110}^{\text{tetragonal}}$	$a_{\text{theo}}$
Melox8Y	15	Fm3m	2,56887	5,13774
T8Y	14,5	Fm3m	2,57	5,14
FZY	9	P4 <sub>2</sub> /nmc	2,55775	5,1155
IBU3Y	6,1	P4 <sub>2</sub> /nmc	2,54935	5,0987
SG3Y	5,8	P4 <sub>2</sub> /nmc	2,54927	5,09854

Den Einfluss der Zr-O-Bindungslängung auf des Schwingungsverhalten lässt sich vereinfacht durch das Modell des harmonischen Oszillators (Gl. 3.4-8) beschreiben.

Gl. 3.4-8

$$v = \frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{m^*}}$$

Wobei  $v$  die Frequenz in [Hz],  $m^*$  die reduzierte Masse und  $k$  die Kraftkonstante ist.

Eine Dehnung der Bindung bewirkt eine Verringerung der Bindungsenergie und somit der Kraftkonstanten  $k$ . Wenn  $k$  in Gl. 3.4-8 kleiner wird so sinkt auch die Schwingungsfrequenz  $v$ . Geht man davon aus, dass alles Zr 8-fach koordiniert ist, sinkt die Bindungsenergie  $E_{\text{bin}}$  (Gl. 3.4-9) von 0 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltigem zu 20 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltigem ZrO<sub>2</sub> von  $\sim 0,054$  eV auf 0,05318 eV (siehe auch Abb. 3.4-4).

Gl. 3.4-9

$$E_{\text{bin}} = \frac{|q_{\text{Zr}^{8+}}| \cdot |q_{\text{O}^{2-}}|}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot r}$$

Wobei  $q_{Zr}$  und  $q_O$  die Ladungen der beteiligten 8-fach und 4-fach koordinierten Zr- bzw. O-Ionen multipliziert mit  $1,602 \cdot 10^{-19}$  C (Elementarladung  $e$ ) sind,  $e_0$  die elektrische Feldkonstante ( $8,854 \cdot 10^{-12}$  As/Vm),  $\epsilon$  die Permittivität von YSZ und  $r$  der Abstand in [nm] zwischen den Ionen ist.

Durch die 8- bzw. 4-fach-Koordinierung wird die Elementarladung des Zr<sup>4+</sup> auf 0,5 und die des O<sup>2-</sup> ebenfalls auf 0,5 reduziert. Die elektrische Permittivität von YSZ zeigt eine große Spannweite und reicht von 18 bis 53<sup>[145-148]</sup>. Die höchsten Werte wurden bei ultra-Dünnschichten gemessen<sup>[145]</sup>. Die Permittivität von 8 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisierten Einkristallen wurde auf  $\sim 38$  bestimmt<sup>[147]</sup> und gleiche Werte wurden bei TZP-Keramiken erzielt<sup>[146]</sup>. Es wurden aber auch 5 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisierte ZrO<sub>2</sub>-Keramiken mit  $\sim 29$  gemessen<sup>[148]</sup>. Für die in dieser Studie analysierten YSZ wird daher ein mittlerer Wert von 30 angenommen.

Berechnet man über Gl. 3.4-9, unter der Annahme  $E_{bin} \approx k$ , die Frequenz  $\nu$  ergibt sich für die Differenz von 0,82 meV ein Frequenzshift von  $\sim +7$  cm<sup>-1</sup>.

- (2) Die Substitution des etwas schwereren Zr-Ions durch das leichtere Y-Ion in der (Zr)Y-O-Bindung sorgt ebenfalls für einen Frequenzshift, der sich nach Gl. 3.4-8 über die Änderung in der reduzierten Masse  $m^*$  (Gl. 3.4-10) als negativer Frequenzshift von  $< 1$  cm<sup>-1</sup> bemerkbar macht.  $m_{Zr}$  steht dabei für die Atommasse von Zr bzw. Y und  $m_Y$  für die Atommasse von Sauerstoff.

Gl. 3.4-10 
$$m^* = \frac{m_{Zr} + m_Y}{m_{Zr} \cdot m_Y}$$

- (3) Für den größten Einfluss auf den Bandenshift wird die O<sup>2-</sup>-Fehlstellenkonzentration verantwortlich gemacht. Dadurch reduziert sich die Koordination der Zr<sup>4+</sup>-Ionen auf  $< 8$ -fach bis hin zu einer durchgehend 7-fachen Koordinierung.

In der Literatur wird die genaue Lage der Sauerstoffleerstellen kontrovers diskutiert. Die wenigen früheren Studien sind der Ansicht, dass sich die Sauerstoffleerstellen in der Y<sup>3+</sup>-Nachbarschaft konzentrieren<sup>[149-153]</sup>. Eine andere Studie kommt zu dem Ergebnis, dass sich die Position der Sauerstoffleerstellen mit der Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentration ändert<sup>[154]</sup>. Die neusten Studien zeigen hingegen, dass sich die Sauerstoffleerstellen immer in Nachbarschaft zum Zr<sup>4+</sup>-Ion konzentrieren<sup>[155-165]</sup>.

LI et al.<sup>[159]</sup> haben dies mittels EXAFS-Analysen (engl. extended X-ray absorption fine structure) gezeigt. Des Weiteren konnten die Autoren zeigen, dass sich die Bindungslänge von Zr-O mit sich änderndem Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt ändert, während die Y-O-Bindungslänge konstant bleibt. Diesen Effekt schreiben sie der wachsenden Konzentration von Sauerstoffleerstellen in direkter Umgebung zu den Zr-Ionen zu. Nach LI et al.<sup>[159]</sup> bleibt das Y-Ion 8-fach koordiniert, solange noch 8-fach koordiniertes Zr reduziert werden kann. Erst ab einem Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt von  $\sim 20$  mol% ist sämtliches Zr im kubischen Gitter 7-fach koordiniert.

Unter Berücksichtigung dieser Reduzierung der Zr-Ionenkoordinierung ändert sich auch die Bindungsenergie  $E_{bin}$  aus Gl. 3.4-8 wie folgt.

Gl. 3.4-11

$$E_{bin} = \frac{\alpha |q_{Zr^8}| |q_{O^4}| + \beta |q_{Zr^7}| |q_{O^4}|}{4 \cdot \pi \cdot e_0 \cdot r}$$

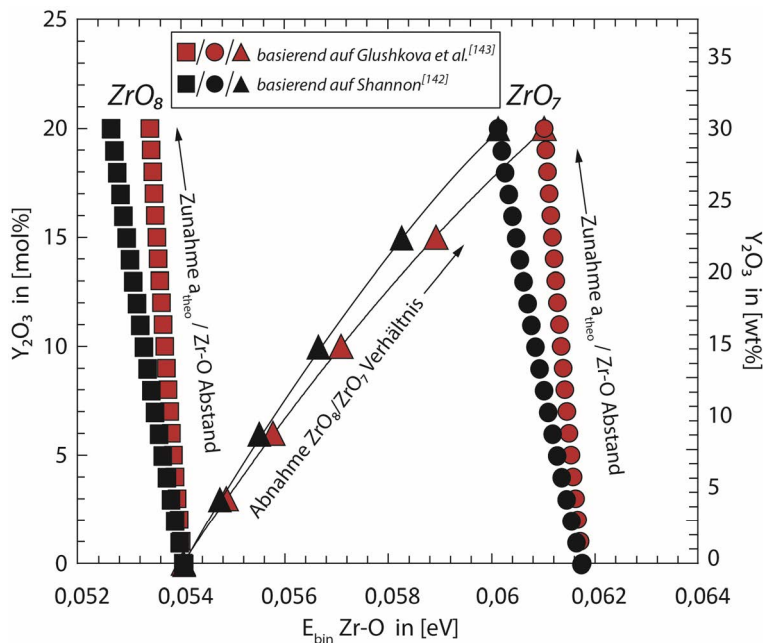


Abb. 3.4-4: Der mit (Quadrat) gekennzeichnete  $E_{bin}$ -Verlauf entspricht der nach Gl. 3.4-11 berechneten Bindungsenergie mit Zunehmendem Bindungsabstand/ $Y_2O_3$ -Gehalt bei einer reinen 8-fach-Koordinierung. Der mit (Kreis) gekennzeichnete  $E_{bin}$ -Verlauf entspricht der nach Gl. 3.4-11 berechneten Bindungsenergie mit Zunehmendem Bindungsabstand/ $Y_2O_3$ -Gehalt bei einer reinen 7-fach-Koordinierung. Der mit (Dreieck) markierte Verlauf stellt die Verhältnisse mit steigendem  $ZrO_8/ZrO_7$ -Verhältnis nach Gl. 3.4-11 dar, modifiziert nach HEMBERGER et al.<sup>[129]</sup>.

Die Gewichtung der 8-fach bzw. 7-fach koordinierten  $Zr^{4+}$ -Ionen geschieht über die Faktoren  $\alpha$  und  $\beta$ . Berechnet man die Energien in den Zr-O-Bindungen ergibt sich folgendes Bild (Abb. 3.4-4). Mit Zunahme der 7-fach-Koordinierung werden die übrigen O-Ionen stärker an das zentrale Zr-Ion gebunden. Die  $E_{bin}$  (Gl. 3.4-11) steigt mit dem  $Y_2O_3$ -Gehalt und der zunehmenden Sauerstoffleerstellenkonzentration bis zum Erreichen der 20 mol%  $Y_2O_3$  immer weiter an. Der Effekt der Zr-O-Bindungs-längung in Folge der  $Y_2O_3$ -Zunahme ist dagegen verhältnismäßig gering. Berechnet man nun auf Grundlage des harmonischen Oszillators den sich aus den Energieunterschieden von 0,054 eV und 0,061 eV ergebenden Frequenzshift, ergibt sich ein negativer Bandenshift von  $\sim -54 \text{ cm}^{-1}$ . Somit hat der Effekt der Sauerstoffleerstellenenerzeugung durch den  $Y_2O_3$ -Einbau ins  $ZrO_2$ -Gitter den größten Anteil am beobachteten Bandenshift.

Die Summe der Bandenshifts der Effekte (1)-(3) ergibt einen Wert von  $\sim -47 \text{ cm}^{-1}$ , was etwa der Differenz zwischen dem reinen t- $ZrO_2$ -Gitter mit der Bandenposition von  $645 \text{ cm}^{-1}$  und dem reinen c- $ZrO_2$ -Gitter mit der Bandenposition von  $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$  entspricht.

Der sigmoidale Verlauf des Bandenpositions-zu- $Y_2O_3$ -Gehalt-Plots nach der Ursache-Wirkungs-Funktion (Gl. 3.4-2) wird somit durch die die Zunahme der Sauerstoffleerstellenkonzentration mit der  $Y_2O_3$ -Zunahme verursacht.

Im hohen  $Y_2O_3$ -Bereich lässt die Wirkung, also der Bandenshift langsam nach, da mit zunehmendem  $Y_2O_3$ -Gehalt das  $ZrO_8/ZrO_7$ -Verhältnis immer langsamer sinkt, bis es dann ab 20 mol%  $Y_2O_3$  vollständig ausläuft, wie die Arbeit von LI et al.<sup>[159]</sup> zeigt (Abb. 3.4-5). Im Bereich niedriger  $Y_2O_3$ -Gehalte ist die Konzentration von  $ZrO_7$  noch so gering, dass sie kaum



Auswirkungen auf die Bandenposition hat. Dies wird u.a. durch eine Arbeit von KIM et al.<sup>[166]</sup> bestätigt, die gezeigt haben, dass sich die Position der 645 cm<sup>-1</sup>-Bande im niedrigen Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bereich von 2-3,5 mol% nicht ändert. Allerdings haben sie beobachtet, dass sich die FWHM der ~645 cm<sup>-1</sup>-Bande in diesem Bereich mit steigendem Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt stetig erhöht. Dies ist auf die Gitterstörung durch die langsam steigende ZrO<sub>7</sub>-Konzentration zurückzuführen.

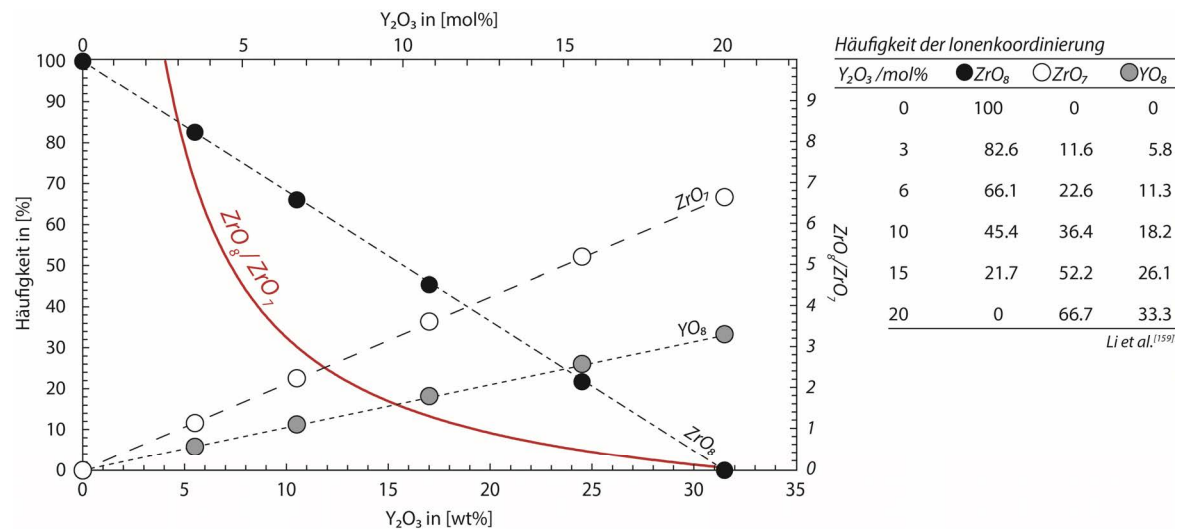


Abb. 3.4-5: Häufigkeiten der Zr- bzw. Y-Ionenkoordinationspolyeder im YSZ-Material in Abhängigkeit vom Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt, modifiziert nach HEMBERGER et al.<sup>[129]</sup>.

Mit Hilfe des erstellten Modells zur Quantifizierung des Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalts in YSZ-Keramiken, unter Verwendung der Raman-Spektroskopie, ist es möglich, hochortsaufgelöst die Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte von Bulkmaterialien, Dünnschichten oder innerhalb von Korrosionsschichten ohne besonderen Präparationsaufwand und ohne spezielle Messbedingungen zu ermitteln.

Da der Bandenshift nicht direkt vom Stabilisortyp, sondern hauptsächlich von der Stabilisierungsart, also der Sauerstoffleerstellenkonzentration, abhängig ist, ist es grundsätzlich möglich andere Stabilisatoren mit diesem Verfahren zu quantifizieren. Wie YASHIMA et al.<sup>[139]</sup> gezeigt haben, wird der Bandenshift der 600+ cm<sup>-1</sup> Bande auch bei Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisiertem ZrO<sub>2</sub> beobachtet. Auch eine Quantifizierung von stabilisierenden Monoxiden, wie CaO und MgO, sollte möglich sein. Für eine Quantifizierung anderer Stabilisortypen ist allerdings die Anpassung des Modells über einige Kalibrierungsmessungen an möglichst unterschiedlich hoch stabilisierten Materialien notwendig, da nicht alle Stabilisatoren gleich viele Sauerstoffleerstellen im ZrO<sub>2</sub>-Gitter erzeugen und, wie oben gezeigt, auch die Atomgewichte der Stabilisatoren einen Einfluss auf den Bandenshift nehmen. Im Falle des Yttriums ist dieser vernachlässigbar gering, da die Atomgewichte von Yttrium und Zirconium sehr nah beieinander liegen. Dies ist aber bei anderen Stabilisatoren nicht der Fall. Das Modell zur Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Quantifizierung in YSZ-Materialien mit Hilfe der Raman-Spektroskopie wurde in HEMBERGER et al.<sup>[129]</sup> veröffentlicht.



## 4 Silikatische Schmelzen

Als korrosives Medium kommen verschiedene silikatische Schmelzen zum Einsatz, die in ihrer Zusammensetzung von sehr einfachen z.T. 2-Komponenten-Schmelzen ( $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ), über sehr gut untersuchte 3-Komponenten Schmelzen ( $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  bzw.  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ), bis hin zu komplexeren Modellschmelzen aus Anwendungsgebieten der Metallurgie und der Luft-/Raumfahrt ( $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  +) reichen.

Das Ziel der Schmelzauswahl war es die grundlegenden Mechanismen der Materialkorrosion in Form von  $\text{ZrO}_2$ -Destabilisierung und Auflösung in Abhängigkeit von den korrosionsbeeinflussenden Größen Schmelzbasizität, -viskosität und dem Benetzungsverhalten mit möglichst einfachen Systemen zu verstehen, um anschließend die gewonnenen Erkenntnisse auf komplexere Systeme übertragen zu können.

Weitere korrosionsbeeinflussende Faktoren, die bei der Auswahl der Schmelzen berücksichtigt werden müssen, sind der Einfluss von Alkalien und Erdalkalien, also Glasnetzwerkmodifikatoren, sowie die Variation des  $\text{SiO}_2$ -Gehalts, welcher den größten Anteil an Glasnetzwerkbildnern stellt und die Auswahl unterschiedlicher Metalloxide. Durch diese Variation werden Schmelzen mit unterschiedlichen, korrosiven Eigenschaften erzeugt, die von hochviskos, mäßig benetzend und wenig korrosiv bis hin zu sehr niedrig viskos, sehr gut benetzend und hoch korrosiv reichen.

Eine genaue Kenntnis über die Schmelzeigenschaften ist ebenso entscheidend für ein umfassendes Verständnis von den Korrosionsmechanismen, wie die zuvor dargestellte genaue Charakterisierung der  $\text{ZrO}_2$ -Materialien und deren korrosionsbeeinflussenden Eigenschaften. Nicht nur im Labor sind Kenngrößen wie Basizität, Viskosität und Benetzungsverhalten wichtige Größen, sondern auch im täglichen Umgang mit Schmelzen und Schlacken in der metallschmelzenden Industrie und in der Luft- und Raumfahrt. Die folgenden Beispiele unterstreichen die Wichtigkeit der genauen Bestimmung und Kenntnis von Basizität, Viskosität und Benetzungsverhalten.

In der metallschmelzenden Industrie sind chemische Reaktionen wie die Entschwefelung und Entphosphorisierung von Stahl wichtige Reaktionen, die von der Sauerstoffaktivität der Schmelze abhängig sind. Diese kann über die Schlackenbasizität gesteuert werden<sup>[167-169]</sup>, weshalb eine genaue Kenntnis der letzteren sehr wichtig ist. Bereits aus dem chemischen Grundverständnis ist abzuleiten, dass hoch basische Schmelzen und Schlacken sehr starke Reaktionen und somit hohe Korrosionsraten in Kontakt zu „sauren“ Feuerfestmaterialien zeigen, wohingegen die Kombination basisch-basisch oder sauer-sauer eine weitaus bessere und korrosionsbeständigere Paarung darstellt.

Die Viskosität spielt in der metallschmelzenden Industrie eine ebenso wichtige Rolle. Über die Einstellung der Viskosität über Temperatur und den Zusatz von Flussmitteln lässt sich das

Flussverhalten der Schmelzen steuern. Dies ist gerade bei den Raffinerungsprozessen in der sekundären Metallurgie von großer Bedeutung. Prozesse wie das Frischen (Kohlenstoffaus-treibung), Deoxidationsprozesse oder das Gasspülen/-durchmischen sind direkt von der Schmelzviskosität abhängig. Die chemische Zusammensetzung von Einschlüssen im fertigen Stahlprodukt ist wiederum direkt von der Schlackenviskosität abhängig<sup>[170, 171]</sup>. Eine zu hohe Schmelz-/Schlackenviskosität kann im Extremfall sogar zum Verstopfen der Anlage führen. Eine detaillierte Beschreibung eines sogenannten Kupolofens, wie er zur Stahlerzeugung ein-gesetzt wird, findet sich in HEMBERGER<sup>[172]</sup>. Eine zu niedrige Viskosität fördert jedoch die Infiltration der z.T. sehr reaktiven Schmelzen und Schlacken, begünstigt die Materialauflö-sung durch schnellere Diffusion und Konvektionsströme, erzeugt höhere Fließgeschwindig-keiten und begünstigt somit auch die Erosion des angrenzenden Feuerfestmaterials.

Auch das Benetzungsverhalten der Schmelzen gegenüber der feuerfesten Ofenzustellungen spielt hierbei eine wichtige Rolle. Dies ist ein wesentlicher Grund weshalb vielen Feuerfest-produkten, die in der Stahlindustrie zum Einsatz kommen, Kohlenstoff beigemischt wird. Die-ser ist nur sehr schlecht durch die Eisenschmelzen benetzbar, was die Korrosion stark ein-dämmt. Allerdings sind reine Kohlenstoffwerkstoffe aufgrund der sehr schlechten mechani-schen Stabilität ungeeignet, weshalb Kohlenstoff meist nur als Zusatz dem Feuerfestmaterial beigemischt wird. Ein weiterer Nachteil, der in der heutigen Zeit immer größere Bedeutung gewinnt, ist die CO<sub>2</sub>-Emmision. Durch den Kontakt zu sehr heißen Schmelzen und den Rest-sauerstoff wird CO bzw. CO<sub>2</sub> gebildet, welches ungehindert in die Atmosphäre gelangt. Dies ist einer der Hauptgründe, weshalb nach alternativen Korrosionsinhibitoren besonders im Gebiet der oxidischen Materialien gesucht wird. Unter anderem werden stabilisierte ZrO<sub>2</sub>-Materialien dafür eingesetzt. Diese werden aber, je nach verwendetem Stabilisator, durch die metallurgischen, silikathaltigen Schlacken z.T. sehr gut benetzt, was eine erhöhte Reaktivität und straken Verschleiß nach sich zieht. Ein weiteres kritisches Beispiel, bei dem es auf das Benetzungsverhalten zwischen ZrO<sub>2</sub> und silikatischen Schmelzen ankommt, kommt aus der Luft- und Raumfahrt. Wie bereits im Einleitungskapitel kurz beschrieben sind Wüstenstäube und vor allen Dingen vulkanische Aschen eine Gefahr für die allgemeine Luftfahrt, da diese Aerosole bei den hohen Betriebstemperaturen, die in modernen Turbinen herrschen leicht aufgeschmolzen werden. Diese Schmelzen können die Turbinenschaufeln stark schädigen und das Triebwerk „verkleben“, was beides im besten Falle eine Notlandung des Flugzeugs zur Folge hätte. Beispielsweise ereignete sich am 15. Dezember 1989 durch die Eruption des Mount Redoubt in Alaska ein folgenschwerer Zwischenfall, als KLM Flug 867 in eine Asche-wolke geriet. Alle vier Triebwerke vielen nach kürzester Zeit aus und konnten erst nach einem steilen Sinkflug aus der Aschewolke wieder gezündet werden, woraufhin der Flug bis Ancho-rage fortgesetzt werden konnte. Die innerhalb der Turbine aufgeschmolzene Asche benetzte die Turbinenbauteile-/schaufeln und führet zu einem Strömungsabriss und Ausfall des Kom-pressors. Dieser konnte zwar nach dem Austritt aus der Aschewolke wieder gestartet werden, die Turbinenschaufeln erlitten aber durch die infiltrierte Schmelze einen Totalschaden und mussten ersetzt werden. Der Gesamtschaden an der Boeing 747 belief sich auf 50-80 Mio. \$. Eine genauere Beschreibung dieses Zwischenfalls mit den darauffolgenden Untersuchungen findet sich in CASADEVALL<sup>[173]</sup>.

Im Folgenden werden nun die grundlegenden physikalischen und chemischen Zusammenhänge in Sachen Glas und Glasschmelzen aufbereitet, um eine Grundlage für die anstehenden Korrosionsexperimente und die damit verbundenen Phänomene zu schaffen.

## 4.1 Grundlegendes zu Glasschmelzen

In der Literatur gibt es einige Arbeiten die die Komplexität des Materials Glas und dessen Eigenschaften sehr gut darstellen. An dieser Stelle sei auf einige Werke besonders hingewiesen. Eine grundlegende Übersicht über Glas bzw. Glasschmelzen und dessen Grundbausteine, wie Netzwerkformer, Netzwerkwandler und Netzwerkstabilisatoren findet sich in „Glas: Natur, Struktur, Eigenschaften“<sup>[174]</sup>, „Glaschemie“<sup>[175]</sup>. Eine ausführliche Sammlung über die Korrosionsrelevanten Eigenschaften von silikatischen Schmelzen ist im „Slag Atlas“<sup>[176]</sup> und in „The Structure and Properties of Oxide Melts“<sup>[177]</sup> zu finden. Im Folgenden werden einige Begriffe der Glaschemie kurz erläutert, um einen grundlegendes Basiswissen über die Zusammenhänge der verschiedenen Glaseigenschaften bereitzustellen, das zum Verständnis der im Laufe dieser Arbeit aufkommenden Diskussionen über Schmelzkorrosion notwendig ist.

## 4.2 Einteilung der Komponenten

Die Oxidkomponenten werden nach unterschiedlichen Kriterien in die Gruppen der Netzwerkformer, Netzwerkwandler und Netzwerkstabilisatoren eingeteilt. Eine Einteilung erfolgt nach dem Säure-Base-Prinzip für silikatische Schmelzen, wie es auch aus der Geologie/Mineralogie zur Klassifikation von natürlichen Schmelzen bekannt ist, eine andere anhand des sogenannten Ionensauerstoffparameters  $I_c$ .

### 4.2.1 Säure-Base-Prinzip

Die Definition von Säuren und Basen kann ganz unterschiedlich aufgefasst werden.

#### 4.2.1.1 Brønsted-Theorie

So können Oxidkomponenten nach der klassischen Säure-Base Theorie von Brønsted klassifiziert werden. Demnach werden Oxide als Säuren bezeichnet, die mit Wasser eine Säure bilden, wie z.B.  $\text{SiO}_2$  nach Gl. 4.2-1.



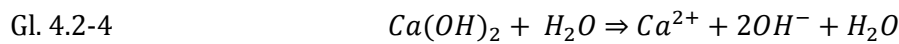
und deren Säure nach der klassischen Säuredefinition in Wasser Oxonium-Ionen ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) bildet, also Protonen abgibt, die den pH-Wert senken (Gl. 4.2-2).



Als Basen werden Oxide, vor allem Metalloxide bezeichnet, die mit Wasser zu einer Base reagieren, wie im Falle von CaO nach Gl. Gl. 4.2-3



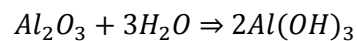
und deren Base nach klassischer Basendefinition in Wasser zu Metallionen und Hydroxid-Ionen (OH<sup>-</sup>) dissoziiert, die den pH-Wert ansteigen lassen (Gl. 4.2-4/-5). Das Ca liegt anschließend als Metalion Ca<sup>+</sup> vor.



oder



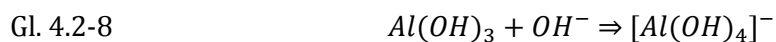
Als Amphotere bezeichnet man Oxide welche, je nach chemischer Begebenheit, sowohl als Säure als auch als Base reagieren können. Sie bezeichnet man als Netzwerkstabilisatoren, da sie ein Überschuss von Säuren (Netzwerkformern) und Basen (Netzwerkwandlern) gleichermaßen ausgleichen, also das Netzwerk stabilisieren. Ein Beispiel ist Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Das amphotere Reaktionsprodukt aus Gl. 4.2-6 reagiert in Wasser bei Säureüberschuss als Base und bei Basenüberschuss als Säure.



oder



Dieses Verhalten ist auch auf das Glasnetzwerk übertragbar und folglich können Verbindungen im Glasnetzwerk aufgetrennt oder Netzwerkbausteine gestellt werden.

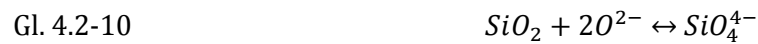
### 4.2.1.2 Lewis-Theorie

Da allerdings die Glasnetzwerke meist aus protonenfreien Mischungen von Oxidkomponenten aufgebaut sind werden in der Glaschemie nach der Lewis-Theorie „saure“ Komponenten auch als Elektronenakzeptoren und „basische“ Komponenten als Elektronendonatoren bezeichnet. Da saure Komponenten ein unbesetztes äußeres Elektronenorbital und basische Komponenten ein freies Elektronenpaar aufweisen, werden „Säuren“ das freie Elektronenpaar unter Ausbildung einer kovalenten Bindung aufnehmen.

### 4.2.1.3 Lux-Flood-Theorie

Eine Abwandlung der Definition nach Lewis, die im Bereich von anorganischen, oxidischen, protonenfreien Schmelzen wohl am schlüssigsten ist, ist die Säure-Base Definition nach Lux und Flood, wobei Säuren als O<sup>2-</sup>-Akzeptoren und Basen als O<sup>2-</sup>-Donatoren definiert werden.

In den folgende Reaktionsgleichungen (Gl. 4.2-9 & Gl. 4.2-10) sind typische Abläufe dargestellt, wie sie in einer Schmelzstruktur/Glasstruktur typischer Weise vorkommen.



Dadurch dass die oxidischen Schmelzen protonenfrei sind und somit der üblicherweise verwendete pH-Wert zur Anzeige der Azidität bzw. Basizität ungeeignet ist, wird die Basizität häufig in  $\text{pO}^{2-}$  bzw.  $\text{aO}^{2-}$  angegeben. Dieser Ansatz bringt jedoch nach DUFFY & INGRAM<sup>[178]</sup> in Multikomponentensystemen einige Nachteile mit sich, weshalb es eine einheitlich universal geltende  $\text{pO}^{2-}$ -Skala nach Meinung von DUFFY & INGRAM<sup>[178]</sup> nicht geben wird.

Zusammenfassend lässt sich somit sagen, dass basische Komponenten aufgrund ihrer meist sehr niedrigen Elektronegativität leicht ihr Sauerstoffatom an saure Komponenten abgeben, wenn sie mit diesen in Wechselwirkung treten (siehe Abb. 4.2-2). Demnach kann auch indirekt die Stärke der Base anhand der Elektronegativität bzw. dem Grad der ionischen Bindung i der Kationen mit den Sauerstoffatomen nach PAULING<sup>[179]</sup> abgeleitet werden. So ergibt sich i nach Gl. 4.2-11 wie folgt.

$$\text{Gl. 4.2-11} \quad i = 1 - e^{\frac{-(\chi_c - \chi_o)^2}{4}}$$

Wobei  $\chi_c$  die Elektronegativität des Kations und  $\chi_o$  die Elektronegativität des Anions (Sauerstoffions) darstellt.

Das Verhältnis der in einer Schmelze enthaltenen Basen und Säuren zueinander gibt schließlich Auskunft über die Basizität einer Schmelze, wobei hier idealer Weise eine Gewichtung nach der unterschiedlichen Stärke der jeweils beteiligten Säuren und Basen vorgenommen werden muss (siehe Kapitel 4.5).

## 4.2.2 Ionen-Sauerstoff-Parameter

Die zweite Einteilung in Netzwerkformer, -wandler und -stabilisatoren erfolgt nach dem Ionen-Sauerstoff Parameter  $I_c$ , der die Bindungsstärke zwischen Anionen und Kationen in Form der Coulomb'schen Kraft berechnet<sup>[177]</sup>. So errechnet sich  $I_c$  für ein Kation wie folgt nach Gl. 4.2-12.

$$\text{Gl. 4.2-12} \quad I_c = \frac{2z}{(r_c + r_o)^2}$$

Wobei z die Valenz des entsprechenden Kations ist, 2 die Sauerstoffvalenz,  $r_c$  dem Kationenradius in [nm] und  $r_o$  dem Radius des Sauerstoffions in [nm] entspricht.

Elemente, die einen  $I_c$ -Wert von  $>1,7$  haben, werden als Netzwerkbildner bezeichnet, Elemente mit  $I_c < 0,7$  als Netzwerkwandler und Elemente mit  $0,7 < I_c < 1,7$  als Netzwerkstabilisatoren. In der folgenden Tab. 4.2-1 sind die Parameter der für diese Arbeit relevanten Elemente aufgeführt.

## 4 Silikatische Schmelzen

Tab. 4.2-1: Element-Parameter zur Berechnung des Ionen-Sauerstoff-Parameters  $I_c$  und des Grads der ionischen Bindung  $i^{[177]}$ , ergänzt durch SHANNON<sup>[142]</sup>.

Oxide	Ion	$r_c/r_o$	$r_c$ in [nm]	$I_c$ Ionen-Sauerstoff-Parameter	Koordination	Elektronegativität $\chi_c$ nach Pauling <sup>[179]</sup>	$i$ : Grad der ionischen Bindung in [%]
SiO <sub>2</sub>	Si <sup>4+</sup>	0,29	0,41	2,45	4; 6	1,8	47
Na <sub>2</sub> O	Na <sup>+</sup>	0,68	0,95	0,36	6; 8	0,9	82
K <sub>2</sub> O	K <sup>+</sup>	0,95	1,33	0,27	6-12	0,8	84
CaO	Ca <sup>2+</sup>	0,70	0,99	0,7	7; 8; 9	1,0	79
MgO	Mg <sup>2+</sup>	0,46	0,65	0,95	6	1,2	70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sup>3+</sup>	0,36	0,50	1,66	4; 5; 6	1,5	59
MnO	Mn <sup>2+</sup>	0,57	0,80	0,83	6	1,5	63
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sup>3+</sup>	0,43	0,60	1,5	4; 6	1,9	47
FeO	Fe <sup>2+</sup>	0,54	0,75	0,87	6	1,8	51
NiO	Ni <sup>2+</sup>	0,56	0,78	0,84	6	1,8	47
TiO <sub>2</sub>	Ti <sup>4+</sup>	0,49	0,68	1,85	6	1,5	63
ZrO <sub>2</sub>	Zr <sup>4+</sup>	0,64-0,42	0,89-0,59	1,53-2,02	4; 5; 6; 7; 8; 9	1,3	69
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sup>3+</sup>	0,76-0,64	1,075-0,90	1,31-1,51	6; 7; 8; 9	1,2	73

*Ionenradius  $r_o$  bzw. die Elektronegativität  $\chi_o$  von Sauerstoff sind 1,4 nm bzw. 3,5*

Betrachtet man nun in diesem Zusammenhang die in dieser Arbeit relevanten Oxide ZrO<sub>2</sub> und Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, deren korrosionsbedingte Auflösung in die verschiedenen Schmelzphasen, so zeigt sich, dass Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, unabhängig von der Ionenkoordinierung, im Bereich der amphoterer Komponenten liegt, während ZrO<sub>2</sub> am oberen Bereich der amphoterer Komponenten und mit steigender Koordinierung >7 sogar in den Bereich  $I_c > 1.7$  kommt und somit nach der Definition des Ionen-Sauerstoff-Parameters als Netzwerkbildner fungiert. Dadurch wird deutlich, dass die Funktion des aufgelösten ZrO<sub>2</sub> in der Schmelze von der dortigen Koordinierung, somit vom Ionenradius und schlussendlich von der Schmelzchemie aber auch der Temperatur, die ebenfalls einen Einfluss auf die Ionenkoordinierung hat, abhängig ist. Die unterschiedlichen Rollen haben wiederum Einfluss auf die Viskosität der Schmelze und somit auch indirekt auf die weitere Korrosion des ZrO<sub>2</sub>-Erzeugnisses.

### 4.2.3 Netzwerkformer/-bildner:

Bei der Gruppe der netzwerkformenden Komponenten handelt es sich um Elemente bzw. deren Oxide, die in der Lage sind ohne weitere Bausteine selbstständig ein Glasnetzwerk/-gitter

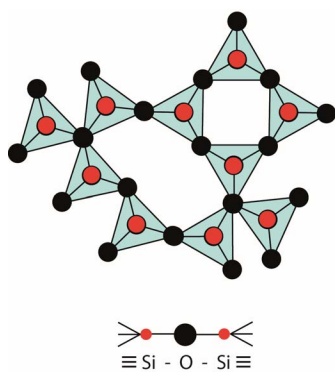


Abb. 4.2-1: Schematische Darstellung eines reinen SiO<sub>2</sub>-Glasnetzwerks mit langen, untereinander verbundenen Tetraederketten.

aufzubauen. Typischerweise sind die Elemente dieser Gruppe 3 bis 4-fach koordiniert und können somit stabile Netzwerke selbst aufbauen. Dabei verbinden sich die Polyeder über ein verbindendes O<sup>0</sup>-Ion (engl. bridging oxygen ion, kurz BO). Netzwerkbildner werden auch im Allgemeinen als saure Komponenten bezeichnet, mit SiO<sub>2</sub> als bekanntestem Vertreter. Ein sehr bekannter Vertreter eines reinen Glases, das ausschließlich aus Netzwerkbildnern aufgebaut ist, ist das in vielen Laboren eingesetzte hochtemperaturstabile SiO<sub>2</sub>-Glas (Abb. 4.2-1). Neben SiO<sub>2</sub> können auch die Oxide B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aber auch Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, GeO<sub>2</sub> und As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eigenständige Gläser aufbauen.



## 4.2.4 Netzwerkwandler

Bei der Gruppe der Netzwerkwandler handelt es sich um Komponenten die keine Gläser aufbauen können. Nur in Kombination mit netzwerkbildenden Komponenten können Netzwerk-wandler ins Glasnetzwerk eingebaut werden. Netzwerk-wandler werden auch als basische Komponenten bezeichnet. Diese weisen i.d.R. eine deutlich höhere Sauerstoffkoordination als die netzwerkbildenden Elemente auf. Wie der Name schon sagt, wirken diese Komponenten netzwerk-wandelnd und somit ver-ändernd auf die Glasstruktur und folglich die Eigenschaften. So werden Komponenten aus dieser Gruppe bei der Glasverarbeitung aber auch in der metallschmelzenden Industrie bei der Steuerung von Schlackeneigenschaften eingesetzt um beispielsweise den Schmelzpunkt zu senken.

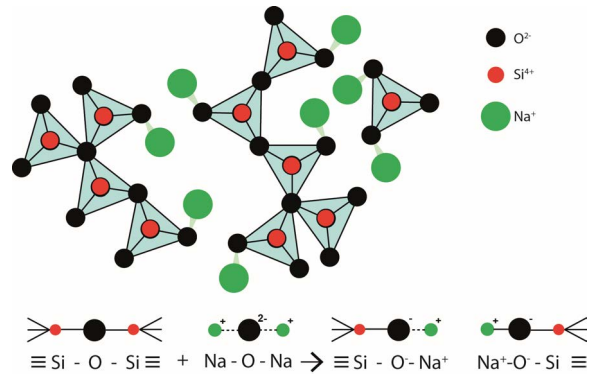


Abb. 4.2-2: Schematische Darstellung eines Na-Si-Glases, das im Unterschied zum reinen  $\text{SiO}_2$ -Glas kürzere Tetraederketten aufweist. Angedeutet ist das Funktionsprinzip von Netzwerkwandlern am Beispiel von  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Durch die Eigenschaft, Verbindungen im vorhandenen Netzwerk aufzubrechen, entstehen durch Netzwerk-wandler nicht-bindende (engl. non-bridging oxygen ions, kurz NBO) O-Ionen und kleinere Oxidketten (siehe Abb. 4.2-2), die in erster Linie eine Senkung der Viskosität der Glasschmelze zur Folge haben.

Das Verhältnis von NBO je tetraedrisch koordiniertem Metallion  $\left(\frac{\text{NBO}}{\text{T}}\right)$  gibt dabei indirekte Auskunft über den Depolymerisationsgrad der Schmelze (Gl. 4.2-13<sup>[180]</sup>). Die bekanntesten Vertreter der Gruppe der Netzwerk-wandler sind  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{MgO}$ . Aber auch  $\text{FeO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  und einige andere wirken ausschließlich netzwerk-wandelnd.

$$\text{Gl. 4.2-13} \quad \frac{\text{NBO}}{\text{T}} = \frac{2 \cdot (X_{\text{MO}} + X_{\text{M}_2\text{O}} + 3 \cdot f \cdot X_{\text{M}_2\text{O}_3} - X_{\text{Al}_2\text{O}_3} - (1-f) \cdot X_{\text{M}_2\text{O}_3})}{(X_{\text{SiO}_2} + 2 \cdot X_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 2 \cdot (1-f) \cdot X_{\text{M}_2\text{O}_3})}$$

Dabei entspricht X der Molfraktion, f dem Anteil an  $\text{M}_2\text{O}_3$ , der als Netzwerk-wandler agiert, wobei  $\text{M}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  usw. ist,  $\text{MO} = \text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{NiO}$  usw. und  $\text{M}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  usw.

Die Werte reichen von 0, in einem vollständig polymerisierten 3-dimensionalen  $\text{SiO}_2$ -Netzwerk, über 1 (2-dimensionale Schichten) und 2 (Ketten und einzelne Silikatringe) bis hin zu 4, in einem vollständig depolymerisierten  $2\text{CaO-SiO}_2$ -Netzwerk aus einzelnen  $\text{SiO}_4^{4-}$ -Monomeren<sup>[181]</sup>.

In der Literatur, u.a. in MILLS<sup>[180]</sup>, ist häufig der Wert Q zu finden, der eingeführt wurde, um einen mit der Viskosität koinzidierenden, von  $\frac{\text{NBO}}{\text{T}}$  abhängigen Wert zu schaffen. Dabei ist Q nach Gl. 4.2-14 wie folgt definiert.

$$\text{Gl. 4.2-14} \quad Q = 4 - \frac{\text{NBO}}{\text{T}}$$

Somit steigt Q mit steigender Viskosität und bei fallendem  $\frac{\text{NBO}}{\text{T}}$ .

### 4.2.5 Netzwerkstabilisatoren

Sogenannte Netzwerkstabilisatoren können sowohl als Wandler aber auch als Bildner fungieren. Allerdings können sie keine eigenen Netzwerke, wie die Netzwerkbildenden Komponenten aufbauen. Netzwerkstabilisierende Elemente können sowohl niedrige, als auch hohe Koordinationszahlen aufweisen. Die Glaszusammensetzung/-chemie und auch die Temperatur der Schmelze entscheiden dabei über ihre Rolle im Glasnetzwerk. Die Zusammenhänge sind dabei sehr komplex, weshalb die Rolle einer nominell netzwerkstabilisierenden Komponente in einer Glasschmelze nicht immer eindeutig zugeordnet werden kann.

Netzwerkstabilisatoren werden auch als Amphotere bezeichnet, d.h. sie können sowohl als Säure aber auch als Base tätig sein. Die Molfraktion an basischen Komponenten im Verhältnis zu den Netzwerkstabilisatoren ist dabei ausschlaggebend für die Rolle der Stabilisatoren. Diese Zusammenhänge ergeben sich aus einfachen Ladungsausgleichsreaktionen.

Wird z.B. ein  $\text{AlO}_4^{5-}$ -Polyeder als netzwerkbildende Komponente in ein  $\text{SiO}_4^{4-}$ -Netzwerk eingebaut, also ein  $\text{Si}^{4+}$  durch ein  $\text{Al}^{3+}$  ersetzt, kann dies nur geschehen, wenn gleichzeitig ein Ladungsausgleich z.B. in Form eines  $\text{Na}^+$  erfolgt<sup>[182]</sup>. Daraus ergibt sich:

Wenn  $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Na}_2\text{O}} \leq 1$ , dann agieren die Al-Ionen als Netzworkbildner und gleichen somit den netzwerkspaltenden Einfluss der Netzworkwandler aus.

Wenn  $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Na}_2\text{O}} > 1$ , also zu wenige  $\text{Na}^+$  für den Ladungsausgleich vorhanden sind, dann wirken die überschüssigen Al-Ionen netzwerkandelnd und wirken somit einem hohen Polymerisationsgrad entgegen. Dabei können sogenannte „freie“  $\text{O}^{2-}$ -Ionen entstehen.

Am Beispiel von einem Natrium-Alumo-Silikat-Gals (Abb. 4.2-3) kann dies veranschaulicht werden. Typische Vertreter vom Netzwerkstabilisatoren sind  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , aber auch die in dieser Arbeit relevanten Oxide  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  können, gemäß ihrer  $I_C$ -Werte, netzwerkstabilisierend wirken.  $\text{ZrO}_2$  kann sogar  $I_C$ -Werte von über 1,7 annehmen und befindet sich damit im Bereich der netzwerkformenden Oxidkomponenten.

Dies bedeutet, dass die in den Korrosionsexperimenten (siehe Kapitel 6) in die Schmelzphase übergehende Keramikbestandteile  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , je nach Schmelzzusammensetzung und Temperatur, unterschiedliche Auswirkungen auf die Schmelzphase haben können. So kann die Viskosität gesenkt oder aber auch erhöht werden, was einen großen Einfluss auf das weitere Korrosionsverhalten haben kann. Um die Korrosionsvorgänge von stabilisierten  $\text{ZrO}_2$ -Materialien im Kontakt zu unterschiedlichen Schmelzen verstehen zu können, ist es deshalb von großer Bedeutung möglich genaueste Kenntnis über Schmelzstruktur/-basizität/-viskosität zu besitzen.

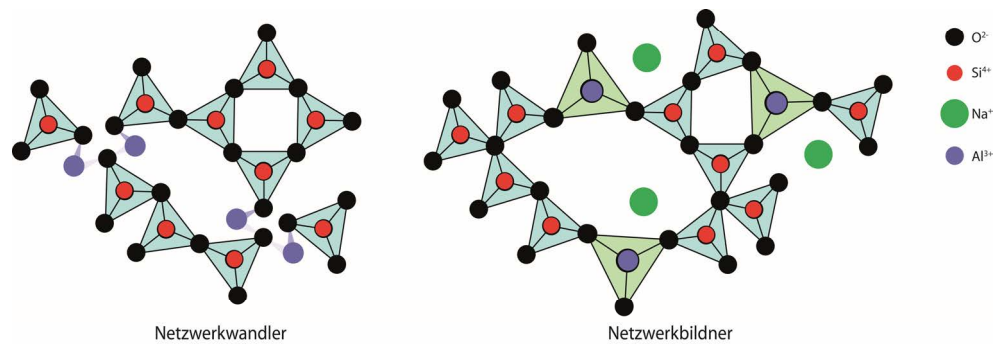


Abb. 4.2-3: Binäres Funktionsprinzip von Netzwerkstabilisatoren am Beispiel von  $Al_2O_3$  in einem  $SiO_2$ -Glas als Netzwerkwandler (links) und in einem Na-Si-Glas als Netzwerkbildner (rechts).

Mit dem Basiswissen über die Glasnetzwerkbausteine und deren Funktionsweise in Abhängigkeit von unterschiedlichsten Faktoren ist es nun möglich, die komplexeren Zusammenhänge der eigentlichen Schmelzeigenschaften, wie Basizität und Viskosität der synthetisierten Schmelzen genauer zu betrachten (siehe Kapitel 4.5 & 4.6).

### 4.3 Glassynthese

Die in dieser Arbeit verwendeten Modellschmelzen wurden alle nach dem gleichen Präparationsprinzip hergestellt. Hierzu wurden die Oxidpulver bzw. Karbonatpulver bei 110°C im Trockenschrank getrocknet und die Pulver  $Al_2O_3$  und  $SiO_2$  bei 950°C für 12 h kalziniert, um das in kleinen Mengen enthaltene strukturell gebundene Wasser zu entfernen.

Die getrockneten und entwässerten Pulver wurden anschließend eingewogen und das entstandene Pulvergemisch zunächst händisch, mit Hilfe eines Spatels, gut durchmischt. Danach wurde das Pulvergemisch aufgrund der Menge auf drei Mahlbecher aufgeteilt und in einer Planetenkugelmühle vom Typ Pulverisette 501 (Fritsch, Idar-Oberstein, Deutschland) aufgemahlen und für 20 min homogenisiert. Danach erneut händisch durchmischt, gedrittelt und nochmals 20 min in der Planetenkugelmühle homogenisiert.

Das auf diese Weise erhaltene homogene Oxidpulvergemisch wurde anschließend, in zuvor mit HF gereinigten Platintiegel, in einem Bottomloader Rohrofen vom Typ BLF1700 (Carbolite, Hope, UK) aufgeschmolzen und homogenisiert. Die Pulvergemische wurden dabei zunächst zur Dekarbonatisierung mit 1 K/min auf 1000°C erhitzt, für 1 h gehalten und anschließend mit 10 K/min auf 1300°C erhitzt und weitere 3h gehalten, um sämtliches  $CO_2$  aus den karbonatischen Ausgangspulvern auszutreiben. Das auf diese Weise dekarbonatisierte Glas wurde dann weiter mit 10 K/min auf 1600°C erhitzt und ca. 6 h gehalten, um eine genügend hohe Temperatur und Zeit für eine entsprechend hohe Schmelzkonvektion und somit gute Schmelzdurchmischung zu gewährleisten.

Anschließend wurden die Platintiegel mit der Glasschmelze in einem Wasserbad auf RT abgeschreckt. Das erstarrte Glas wurde mit Hilfe eines Hartmetallmeißels aus dem Platintiegel entfernt, grob zerkleinert, in der Planetenkugelmühle homogenisiert und wiederum bei 1600°C aufgeschmolzen und homogenisiert. Das Glas wurde wiederum abgeschreckt, aus

dem Tiegel gebrochen und größtenteils zu einem feinen Pulver aufgemahlen. Ein kleines Bruchstück wurde jeweils abgezweigt und der späteren Glasanalyse (Kapitel 4.4) zugeführt.

Die fertigen, homogenen Glaspulver wurden anschließend im Exsikkator trocken gelagert. Die folgende Tab. 4.3-1 gibt einen Überblick über die eingewogenen Ausgangspulver (Oxid- und Karbonatpulver) der jeweiligen zu synthetisierenden Gläser.

Tab. 4.3-1: Übersicht über die „Kochrezepte“ zur Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Silikatschmelzen.

Pulver in [g]	Rezept für 25 g Glas					
	NS	NAS	CAS	CMAS <sup>[22]</sup>	CMAS+ <sup>[183]</sup>	Synth. Schlacke <sup>[184]</sup>
SiO <sub>2</sub>	19,8750	17,1984	10,8	12,1125	11	5,8633
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---	4,8604	9,175	2,97	2,75	3,1188
CaCO <sub>3</sub>	---	---	8,9686	14,8005	12,9398	14,4281
MgO	---	---	---	1,625	1,5	1,3473
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8,7641	5,0296	---	---	---	---
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---	---	---	---	2	4,8524
Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	---	---	---	---	---	2,3875
NiO	---	---	---	---	0,5	---

## 4.4 Glasanalyse

Die Proben zur Glasanalyse wurden zur Absicherung der vollständigen Dekarbonatisierung und zur Wassergehaltsbestimmung stichprobenartig mit Hilfe der Raman-Spektroskopie und der IR-Spektroskopie analysiert. Dabei konnten Restwassergehalte in Form von OH-Verbindungen von unter 0,1 % und keine Restkarbonate nachgewiesen werden, was die vollständige Umsetzung der karbonatischen Ausgangspulver belegt. Teile der Glaspulver wurden zusätzlich mittels XRD auf kristalline Phasen untersucht, die sich ggf. beim Abkühlen gebildet haben können und somit die chemische Zusammensetzung der eigentlichen Schmelze beeinflussen. Es konnten keine kristallinen Ausfällungsprodukte nachgewiesen werden. Des Weiteren wurden mit Hilfe von EMPA die Homogenität und der tatsächliche Elementgehalt untersucht. Die Gläser waren homogen in ihrer Zusammensetzung mit nur sehr geringen Abweichungen von der Idealzusammensetzung (vgl. Tab. 4.4-1).

Einzigste Ausnahme stellt die NS-Schmelze dar. Bei dem Aufschmelzprozess konnte ein Abdampfen des Na<sub>2</sub>O, trotz geschlossenem Platintiegels, nicht vollständig verhindert werden, was zu einem stetig steigenden SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O-Verhältnis führte.

Der durch das Aufmahlen verursachte Materialabrieb der YSZ-Mahlbecher beläuft sich bei allen Zusammensetzungen auf einen Gesamtwert von unter 0,2 wt% ZrO<sub>2</sub> im fertigen Glaspulver. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> war nicht nachweisbar. Eine tabellarische Übersicht über die synthetisierten Glaspulver und deren Zusammensetzung ist in Tab. 4.4-1 gegeben.

Tab. 4.4-1: Ideale chemische Zusammensetzungen der synthetisierten Glaspulver, mit Stichprobenartiger Qualitätsprüfung mittels EMPA in [wt%] (oben) und in [mol%] (unten).

Oxide in [wt%]	Gläser					
	NS	NAS <sup>*)</sup>	CAS <sup>*)</sup>	CMAS <sup>[22] *)</sup>	CMAS+ <sup>[183]</sup>	Synth. Schlacke <sup>[184]</sup>
SiO <sub>2</sub>	80	68,74 (69,69)	43,19 (43,86)	48,07 (48,34)	44	23,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---	19,44 (19,62)	36,65 (35,88)	11,86 (12,22)	11	12,5
CaO	---	---	20,16 (19,86)	33,13 (32,47)	29	32,4
MgO	---	---	---	6,94 (6,68)	6	5,4
Na <sub>2</sub> O	20	11,82 (10,48)	---	---	---	---
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---	---	---	---	8	17,5
MnO	---	---	---	---	---	8,9
NiO	---	---	---	---	2	---

<sup>\*)</sup> wurden Stichprobenartig mittels EMPA überprüft -Sollwert (Istwert)

Oxide in [mol%]	Gläser					
	NS	NAS	CAS	CMAS <sup>[22]</sup>	CMAS+ <sup>[183]</sup>	Synth. Schlacke <sup>[184]</sup>
SiO <sub>2</sub>	80,5	75 (75,44) #)	50 (50,83) #)	48,13 (48,20) #)	46,26	26,78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---	12,5 (12,52) #)	25 (24,51) #)	6,96 (7,18) #)	6,81	8,4
CaO	---	---	25 (24,66) #)	35,3 (34,69) #)	32,67	39,56
MgO	---	---	---	9,62 (9,93) #)	9,4	9,17
Na <sub>2</sub> O	19,5	12,5 (12,05) #)	---	---	---	---
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---	---	---	---	3,16	7,5
MnO	---	---	---	---	---	8,6
NiO	---	---	---	---	1,69	---

#) in mol% umgerechnete Istwerte in ( )

## 4.5 Basizität

Das Feld der Basizitätsbestimmung von silikatischen Schmelzen ist äußerst komplex, da die Rolle der einzelnen Oxidkomponenten im SiO<sub>2</sub>-Netzwerk von vielen Faktoren abhängt, u.a. spielt die Gesamtchemie eine sehr große Rolle. Es gibt allerdings einige Arbeiten, die die Zusammenhänge gut aufbereiten. Dabei sein besonders auf die Arbeiten von MYSEN<sup>[185]</sup>, MILLS<sup>[186]</sup> und die Arbeiten von DUFFY et al.<sup>[178, 187-195]</sup> hingewiesen. Im Folgenden werde nur einige, für diese Arbeit besonders wichtige Zusammenhänge herausgestellt, um das Thema Basizität und dessen Wichtigkeit für die Korrosionsstudien zu unterstreichen. Es gibt viele unterschiedliche Definitionen von Basizität und deshalb unterschiedliche Ansätze die Basizität von Schmelzen zu beschreiben bzw. zu bestimmen.

### 4.5.1 Klassische Basizität

Die Schmelzbasizität gibt Auskunft über den chemischen Charakter der Schmelze. Die experimentelle Bestimmung der Basizität von Multikomponenten-Schmelzen bei hohen Temperaturen ist sehr schwierig und stark fehlerbehaftet, weshalb viele Versuche unternommen wurden die Basizität anhand der Zusammensetzung zu berechnen. Die ersten Anliegen die Basizität einer oxidischen Schmelze zu berechnen bzw. vorherzusagen haben in der metallschmelzenden Industrie ihren Ursprung, da hier das genaue Einstellen der Schlackenbasizität eine wichtige Rolle in der Metallerzeugung spielt. Hauptbestandteile einer typischen Schlacke sind CaO ±MgO und SiO<sub>2</sub>, weshalb die ersten Ansätze sich lediglich auf diese Bestandteile konzentrierten. Nach der klassischen Einteilung nach BLUM<sup>[196]</sup> (Gl.4.5-1) wird dabei der CaO ±MgO-Gehalt, welcher dem basischen Anteil entspricht, ins Verhältnis zum SiO<sub>2</sub>-Anteil

der Schmelze, welcher dem sauren Anteil entspricht, gesetzt. Ist das Verhältnis  $<1$  spricht man von einer sauren, bei  $>1$  von einer basischen Schmelze/Schlacke.

$$\text{Gl.4.5-1} \quad \frac{\%(\text{CaO})}{\%(\text{SiO}_2)} \quad \text{bzw.} \quad \frac{x(\text{CaO})+(MgO)}{(\text{SiO}_2)}$$

Ein weiteres, frühes Modell zur Berechnung der Basizität geht auf PLATZ<sup>[197]</sup> zurück (Gl.4.5-2), der zusätzlich den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil mit einbezieht, dabei aber nicht dessen amphoteren Charakter berücksichtigt.

$$\text{Gl.4.5-2} \quad \frac{\%(\text{CaO})}{\%(\text{SiO}_2)+\%(\text{Al}_2\text{O}_3)}$$

Da diese Modelle allerdings sehr realitätsfern sind und eine Schmelze oder Schlacke aus vielen weiteren Komponenten besteht, die ebenfalls einen sauren, basischen oder amphoteren Charakter haben, wurde diese Berechnung im Laufe der Zeit um die Komponenten  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  und beliebige, weitere Metalloxide erweitert. Eine Übersicht hierzu findet sich im MILLS<sup>[167]</sup>.

Nach der klassischen Einteilung werden hierbei die „basischen“ Komponenten einer Schmelze ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  etc.) ins Verhältnis zu den „sauren“ Komponenten ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , etc.) gesetzt. Dabei werden die unterschiedlichen Komponenten durch angepasste Multiplikatoren, je nach Basizität, unterschiedlich stark gewichtet. Amphotere Komponenten, wie beispielsweise das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  werden in der Literatur meist den sauren Komponenten zugeordnet.

Die Basizität der in dieser Arbeit verwendeten silikatischen Schmelzen wurde auf unterschiedliche Weise berechnet. Die klassische Basizitätsberechnung der Schmelzen wurde mit Hilfe der Modelle von WHITELEY<sup>[198]</sup> und WINKLER<sup>[199]</sup> durchgeführt, welche beide auf den Formeln (Gl.4.5-1 & Gl.4.5-2) von BLUM<sup>[196]</sup> und PLATZ<sup>[197]</sup> basieren und lediglich eine, um die Komponenten  $\text{P}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und beliebige Metalloxide (Abk.  $\text{MeO}$ ) unterschiedlichster Valenz, erweitert wurden. So ergeben sich folgende Formeln zur Berechnung der Schmelzbasizität nach WHITELEY<sup>[198]</sup> (Gl.4.5-3) und WINKLER<sup>[199]</sup> (Gl.4.5-4)

$$\text{Gl.4.5-3} \quad \frac{x(\text{MeO})-3x(\text{P}_2\text{O}_5)}{x(\text{SiO}_2)}$$

$$\text{Gl.4.5-4} \quad \frac{x(\text{MeO})}{x(\text{SiO}_2)+2x(\text{P}_2\text{O}_5)+\frac{1}{2}x(\text{Al}_2\text{O}_3)+\frac{1}{2}x(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$$

Dabei werden für die einzelnen Komponenten die Mol-Anteile eingesetzt.

Eine Besonderheit tritt bei der Berechnung nach WHITELEY<sup>[198]</sup> auf. Hier wird die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Komponente, die einen amphoteren Charakter hat, nicht den sauren Komponenten im Nenner, sondern den basischen Komponenten im Zähler zugeordnet. WINKLER<sup>[199]</sup> differenziert weiter. Er zählt zu den sauren Komponenten außer  $\text{SiO}_2$  auch  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hinzu, wobei die Gewichtung der Komponenten mit amphoterem Charakter ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) mit dem Faktor 0,5 deutlich niedriger ist, als die der wahren netzwerkbildenden Komponenten  $\text{SiO}_2$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

### 4.5.2 Optische Basizität

Ein weiterer Ansatz, die Basizität von oxidischen Schmelzen zu bestimmen, kommt von DUFFY & INGRAM<sup>[178]</sup>. Ihr Modell basiert auf der Säure-Basen-Definition nach Lewis bzw. Lux und Flood. Sie gehen davon aus, dass die Basizität einer „basischen“ Komponente der Affinität Elektronen (bzw. O<sup>2-</sup>-Ionen) an eine „saure“ Komponente abzugeben gleich kommt. Ersetzt man nun die „saure“ Komponente durch ein passendes Tracer-Ion mit einer speziellen Elektronenschalenkonfiguration, kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen dem bekannten Metallion und der zu untersuchenden basischen Komponente. Die Elektronenübergänge bzw. die kovalente Anbindung von O<sup>2-</sup> können mittels spektroskopischer Untersuchungen in Form von Ausdehnungen der äußeren Metallionorbitale nachgewiesen werden. Dieser Effekt der Orbitalausdehnung wird auch als nephelauxischer Effekt bezeichnet, was aus dem Griechischen übersetzt so viel wie Wolkenausdehnung bedeutet. Eine Zusammenfassung zum Thema nephelauxischer Effekt findet sich in TCHOUGREEFF<sup>[200]</sup>. Typische Tracer-Ionen, die diesen Effekt deutlich zeigen, sind u.a. Tl<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup> und Bi<sup>3+</sup><sup>[178, 193]</sup>. In einer weiteren Arbeit<sup>[192]</sup> haben Duffy & Ingram nachgewiesen, dass es sich zwischen dem zu analysierenden Medium und dem Tracer-Ion um 3P<sub>1</sub>←1S<sub>0</sub> Übergänge handelt, die linear proportional zur sogenannten Jørgensen Zahl  $\psi$  sind<sup>[178, 192]</sup>, welche wiederum aus den nephelauxischen Parametern  $\xi$  berechnen lässt (Gl.4.5-5),

$$\text{Gl.4.5-5} \quad (1 - \xi) = \psi \cdot \kappa$$

wobei  $\psi$  und  $\kappa$  Parameter zur Beschreibung des Ligandenumfelds bzw. des zentralen Metallions sind<sup>[192]</sup>.

Dies wiederum ermöglicht, laut den Autoren, eine genaue Charakterisierung der zu untersuchenden Oxidkomponente basierend auf der Jørgensen Zahl<sup>[178, 192]</sup> und lässt weiter eine quantitative Interpretation der Lewis Basizität der untersuchten Oxidkomponente zu<sup>[192]</sup>.

In Ihrer Arbeit leiten sie weiter aus dem linearen Zusammenhang zwischen der Zahl  $h$  und der Schwingungsfrequenz  $\nu$  folgende Beziehung ab (Gl.4.5-6),

$$\text{Gl.4.5-6} \quad \Delta\nu = \iota \cdot \psi$$

wobei  $\iota$  eine lediglich vom Tracer-Ion abhängige Konstante (Werte aus <sup>[178]</sup>) ist und  $\Delta\nu$  der gemessene Frequenzshift in Kilokayser [kk] bzw. die Wellenzahlen in x1000 cm<sup>-1</sup> vom ungebundenen, freien Tracer-Ion (Werte aus <sup>[178]</sup>) zum 3P<sub>1</sub>←1S<sub>0</sub> Übergang in der zu untersuchenden Ligandenfeldumgebung. So ergibt sich nach DUFFY & INGRAM<sup>[192]</sup> folgende allgemeine Formel (Gl.4.5-7) zur Bestimmung der optischen Basizität eines Mediums.

$$\text{Gl.4.5-7} \quad \Lambda = \frac{\zeta'}{\zeta_{\text{O}^{2-}}}$$

$\zeta'$  bzw.  $\zeta$  beziehen sich auf einatomige Anionen und deren unpolarisierten bzw. polarisierten Zustand (also.  $\zeta'=0$  und  $\zeta_{\text{O}^{2-}}=\text{O}^{2-}$ ). Da eine zu untersuchenden Komponente allerdings auch unterschiedlichen Kationen A, B beinhalten kann, die die Elektronenabgabe der O<sup>2-</sup>-Ionen be-

einflussen (Elektronegativität), müssen kationspezifische Korrekturfaktoren, sogenannte basizitätsmoderierende Parameter  $\gamma_A$  und  $\gamma_B$  eingeführt werden<sup>[188]</sup>. Weiter müssen auch die Oxidationszahl (Valenz) der Kationen  $z_A, z_B$  und deren Verhältnis zur Anzahl der in der jeweiligen Komponente enthaltenen  $O^{2-}$ -Ionen  $i_A, i_B$  berücksichtigt werden<sup>[188]</sup>.

Anhand des Beispiels von  $Al_2SiO_5$  wird dies verdeutlicht. Kation A=Al, Kation B=Si und somit  $z_{Al}=3$  und  $z_{Si}=4$  und  $i_{Al}=2/5$   $i_{Si}=1/5$ . So ergibt sich folgende Formel (Gl.4.5-8) zur Berechnung der Optischen Basizität einer Oxidkomponente nach DUFFY & INGRAM<sup>[188]</sup>.

$$\text{Gl.4.5-8} \quad \Lambda_{Komp} = \frac{z_A \cdot i_A}{|z_O|} \cdot \frac{1}{\gamma_A} + \frac{z_B \cdot i_B}{|z_O|} \cdot \frac{1}{\gamma_B} + \dots$$

Im Falle einer Komponente mit nur einem Typ Kation wie z.B.  $Al_2O_3$  vereinfacht sich die Formel aus Gl.4.5-8 zu

$$\text{Gl.4.5-9} \quad \Lambda = \frac{1}{\gamma}$$

$\gamma_A$  und  $\gamma_B$  können nach folgender Formel unter zur Hilfenahme der Elektronegativität  $\chi_C$  nach PAULING<sup>[179]</sup> (Gl.4.5-10) berechnet werden<sup>[188]</sup>.

$$\text{Gl.4.5-10} \quad \gamma_A = 1.36 \cdot (\chi_A - 0.26)$$

So ergibt sich zur Berechnung der gesamt Basizität einer Schmelze zusammengesetzt aus Oxidkomponenten A und B folgende Gl.4.5-11<sup>[201]</sup>,

$$\text{Gl.4.5-11} \quad \Lambda = X_1 \cdot \Lambda_1 + X_2 \cdot \Lambda_2 + \dots = \frac{\sum x_1 n_1 \Lambda_1 + x_2 n_2 \Lambda_2 + \dots}{\sum x_1 n_1 + x_2 n_2 + \dots}$$

wobei in  $x_i$  die jeweiligen Molanteile sowie  $n_i$  die Anzahl der  $O^{2-}$ -Ionen des entsprechenden Oxids  $i$  sind.

Wie einige Arbeiten zeigen, stimmt die gemessene optische Basizität mit den nach Gl.4.5-11 errechneten z.T. sehr gut überein. Tab. 4.5-1 gibt einige der wichtigsten Oxidkomponenten zur Berechnung der optischen Basizität an, wie sie auch im Folgenden zur Berechnung der synthetisierten Schmelzen eingesetzt wurden.

Tab. 4.5-1: Einige wichtige Oxidkomponenten und deren Werte für Elektronegativität  $\chi_C$  nach PAULING<sup>[179]</sup>, Basizitätsmodulator  $\gamma$ , die optische Basizität  $\Lambda$  und der Anzahl an Sauerstoffatomen  $n$  je Oxid.

Oxidkomponente	Elektronegativität $\chi$ nach PAULING <sup>[179]</sup>	Basizitätsmoderator $\gamma$	optische Basizität $\Lambda_{Komp}$	Anzahl O-Atome $n_i$
SiO <sub>2</sub> A)	1,8	2,09	0,48	2
Na <sub>2</sub> O B)	0,9	0,87	1,15	1
K <sub>2</sub> O B)	0,8	0,73	1,36	1
CaO B)	1,0	1,01	0,99	1
MgO B)	1,2	1,28	0,78	1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> N)	1,5	1,69	0,59	3
MnO N)	1,5	1,69	0,59	1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> N)	1,9	2,23	0,45	3
FeO N)	1,8	2,09	0,48	1
NiO N)	1,8	2,09	0,48	1
TiO <sub>2</sub> N)	1,5	1,69	0,59	1
ZrO <sub>2</sub> N)	1,4	1,55	0,64	2
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> N)	1,2	1,28	0,78	3
HfO <sub>2</sub> N)	1,3	1,41	0,71	2

A) saure Komponente

B) basische Komponente

N) amphotere Komponente



Basierend auf der optischen Basizität  $\Lambda$  gibt es einige Abwandlungen bzw. Ergänzungen in der Literatur. Eine Mischung aus der klassischen Basizitätsdefinition nach BLUM<sup>[196]</sup> bzw. PLATZ<sup>[197]</sup> (Gl.4.5-1 & Gl.4.5-2) und der optischen Basizität  $\Lambda$  nach DUFFY & INGRAM<sup>[178, 187-195, 201]</sup> (Gl.4.5-11) stellt der Ansatz der „neuen Basizität“  $\Lambda_{new}$  nach SHANKAR et al.<sup>[202]</sup> dar. In ihrer Arbeit hatten sie die Intension, mit Hilfe der optischen Basizität die Viskosität verschiedenster Schmelzen und Schlacken errechnen zu können. Dabei ist ihnen aufgefallen, dass es insbesondere bei Hochofenschlacken eine nur sehr geringe Spannweite von Werten von ca. 0,7-0,75 bei der optischen Basizität gibt und dies, obwohl die Schlacken z.T. deutliche Unterschiede in den Viskositäten, die experimentell bestimmt wurden, zeigen. Deshalb haben sie die optische Basizität nach folgender Formel (Gl.4.5-12) neu definiert, um sie für die Zweck der Viskositätsberechnung für ein breites Feld von Schmelzen und Schlacken, mit Schwerpunkt auf  $Al_2O_3$ -reiche Schlacken, anzupassen.

$$\text{Gl.4.5-12} \quad \Lambda_{new} = \frac{\Lambda_{Bi}}{\Lambda_{Ai}} = \frac{\frac{\sum x_{B1} n_{B1} \Lambda_{B1} + x_{B2} n_{B2} \Lambda_{B2} + \dots}{\sum x_{B1} n_{B1} + x_{B2} n_{B2} + \dots}}{\frac{\sum x_{A1} n_{A1} \Lambda_{A1} + x_{A2} n_{A2} \Lambda_{A2} + \dots}{\sum x_{A1} n_{A1} + x_{A2} n_{A2} + \dots}}$$

wobei die optischen Basizität für die Gesamtheit basischen Komponenten  $B_i$  gesondert berechnet werden und, vergleichbar den Modellen nach BLUM<sup>[196]</sup> und PLATZ<sup>[197]</sup>, ins Verhältnis zu der gesondert berechneten optischen Basizität der sauren Komponenten  $A_i$  gesetzt werden. Im Gegensatz zu den alten Standard Modellen differenzieren SHANKAR et al. <sup>[202]</sup> das Verhalten der amphoteren Komponente  $Al_2O_3$ . Ist das molare Verhältnis von  $\frac{Al_2O_3}{B_i} > 1$ , wird  $Al_2O_3$  den basischen, bei  $\frac{Al_2O_3}{B_i} \leq 1$  den sauren Komponenten zugeordnet<sup>[203-205]</sup>. Die übrigen Komponenten mit amphoterem Charakter wurden nicht besonders berücksichtigt. MORINAGA et al.<sup>[206]</sup> (siehe <sup>[203]</sup>) zeigten am Beispiel des amphoteren Oxids  $TiO_2$ , dass in einer Schmelze mit  $\frac{CaO}{SiO_2} = 1$  das Verhältnis von  $\frac{T_i_{8-fach}^{4+}}{T_i_{4-fach}^{4+}} = 1$  ist, wobei die 8-fache Koordinierung für netzwerk wandelnde und die 4-fache Koordination für netzwerkformende Eigenschaften spricht. Daraus ergibt sich, wenn  $\frac{B_i}{A_i} = 1$ , die Basizität also ausgeglichen und somit neutral ist, verteilen sich die netzwerkstabilisierenden Oxide  $N_i$  gleichermaßen auf  $A_i$  und  $B_i$  und stabilisieren somit den neutralen Zustand.

Ein Nachteil der Berechnung der Basizität auf Grundlage von Gl.4.5-11 und Gl.4.5-12 ist, dass bei diesen Modellen die Kationen die zum Ladungsausgleich für den  $AlO_4^{5-}$ -Einbau ins  $SiO_4^{4-}$ -Netzwerk benötigt werden und somit nicht mehr für die Depolymerisation zur Verfügung stehen, nicht berücksichtigt werden. MILLS<sup>[207]</sup> hat die optische Basizität nach DUFFY & INGRAM<sup>[201]</sup> dahin abgewandelt, dass er für alumosilikatische Schmelzen die Kationen aus der Berechnung nimmt, die notwendig sind, um den Ladungsausgleich zu bewerkstelligen und somit  $\Lambda_{corr}$  eingeführt.

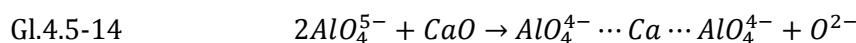
Üblicher Weise wird der Ladungsausgleich durch Kationen mit höherer Basizität  $\Lambda$  bzw. kleinere Elektronegativität  $\chi$  und größerem ionischem Bindungsgrad  $i$  bewerkstelligt. Diejenigen mit der höchsten Basizität werden als erstes kompensiert. Daraus ergibt sich folgende Reihenfolge für die wichtigsten basischen Kationen:  $K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ .

Anhand der CMAS-Schmelze aus dieser Arbeit wird dies veranschaulicht. Um den Ladungsausgleich von 6,96 mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und somit 13,92 mol%  $\text{AlO}_4^{5-}$  zu gewährleisten, werden, da kein  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  vorhanden sind, 6,96 mol% von  $\text{CaO}$  zum Ladungsausgleich im Netzwerk gebunden und stehen somit nicht mehr zur Berechnung von  $\Lambda_{\text{corr}}$  zur Verfügung. Somit müsste sich für die NAS- und die CAS-Schmelze ein Gleichgewicht ergeben, bei dem es keine freien und somit depolymerisierend wirkenden Kationen gibt<sup>[185]</sup>. Nach MILLS<sup>[207]</sup> gilt dies auch für weitere amphotere Oxide und deren Kationen, wie z.B.  $\text{Fe}^{3+}$ <sup>[185, 207-210]</sup>,  $\text{Ti}^{4+}$ <sup>[209, 211]</sup>, wobei die Zusammenhänge bei  $\text{Fe}^{3+}$  weitaus komplexer sind. Nach MYSEN<sup>[185]</sup> hängt das Verhalten des  $\text{Fe}^{3+}$  Ions und somit dessen Sauerstoffkoordination vom Verhältnis  $\frac{\text{Fe}^{3+}}{(\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+})}$  ab. Wenn  $\frac{\text{Fe}^{3+}}{(\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+})} > 0,3$  liegt eine tetraedrische Koordinierung und somit netzwerkbildende Eigenschaften vor, wogegen bei  $\frac{\text{Fe}^{3+}}{(\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+})} < 0,3$  eine oktaedrische Koordinierung und somit netzwerkumwandelnde Eigenschaften vorliegen.

Nach SUMITA et al.<sup>[208]</sup> wird das  $\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{3+}}$ -Verhältnis neben dem Sauerstoffpartialdruck auch stark von der übrigen Schmelzzusammensetzung bzw. der optischen Basizität  $\Lambda$  und somit der Konzentration und Form der basischen Komponenten beeinflusst. Dies liegt an der sich ändernden  $\text{O}^{2-}$ -Ionen Aktivität bzw. der steigenden Affinität der Schmelze Elektronen an das Kation abzugeben, welche wiederum mit dem Gehalt von beispielsweise  $\text{Na}_2\text{O}$  oder  $\text{CaO}$  steigt<sup>[212]</sup>. Steigt die Sauerstoffionenaktivität der Schmelze  $a_{\text{O}^{2-}}$  verschiebt sich das Gleichgewicht in Gl.4.5-13 zugunsten von  $\text{Fe}^{2+}$  und steigt dagegen z.B. die  $a_{\text{CaO}}$  verschiebt sich das Gleichgewicht zu Gunsten von  $\text{Fe}^{3+}$ .



Folgendes Beispiel verdeutlicht diesen Sachverhalt. In einer CAS-Schmelze werden einige  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen zum Ladungsausgleich für die  $\text{AlO}_4^{5-}$ -Polyeder benötigt.



Je mehr  $\text{CaO}$  nun der Alumosilikatschmelze zugeführt wird, desto mehr freies  $\text{O}^{2-}$  wird in die Schmelze abgegeben. Dies funktioniert aber nur, solange Netzwerkstabilisatoren, wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  anwesend sind. Sobald das  $\text{CaO}$  nicht mehr für den Ladungsausgleich benötigt wird, steigt die  $\text{CaO}$ -Aktivität und somit die optische Basizität  $\Lambda$  an und Das Gleichgewicht aus Gl.4.5-13 verschiebt sich zu Gunsten von  $\text{Fe}^{3+}$ .

Eine genaue Bestimmung/Messung des  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisses wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Für die untersuchten Schmelzen wird jedoch vereinfachend angenommen, dass alles Fe als  $\text{Fe}^{3+}$  vorliegt. Diese Vereinfachung wird dadurch begründet, dass die Schmelzen unter oxidierenden Bedingungen synthetisiert wurden und somit ein Überschuss an  $\text{O}_2$  vorhanden sein muss, der das Gleichgewicht aus Gl.4.5-13 zugunsten von  $\text{Fe}^{3+}$  verschiebt, unabhängig von dem Gehalt an  $\text{CaO}$  bzw.  $\text{MgO}$ . Ein weiterer Grund für diese Annahme ist die Tatsache, dass in den Fe-haltigen Schmelzen CMAS+ und der synth. S. nicht alles  $\text{CaO}$  zum Ladungsausgleich benötigt wird und somit freies  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$  vorhanden ist.

Diese Beispiele veranschaulichen, wie komplex die Zusammenhänge zur Berechnung der Basizität einer Schmelze sein können und zeigen weiter, dass es bei den verschiedenen Modellen immer um eine mehr oder weniger starke Vereinfachung handelt, da niemals alle basizitätsbeeinflussende Faktoren berücksichtigt werden können. Alleine die Rolle der Netzwerkstabilisatoren ist sehr vielfältig und von sehr vielen physikalischen und chemischen Größen abhängig, weshalb sie in den oben dargestellten Modellen lediglich ansatzweise in der Berechnung berücksichtigt werden können. Auch die Bestimmung der Rolle der  $Y_2O_3$  bzw.  $ZrO_2$ -Komponente ist dadurch nicht möglich, weshalb eine experimentelle Abschätzung anhand des in Kapitel 4.7 gezeigten Verfahrens notwendig ist.

### 4.5.3 Ergebnisse und Diskussion

In der folgenden Tab. 4.5-2 und Abb. 4.5-1 ist das berechnete  $\frac{NBO}{T}$ -Verhältnis nach Gl.4.2-13 sowie die jeweilige berechnete Basizität nach den oben vorgestellten Modellen (Gl.4.5-3/4, Gl.4.5-11/12) für die synthetisierten Modellschmelzen aufgeführt. Es ist zu beachten, dass die Zahlenwerte der klassischen Basizitätsmodelle aufgrund des grundlegend unterschiedlichen Ansatzes nicht direkt mit denen der optischen Basizitätsmodelle vergleichbar sind.

Tab. 4.5-2: Berechnete  $\frac{NBO}{T}$ -Verhältnisse bzw. Basizitätswerte der synthetisierten Schmelzen nach den gegebenen Modellen.

Model	Silikatschmelze					
	NS	NAS	CAS	CMAS <sup>[22]</sup>	CMAS+ <sup>[183]</sup>	synth. Schlacke <sup>[184]</sup>
$\frac{NBO_{[180]}}{T}$	0,48	0	0	1,22	1,02	1,41
WHITELEY <sup>[198]</sup>	0,24	0,33	1	1,08	1,16	2,73
WINKLER <sup>[199]</sup>	0,24	0,15	0,4	0,87	0,85	1,65
$\Lambda$ <sup>[178, 187-190, 195, 201]</sup>	0,55	0,54	0,59	0,62	0,61	0,64
$\Lambda_{new}$ <sup>[202]</sup>	2,28	2,09	1,85	1,99	1,83	1,63
$\Lambda_{corr}$ <sup>[207]</sup>	0,55	0,5	0,53	0,61	0,58	0,61

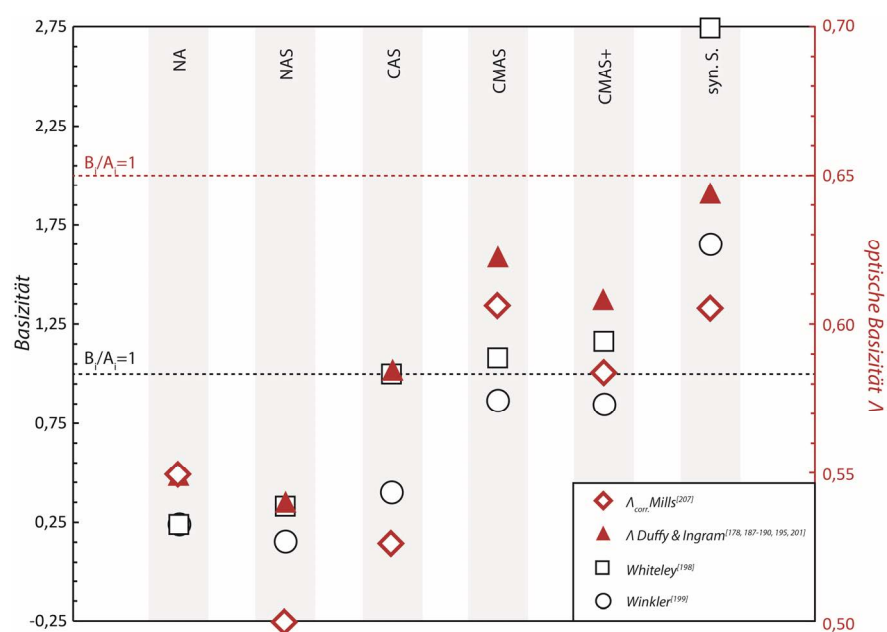


Abb. 4.5-1: Errechnete Werte für die optische Basizität  $\Lambda$  bzw. die korrigierte optische  $\Lambda_{corr}$  und die klassische Basizität.

Aus Tab. 4.5-2 bzw. Abb. 4.5-1 ist ersichtlich, dass die errechneten Basizitäten relativ zueinander für jedes Modell sehr ähnlich sind. So ergibt sich für die

*Klassische Basizität:*

WHITELEY<sup>[198]</sup>: NAS < NS < CAS < CMAS+ < CMAS < syn.S.

WINKLER<sup>[199]</sup>: NS < NAS < CAS < CMAS < CMAS+ < syn.S.

*Optische Basizität  $\Lambda$ :*

DUFFY & INGRAM<sup>[201]</sup>: NAS < NS < CAS < CMAS+ < CMAS < syn.S.

MILLS<sup>[207]</sup>: NAS < CAS < NS < CMAS+ < CMAS  $\approx$  syn.S.

Beim Vergleich der klassischen Modelle nach WHITELEY<sup>[198]</sup> und WINKLER<sup>[199]</sup> wird deutlich, in wie weit sich eine unterschiedliche Auslegung der Wirkungsweise der amphoteren Komponenten auf die errechnete Basizität auswirkt. Die Unterschiede in der Rangliste zwischen dem klassischen Whiteley- und dem Winkler-Modell sind auf die Tatsache zurückzuführen, dass Netzwerkstabilisatoren gar nicht bzw. ausschließlich als Netzwerkbildner berücksichtigt werden. Demnach sind die errechneten Werte der Basizität für die NS-Schmelze, die frei von amphoteren Komponenten ist, für beide Modelle identisch. Die übrigen Schmelzen, die alle wenigstens eine Komponente mit amphoterem Charakter aufweisen, weichen z.T. deutlich voneinander ab, sind allerdings im Trend konsistent. Am deutlichsten wird dies bei der CAS-Schmelze, die nach WHITELEY<sup>[198]</sup>, mit dem Wert von 1, ein neutrales und nach WINKLER<sup>[199]</sup>, mit dem Wert von 0,4, einen sauren Charakter zeigt.

Die Unterschiede bei den auf der optischen Basizität beruhenden Modellen sind drauf zurückzuführen, dass MILLS<sup>[207]</sup> den Ladungsausgleich für den  $AlO_4^{5-}$ -Einbau ins  $SiO_4^{4-}$ -Netzwerk berücksichtigt und somit nicht alle Metallionen als Netzwerkwandler zur Verfügung stehen. Dies wird besonders bei der NAS- und der CAS-Schmelze ersichtlich. Das Modell nach SHANKER<sup>[202]</sup> wird bei diesem Vergleich nicht berücksichtigt, da es speziell für hoch- $Al_2O_3$ -haltige Schlacken ausgelegt ist und somit lediglich für einen sehr speziellen Bereich Gültigkeit besitzt.

Unter der gegebenen Voraussetzung, dass es sich bei YSZ-Feuerfesterzeugnissen um „saure“ Materialien handelt, lässt sich aus den ermittelten Basizitätswerten der Schmelzen aus den klassischen Ansätzen sowie den optischen Ansätzen eine Vorhersage über die potentielle Korrosivität bzw. die Auflösung des  $ZrO_2$ -Materials der verschiedenen Schmelzen treffen. Generell würde dabei gelten, je basischer desto korrosiver ist die Schmelze im Kontakt zu  $ZrO_2$ -Erzeugnissen. Nach den oben genannten Klassifizierungen über den Ionen-Sauerstoff-Parameter  $I_c$  bewegen sich allerdings besonders  $Y_2O_3$  aber auch  $ZrO_2$  größten Teils noch im amphoteren Bereich zwischen 0,7 und 1,7 und das  $MgO$  aus den Proben SG10Mg bzw. IBU10Mg sogar bei 0,95, weshalb diese Vorstellung eines „sauren“ Materials bei YSZ-Materialien nur bedingt zutreffend ist. Die Korrosivität der Schmelzen lässt sich somit nicht ausschließlich anhand der berechneten Basizitätswerte festmachen. Die Rolle der aufgelösten Komponenten  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$  in der Schmelzstruktur ist hierfür entscheidend. Ein Ansatz, der sich mit dieser Fragestellung befasst, ist in Kapitel 4.7 aufgeführt. Dabei wird mittels Raman-Spektroskopie die Struktur der analysierten Glaszusammensetzungen analysiert, um Rückschlüsse auf

die Viskosität zu erhalten und, in einem weiteren Schritt, die Einflüsse von  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$  ( $MgO$ ) auf die Struktur untersucht.

## 4.6 Viskosität

Die Definition von Viskosität lautet wie folgt: „Viscosity is a measure of the ability of one layer to move over an adjacent layer of molecules.“<sup>[213]</sup> und „The viscosity is defined as the ratio of shear stress to shear rate, and can be viewed as internal friction in the material.“<sup>[185]</sup>. Sie ist folglich ein Maß für den materialinternen Widerstand, den ein Stoff aufbringt um einer Deformation bzw. Scherung oder Dehnung entgegenzuwirken.

Auf diesen physikalischen Grundlagen basiert die experimentelle Bestimmung der Viskosität eines Stoffes. Dabei werden geometrische Körper (Zylinder, Kugeln) in der Schmelze in Bewegung gesetzt und die Arbeit bestimmt, die die Schmelze/Flüssigkeit gegen die Bewegung des Körpers verrichtet, welche dann ein Maß für die Viskosität darstellt. Die gängigsten Methoden zur Bestimmung der Viskosität von Schmelzen und Schlacken bei hohen Temperaturen sind die Kugel-Fall-Methode und die Zylinder-Rotationsmethode bzw. einige abgewandelten Methoden, die unter Rotationsviskosimetrie zusammengefasst werden. Eine Übersicht über alle gängigen Methoden findet sich in MILLS<sup>[213]</sup>.

Die Viskosität  $\eta$  wird dabei in der Einheit [Pa·s] angegeben. Seltener findet sich auch die veraltete Einheit Poise [P bzw. Ps], wobei  $1 P = 0,1 Pa \cdot s$ . Der in der Glasindustrie wichtige Glasformationspunkt bei einer Temperatur  $T_g$  wird ebenfalls über die Viskosität  $\eta$  bestimmt. Er ist erreicht, wenn  $\eta$  einen Wert von  $10^{13} dPa \cdot s = 10^{13} P = 10^{12} Pa \cdot s$  annimmt. Dabei kommt es zu einigen Änderungen in der Schmelz- bzw. Glasstruktur.  $T_g$  stellt somit die Übergangstemperatur von Schmelzphase zur Glasphase dar.

Wasser bei  $20^\circ C$  hat eine Viskosität von  $0,001 Pa \cdot s$ , bei  $25^\circ C$  nur noch  $0,000891 Pa \cdot s$ , dagegen besitzt Olivenöl bei RT eine Viskosität von  $\approx 0,1 Pa \cdot s$  und flüssiger Honig  $\approx 10 Pa \cdot s$  und Fensterglas bei RT je nach Zusammensetzung zwischen  $10^{19}$ - $10^{21} Pa \cdot s$ , um nur einige Beispiele aus dem täglichen Alltag zu nennen, die zur späteren Größeneinordnung der synthetisierten Schmelzen dienen. Eine detaillierte Beschreibung der Viskosität von Schmelzen und Gläsern findet sich u.a. in MYSEN<sup>[185]</sup>.

Die Schmelzviskosität ist eine sehr wichtige Kenngröße, die für die Modellierung von Korrosionsprozessen mit der Beteiligung von Schmelzphasen notwendig ist. Die Viskosität einer Schmelze kann die Korrosion eines Materials auf unterschiedliche Weise beeinträchtigen. In einer Schmelze mit hoher Viskosität ist die Diffusionsgeschwindigkeit gelöster Stoffe deutlich vermindert. So können bei den Korrosionsexperimenten am Material-Schmelz-Kontakt unter Umständen gesättigte Schmelzschichten entstehen, wenn der Abtransport (Diffusion) des gelösten Materials in die dahinterliegende aufnahmefähige Schmelze langsamer ist, als die Materialauflösung am direkten Kontakt. Dadurch wird die Materialkorrosion stark verlangsamt und kann im Extremfall sogar zum Erliegen kommen. Hierfür finden sich in den im Rahmen

dieser Arbeit durchgeführten Korrosionstests (Kapitel 6.4) einige Beispiele einer Korrosionsbeschleunigung durch sehr niedrigviskose Schmelzen, aber auch eine starke Korrosionsverlangsamung, als Folge schlechter Diffusionsprozesse aufgrund einer hohen Viskosität.

Auch die Infiltrationsgeschwindigkeit einer Schmelze in ein poröses Material ist sehr stark von der Viskosität abhängig. Die Infiltrationsgeschwindigkeit ist für hochviskose Schmelzen deutlich langsamer als für niedrigviskose. Somit ist auch die Materialzersetzung durch Korngefügeauflösung, als Folge einer starken Infiltration, viskositätsabhängig. Einen direkten Zusammenhang von Infiltration und Viskosität haben u.a. POIRIER & GEIGER<sup>[43]</sup> in ihrem Modell (Gl.1-1) dargestellt.

Die Viskosität ist ihrerseits abhängig vom Schmelzchemismus und dadurch auch von der Basizität der Schmelze. Eine Erhöhung des  $p_{O_2}$  in der Schmelze durch das Zuführen von basischen Komponenten (Netzwerkzähler), durch die Sauerstoffbrücken zwischen den netzwerkbildenden Komponenten aufgebrochen werden, reduziert die Schmelzviskosität.

In der Literatur finden sich sehr viel Modelle zum Thema Viskositätsbestimmung/ -berechnung. Umfassende Arbeiten, die eine Zusammenfassung der gängigsten Modelle beinhalten, sind u.a. in FORSBACKA<sup>[214]</sup> und SHANKER<sup>[215]</sup> zusammengestellt.

Da die Viskosität einer Phase in erster Linie von deren chemischen Zusammensetzung und der Umgebungstemperatur abhängig ist, gibt es unterschiedliche Ansätze diese Faktoren in einem Modell zur Berechnung der Viskosität in Beziehung zu setzen.

Die Viskosität ist stark temperaturabhängig. In der Regel führt die Erhöhung der Temperatur bei gleichbleibender Zusammensetzung zu einer z.T. drastischen Senkung der Viskosität aufgrund von erhöhten Schwingungsbewegungen und daraus resultierender Bindungslängungen. Die Arrhenius-<sup>[216]</sup>, Weymann-<sup>[217]</sup> und die Vogel-Fulcher-Tammann<sup>[218-220]</sup>-Gleichung (VFT) stellen diesen Zusammenhang wie folgt dar,

$$\text{Gl.4.6-1} \quad \ln(\eta) = \ln(A_A) + \left(\frac{B_A}{T}\right)$$

$$\text{Gl.4.6-2} \quad \ln(\eta) = \ln(A_W) + \ln(T) + \left(\frac{B_W}{T}\right)$$

$$\text{Gl.4.6-3} \quad \ln(\eta) = A_V + \left(\frac{B_V}{T-T_0}\right)$$

wobei sich Gl.4.6-1 und Gl.4.6-2 auf die Viskosität von flüssigen Schmelzen ( $T > T_{liq}$ ) beziehen und die VFT-Gleichung (Gl.4.6-3) die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von unterkühlten Schmelzen ( $T_g < T < T_{liq}$ ) beschreibt<sup>[186]</sup>.

Alle gängigen Modelle zur Berechnung der Viskosität basieren auf einer dieser Beziehungen von Viskosität zu Temperatur. Die folgenden, in der Literatur zu findenden Modelle zur Berechnung einer Schmelzviskosität, in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung und der Temperatur, basieren auf experimentell bestimmten Viskositätswerten und stellen eine auf diesen Werten basierende Ausgleichsfunktion dar.

Die Parameter A und B aus Gl.4.6-1 bis Gl.4.6-3 werden aus den gemessenen Viskositätsdaten in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. B wird aus der Steigung der Ausgleichsgeraden in einem Plot von  $\ln(\eta)$  gegen  $1/T$  in Abhängigkeit von  $1/T$  abgelesen bzw. über  $B = \frac{E}{R}$ , wobei E die Aktivierungsenergie für viskoses Fließen und R die Gaskonstante ist. A stellt im  $\ln(\eta)$ -gegen- $1/T$ -Plot den y-Achsenabschnitt bei  $1/T=0$  dar und wird in der Literatur auch häufig als  $\eta_0$  angegeben, was äquivalent zum y-Achsenabschnitt ist.

Auch Änderungen in der chemischen Zusammensetzung und somit in der Schmelzstruktur haben einen großen Einfluss. Die Basizität und die Viskosität  $\eta$  einer Schmelze sind deshalb sehr eng miteinander verknüpft. Ein hoher Grad an Polymerisation bzw. ein niedriger  $\frac{NBO}{T}$  Wert oder eine niedrige Basizität ist meist gleichbedeutend mit einer hohen Viskosität. Gut verknüpfte  $SiO_4^{4-}$ -Netzwerke mit langen Tetraederketten bieten einen deutlich größeren Widerstand gegen eine Deformation, als monomere Schmelzen mit einzelnen „frei schwimmenden“  $SiO_4^{4-}$ -Tetraedern. Dies hat MYSEN<sup>[182]</sup> experimentell an unterschiedlichen Glaszusammensetzungen gezeigt. Dabei gibt es in der Literatur unterschiedliche Ansätze zur Viskositätsberechnung. Die früheren Modelle betrachten dabei meist ausschließlich die chemische Zusammensetzung, wohingegen die aktuelleren Modelle zusätzlich die strukturellen Begebenheiten in einer Schmelzphase berücksichtigen. Ein weiterer Ansatz zur Abschätzung der Glasstruktur basiert auf schwingungsspektroskopischen Messungen und wird in Kapitel 4.6.3 gesondert behandelt.

Die bekannten Modelle nach RIBOU et al.<sup>[221]</sup>, URBAIN<sup>[222, 223]</sup> berechnen die Viskosität ausschließlich anhand der chemischen Zusammensetzung. IIDA et al.<sup>[224]</sup>, MILLS & SRIDHAR<sup>[225]</sup> und RAY & PAL<sup>[226]</sup> lassen bei ihren Berechnungen zusätzlich strukturelle Eigenschaften der Schmelzen einfließen. Dies geschieht meist unter Verwendung der optischen Basizität  $\Lambda$ . In der Literatur sind u.a. noch viele weitere Modelle vorhanden<sup>[227-231]</sup>, die aber nur für einen sehr speziellen Zusammensetzungsbereich Gültigkeit besitzen und somit für die hier verwendeten Schmelzzusammensetzungen größtenteils nicht geeignet sind.

#### 4.6.1 Klassische Viskositätsmodelle

Das IIDA-Modell<sup>[224]</sup> ist nicht auf ein beliebiges System anwendbar, da einige Parameter für das jeweilige System aus experimentellen Daten gewonnen werden und diese sich nicht auf andere Systeme übertragen lassen. Im System CMAS lassen sich gute Vorhersagen treffen<sup>[232]</sup>, vorausgesetzt es stehen eine Reihe von experimentell bestimmten Viskositätswerten, die als Kalibrationspunkte fungieren, zur Verfügung. Da im Rahmen dieser Arbeit allerdings Viskositätsmessungen an den synthetisierten Schmelzen nicht vorgesehen waren ist das IIDA-Modell nicht anwendbar.

Die Modelle nach RIBOU et al.<sup>[221]</sup>, URBAIN<sup>[222, 223]</sup> basieren auf einer Einteilung nach basischen, sauren und amphoteren Oxiden, vergleichbar den Modellen zur Basizitätsberechnung (Gl.4.5-3 & Gl.4.5-3), unterscheiden sich aber untereinander. RIBOU et al.<sup>[221]</sup> berechnen die Viskosität  $\eta$  in [P] in Abhängigkeit von der Temperatur auf Basis der Weymann-Gleichung

(Gl.4.6-2), wobei das klassische Ribou-Modell von MILLS<sup>[180]</sup> um einige Komponenten ergänzt wurde (Gl.4.6-4):

$$\text{Gl.4.6-4} \quad \eta = e^{\left( \frac{-19,81 + 1,73 \cdot X_{CaO} + 5,82 \cdot X_{CaF_2} + 7,02 \cdot X_{Na_2O} - 35,76 \cdot X_{Al_2O_3}}{31140 - 23896 \cdot X_{CaO} - 46356 \cdot X_{CaF_2} - 39159 \cdot X_{Na_2O} + 68833 \cdot X_{Al_2O_3}} \right)} \cdot T$$

Dabei steht X für die jeweilige Molfraktion, wobei die basischen Komponenten in monovalente und divalente Komponenten aufgeteilt werden und die sauren und amphoteren Oxide entsprechend zusammengefasst werden. Die Zusammenfassung der unterschiedlichen Komponenten sieht wie folgt aus:

$$X_{CaO} = X_{CaO} + X_{MgO} + X_{FeO} + X_{Fe_2O_3} + X_{MnO} + X_{NiO} + X_{CrO} + X_{Cr_2O_3}$$

$$X_{Na_2O} = X_{Na_2O} + X_{K_2O} + X_{Li_2O}$$

$$X_{CaF_2} = X_{CaF_2}$$

$$X_{Al_2O_3} = X_{Al_2O_3} + X_{B_2O_3}$$

$$X_{SiO_2} = X_{SiO_2} + X_{P_2O_5} + X_{TiO_2} + X_{ZrO_2}$$

Laut RIBOU et al.<sup>[221]</sup> ist das Modell im Bereich von \*SiO<sub>2</sub> (28-48 %), \*CaO (13-52 %), \*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0-17 %) und \*Na<sub>2</sub>O (0-27 %) gültig. Die Rolle von ZrO<sub>2</sub>, das durch Korrosionsprozesse in die Schmelze aufgenommen wird, wird nach dem Ribou-Modell nicht differenziert. Es wird ausschließlich als saure Komponente behandelt und führt im Ribou-Modell zu einer Viskositäts-erhöhung. Dies hätte theoretisch zur Folge, dass sich der Korrosionsprozess verlangsamt, da die Diffusionsprozesse verlangsamt werden und die Infiltrationstiefe sinkt. Eine Berücksichtigung von Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist im Ribou-Modell nicht vorgesehen. Aufgrund der von RIBOU et al.<sup>[221]</sup> definierten Gültigkeitsbereichen können nicht alle im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Schmelzen berechnet werden. Die NS-, NAS- und die CAS-Schmelzen fallen aus dem Gültigkeitsbereich heraus.

Auch URBAIN<sup>[222, 223]</sup> nutzt zur temperaturabhängigen Modellierung als Basismodell die Weymann-Frenkel-Gleichung (Gl.4.6-2) und gibt dabei keine genauen Limitierungen für sein Modell an.

$$\text{Gl.4.6-5} \quad \eta = A \cdot T \cdot e^{\left( \frac{1000 \cdot B}{T} \right)}$$

Die Aufteilung der Oxidkomponenten ist jedoch eine andere als beim Ribou-Modell. Hier wird klassisch nach sauren (a), basischen (b) und amphoteren (n) Oxiden eingeteilt und teilweise eine Gewichtung vorgenommen. Somit ergibt sich

$$X_a = X_{SiO_2}$$

$$X_b = X_{CaO} + X_{MgO} + X_{FeO} + X_{CaF_2} + X_{MnO} + X_{NiO} + X_{CrO} \\ + X_{Na_2O} + X_{K_2O} + X_{Li_2O} + X_{ZrO_2} + 2X_{TiO_2}$$

$$X_n = X_{Al_2O_3} + X_{B_2O_3} + X_{Fe_2O_3} + X_{Cr_2O_3}$$



Die Werte  $X_a$ ,  $X_b$  und  $X_n$  werden durch Division durch den Term  $(1 + X_{\text{CaF}_2} + 0,5 \cdot X_{\text{FeO}_{1,5}} + X_{\text{TiO}_2} + X_{\text{ZrO}_2})$  normalisiert und man bekommt  $X_a^*$ ,  $X_b^*$  und  $X_n^*$ . Aus einer Vielzahl von Versuchen konnte Urbain eine lineare Beziehung zwischen den beiden Parametern  $\ln(A)$  und  $B$  aufstellen, die lediglich von der chemischen Zusammensetzung der Schmelze abhängt (Gl.4.6-6).

$$\text{Gl.4.6-6} \quad -\ln(A) = m \cdot B + n$$

So wurde Der Parameter  $B$  anhand einer CAS-Modellschmelze bestimmt und  $A$  in Abhängigkeit von  $B$  berechnet<sup>[223]</sup>. Damit lässt sich nach URBAIN<sup>[223]</sup>  $B$  in [K] wie folgt berechnen (Gl.4.6-7) und auch auf andere Systeme übertragen.

Gl.4.6-7

$$\begin{aligned} B = & 13,8 + 39,9355 \cdot \alpha - 44,049 \cdot \alpha^2 + (30,481 - 117,1505 \cdot \alpha + 139,9978 \cdot \alpha^2) \cdot X_a^* \\ & + (-40,9429 + 234,0486 \cdot \alpha - 300,04 \cdot \alpha^2) \cdot (X_a^*)^2 \\ & + (60,7619 - 153,9276 \cdot \alpha + 211,1616 \cdot \alpha^2) \cdot (X_a^*)^3 \end{aligned}$$

Dabei ist  $\alpha = \frac{X_b^*}{(X_b^* + X_n^*)}$ <sup>[222, 223]</sup>. Über folgende Beziehung (Gl.4.6-8) kann  $A$  in [P·K<sup>-1</sup>] bestimmt werden.

$$\text{Gl.4.6-8} \quad -\ln(A) = 0,2693 \cdot B + 11,6725 \quad \text{bzw.} \quad A = e^{(-0,2693 \cdot B - 11,6725)}$$

Nach Meinung von MILLS<sup>[213, 233]</sup> müsste allerdings  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  im Urbain-Modell eher den basischen Komponenten zugerechnet werden, da  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in metallurgischen Schlacken eher eine modifizierende Rolle einnimmt. Nach MILLS<sup>[213]</sup> wird deshalb  $X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$  von  $X_n$  abgezogen und  $X_b$  durch  $1,5 \cdot X_{\text{FeO}_{1,5}}$  ergänzt. Im Folgenden wird deshalb von  $\eta_{\text{Urbain}}$  und  $\eta_{\text{corr}}$  nach MILLS<sup>[213]</sup> gesprochen.

In beiden Fällen wird allerdings die  $\text{ZrO}_2$ -Komponente, im Gegensatz zum Ribou-Modell, lediglich als basische und somit als netzwerkmodifizierende Komponente behandelt. Ein Anstieg von  $\text{ZrO}_2$  in der Schmelze durch Materialauflösung hätte demnach eine Viskositätsenkung zur Folge und würde sich somit korrosionsfördern auf den Korrosionsprozess auswirken. Somit herrscht in der Literatur keine Einigkeit über die Rolle der, laut Ionen-Sauerstoff-Parameter Definition, amphoteren Komponente  $\text{ZrO}_2$  in silikatischen Schmelzen. Dies unterstreicht wiederum die Schwierigkeit der Interpretation der Rolle eines Netzwerkstabilisators, die von sehr vielen Faktoren, wie Schmelzchemismus, Temperatur etc. abhängig ist.

Für das Urbain-Modell sind keine genauen Gültigkeitsbereiche definiert. Allerdings ist davon abzuraten dieses Modell für Schmelzen fernab der üblichen Schlackenzusammensetzungen auf jegliche Art von silikatischen Schmelzen anzuwenden, da das Modell lediglich auf Messwerten schlackenähnlicher Zusammensetzungen basiert. Dies zeigt das Beispiel der NS-Schmelze, die nichts im Entferntesten mit einer herkömmlichen Schlackenzusammensetzung gemein hat. Hier weichen die errechneten Werte sehr stark von den, in der Literatur<sup>[234]</sup> zu findenden, experimentell bestimmten ab.

Die  $Y_2O_3$ -Komponente wird in allen Modellen zur klassischen Viskositätsberechnung nicht berücksichtigt. Das liegt daran, dass  $Y_2O_3$  in den bisherigen Feuerfestmaterialien nur eine untergeordnete Rolle in einigen wenigen Spezialanwendungen spielt, was den hohen Kosten geschuldet ist. Deshalb gibt es auch kaum Messwerte die den Einfluss von  $Y_2O_3$  auf die Viskosität einer Schmelze belegen. Auf dem Gebiet der Oxinitrid-Gläser spielt  $Y_2O_3$  allerdings eine große Rolle. In der Literatur gibt es einige Arbeiten zu diesem Thema<sup>[235]</sup>. KAPLAN-DIETRICH et al.<sup>[236]</sup>, SUN et al.<sup>[235]</sup> SHIMIZU et al.<sup>[237]</sup> und SAITO et al.<sup>[238]</sup> haben gezeigt, dass die Aufnahme von  $Y_2O_3$  in eine silikatische Schmelze zu einer Erhöhung der NBO führt, was sich viskositäts-senkend auswirkt. Dies lässt darauf schließen, dass  $Y_2O_3$  als Netzwerkwandler agiert, was aber nicht ausschließt, dass, gemäß der über den Ionen-Sauerstoff-Parameter  $I_c$  vorhergesagten amphoteren Rolle,  $Y_2O_3$  nicht auch unter bestimmten chemischen Voraussetzungen netzwerkbildende Eigenschaften besitzt. So zeigt eine Arbeit von HAMPSHIRE<sup>[239]</sup>, dass der Einfluss des  $Y_2O_3$ -Gehaltes auf die Viskosität auch von der Gesamtzusammensetzung und, in diesem speziellen Fall, vom Al/Y-Verhältnis abhängt. Weiter wird gezeigt, dass es je nach Al/Y-Verhältnis zu einem Viskositätsanstieg bzw. -abfall kommen kann, was wiederum mit dem Netzwerkstabilisierenden Charakter des  $Al_2O_3$  und des  $Y_2O_3$  zusammenhängt.

Die nach den genannten klassischen Viskositätsberechnungsmodellen errechneten Werte für die synthetisierten Schmelzen NS, NAS, CAS, CMAS, CMAS+ und syn.S., bei den versuchsrelevanten Temperaturen 1400°C, 1600°C und 1650°C, sind in Tab. 4.6-3 angegeben und werden mit den in der Literatur vorhandenen Messwerten verglichen.

### 4.6.2 Optische Viskositätsmodelle

Ein weiteres Konzept der Viskositätsberechnung basiert, wie auch schon aus der Basizitätsberechnung bekannt, auf optischen Eigenschaften der Schmelzen. Die Viskosität hängt entscheidend von der chemischen Zusammensetzung und somit von der Basizität ab<sup>[186, 202, 207, 240]</sup>. Viele Modelle zur Viskositätsberechnung basieren auf Basizitätswerten. Dabei hat die Berechnung mit Hilfe der optischen Basizität  $\Lambda$  einen entscheidenden Vorteil gegenüber der klassischen Basizität, denn es wird nicht nur die chemische Zusammensetzung, sondern auch die generelle Schmelzstruktur berücksichtigt, was entscheidend für eine Viskositätsabschätzung ist.

Nach MILLS<sup>[207]</sup> gibt es einen Zusammenhang zwischen der gemessenen Viskosität von Schmelzen und dem  $\frac{NBO}{T}$ -Verhältnis bzw. der optischen Basizität  $\Lambda_{corr}$ . So ist es möglich die Parameter A und B aus der Arrhenius-Gleichung (Gl.4.6-1) zur Berechnung der Viskosität  $\eta_{0B}$  in [Pa·s] über die optische Basizität zu bestimmen<sup>[207, 225]</sup>. Nach MILLS & SRIDHAR<sup>[225]</sup> stellen folgende Zusammenhänge (Gl.4.6-9 & Gl.4.6-10) die Beziehung von A und B zur optischen Basizität  $\Lambda_{corr}$  her.

$$\text{Gl.4.6-9} \quad \ln(A) = -232,69 \cdot \Lambda_{corr}^2 + 347,32 \cdot \Lambda_{corr} - 144,17$$

$$\text{Gl.4.6-10} \quad \ln(B) = 5,1377 + \frac{2,88}{\Lambda_{corr}}$$

RAY & PAL<sup>[226]</sup> haben ebenfalls ein Modell zur Berechnung der Viskosität  $\eta_{OB}$  unter Verwendung der optischen Basizität erstellt, das im Gegensatz zu MILLS & SRIDHAR<sup>[225]</sup> allerdings nicht auf der Arrhenius-Gleichung, sondern auf der schon von URBAIN<sup>[223]</sup> bevorzugten Weymann-Frenkel-Gleichung (Gl.4.6-2) basiert. Der Vorteil hierbei ist, dass in einem Plot von  $\frac{\ln(\eta_{OB})}{T}$  gegen  $\frac{1000}{T}$  ein linearer Zusammenhang zwischen A und B besteht und die Werte für A und B direkt in Form von y-Achsenabschnitt und Steigung abgelesen werden können.

RAY & PAL<sup>[226]</sup> haben das Urbain-Modell auf einige binäre und ternäre Schmelzen optimiert und sind dabei zu folgender leicht abgewandelten Beziehung zwischen A und B gekommen (Gl.4.6-11), wobei auch hier B lediglich von der chemischen Zusammensetzung und der Glasstruktur, definiert über die optische Basizität  $\Lambda$ , abhängt (Gl.4.6-12).

Die nach RAY & PAL<sup>[226]</sup> und Gl.4.6-11 & Gl.4.6-12 errechnete Viskosität wird in Poise [P] angegeben.

$$\text{Gl.4.6-11} \quad -\ln(A) = 0,2056 \cdot B + 12,492$$

$$\text{Gl.4.6-12} \quad B = 297,14 \cdot \Lambda^2 - 466,69 \cdot \Lambda + 196,22$$

Eine weitere Methode zur Analyse der Glasstruktur und zur Abschätzung des Polymerisationsgrades unterschiedlich zusammengesetzter Gläser basiert auf schwingungsspektroskopischen Analysen mittel Raman-Spektroskopie. Diese hat den entscheidenden Vorteil, dass auch die Einflüsse der durch die Korrosion gelösten  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Komponente abgeschätzt werden können.

### 4.6.3 Viskositätsabschätzung über strukturelle Analysen (Raman)

Da die Raman-Spektroskopie sehr sensibel auf feinste Änderungen in einer Kristallstruktur aber auch in amorphen Strukturen mit einer gewissen Nahordnung, wie z.B. Gläser, reagiert, ist diese strukturbestimmende Methode gut geeignet, um eine Charakterisierung der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Gläser vorzunehmen.

Die Viskosität einer Glasschmelze hängt in erster Linie vom Polymerisationsgrad, also dem Verbindungsgrad zwischen den netzwerkbildenden Tetraederstrukturen ( $\text{SiO}_4^{2-}$ ,  $\text{AlO}_4^{5-}$ ) ab. Ein Maß dafür ist, wie oben beschreiben, die  $\frac{\text{NBO}}{\text{T}}$ -Zahl (Gl.4.2-13). Diese gibt an, wie viele Sauerstoffe der netzwerkbildenden Tetraederstrukturen nicht an benachbarte Netzworkelemente gebunden sind (NBO). Folglich können  $\frac{\text{NBO}}{\text{T}}$ -Werte von 0, 1, 2, 3 und 4 auftreten, wobei 0 einer kompletten Polymerisation (höchste Viskosität) und 4 einer kompletten Depolymerisation (niedrigste Viskosität) entspricht. Somit lässt sich in stark vereinfachter Darstellung bereits aus den Atomverhältnissen von Si zu O, das sich zwischen 1:4 und 1:2 bewegt, eine Tendenz zu den unterschiedlichen Silikatstrukturen ableiten (Tab. 4.6-1).

## 4 Silikatische Schmelzen

Tab. 4.6-1: Silikatstrukturen und die entsprechenden Si:O-Verhältnisse.

Silikatstrukturen							
	0 D			1 D	2 D		3 D
Strukturen	Insel	Gruppe	Ring	Kette	Band	Schicht	Gitter
Si:O	1:4	1:3.5	1:3	1:3	1:2.75	1:2.5	1:2

Die unterschiedlichen Polymerisationsgrade wirken sich auch auf das Raman-Spektrum der analysierten Gläser aus. Die zeigt unter anderem eine Arbeit von SCHÄFER et al.<sup>[241]</sup>, in der die unterschiedlichen Silikatstrukturen anhand charakteristischer Silikatminerale über reflexionsspektroskopische Methoden analysiert werden.

Der Raman-Effekt auf amorphe SiO<sub>2</sub>-Strukturen wurde erstmals 1929 von HOLLÄNDER & WILLIAMS<sup>[242]</sup> und GROSS & ROMANOVA<sup>[243]</sup> beobachtet. Auf diesen ersten Beobachtungen aufbauend wurden Gläser in Laufe der Zeit systematisch mittels Raman-Spektroskopie auf ihre Struktur hin analysiert. Die Arbeiten von KUJUMZELIS<sup>[244, 245]</sup> waren einige der ersten, in denen systematisch die Verhältnisse von Netzbildnern (SiO<sub>2</sub>) und Netzwandlern (PbO) variiert wurden und dabei indirekt der Effekt des sich wandelnden Glasnetzwerks auf die Raman-Bandenpositionen aufgezeigt wurde. Bereits 1936<sup>[244]</sup> konnte gezeigt werden, dass es bei den Banden um 1000 cm<sup>-1</sup> und 1070 cm<sup>-1</sup> durch die Zunahme von Netzwandlern zu einem kontinuierlichen Shift dieser Banden zu niedrigeren Wellenzahlen kommt, auch wenn die genaue Ursache damals noch unklar war. In einer darauf aufbauenden Arbeit von LANGENBURG<sup>[246]</sup> werden diese Banden erstmals der SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>-Gruppe zugeschrieben, wobei es sich dabei um eine Aufspaltung der 1056 cm<sup>-1</sup> Bande von SiO<sub>2</sub>-Glas bzw. der 1067 cm<sup>-1</sup> Quarzbande handelt. Und weiter konnte gezeigt werden, dass, mit steigender Verknüpfung der SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>-Tetraeder untereinander, beide Bandenpositionen zu höheren Werten bzw. kleineren absoluten Wellenzahlen shiften<sup>[241, 246-248]</sup>. Dadurch konnte aufgezeigt werden, dass es einen direkten Zusammenhang zwischen der Bandenposition und dem Polymerisationsgrad des Glasnetzwerks gibt.

Die in Raman-Spektren von Gläsern auftretenden Banden konnten alle nach LANGENBERG<sup>[246]</sup> den netzwerkbildenden Komponenten zugeschrieben werden. Ein direkter Beitrag der Alkalien und Erdalkalien zu den jeweiligen Raman-Spektren war nicht nachweisbar. Es wird aber vermutet, dass beide Gruppen durch Depolymerisation des Silikatnetzwerks in gleicher Weise auf das Raman-Spektrum auswirken<sup>[249]</sup>.

Die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Komponente, die in Glasstrukturen häufig als AlO<sub>4</sub><sup>5-</sup>-Tetraeder auftreten, leisten aufgrund der nahezu identischen Masse und Bindungsenergie zu den O-Liganden einen zum SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> nicht zu unterscheidenden Beitrag im Schwingungsverhalten einer Silikatstruktur<sup>[241]</sup>. Da aber Al<sup>3+</sup> auch als oktaedrisch koordiniertes Ion in das Silikatnetzwerk eingebaut werden kann, ist dies mittels Reflexionsspektroskopischer Methoden zu erkennen<sup>[241]</sup>.

Das Raman-Spektrum von silikatischen Gläsern lässt sich in drei Hauptregionen unterteilen. Dabei existieren unterschiedliche Einteilungen. McMILLAN<sup>[250]</sup> definiert den hohen Raman-Shift-Bereich von 1000-1200 cm<sup>-1</sup> (Si-O-Streckungsschwingungen), den mittleren bei ~800 cm<sup>-1</sup> (Si-Schwingungen am BO) und den unteren bei 400-500 cm<sup>-1</sup> (Schwingungen des BO). Nach WHITE et al. <sup>[249]</sup> wird das Spektrum wie folgt aufgeteilt: Eine Region bei hohen

(800-1200  $\text{cm}^{-1}$ ), bei mittleren (400-650  $\text{cm}^{-1}$ ) und niedrigen Raman-Shift-Werten (<300  $\text{cm}^{-1}$ ). Der Beitrag in den hohen Bereichen besteht aus bis zu drei Banden, die über die symmetrische Streckungsschwingung des  $\text{SiO}_4^{2-}$ -Tetraeders erklärt werden und dabei von der  $\frac{\text{NBO}}{\text{T}}$  Zahl (1-4) abhängig sind<sup>[249]</sup>. Im mittleren Bereich kommt meist nur eine starke Bande und manchmal einige kleinere Banden vor<sup>[249]</sup>. Die starke Bande wird durch Biegungs- und Streckungsschwingungen der Si-O-Si-Bindung erzeugt<sup>[248]</sup>. Die im unteren Bereich vorkommenden Banden sind sehr stark temperaturabhängig<sup>[249, 251]</sup>.

Zur genaueren Erläuterung der Raman-Spektren von Gläsern dient das im Nachfolgenden gezeigte Spektrum eines reinen  $\text{SiO}_2$ -Glases. Abb. 4.6-1 zeigt das Raman-Spektrum eines reinen  $\text{SiO}_2$ -Glases und die für das  $\text{SiO}_2$ -Netzwerk typischen Raman-Banden bei  $\sim 440 \text{ cm}^{-1}$ , 494 und 606  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1060 \text{ cm}^{-1}$  und  $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ . Die scharfen Banden bei 494  $\text{cm}^{-1}$  und 606  $\text{cm}^{-1}$  werden in der Literatur als „Defekt-Banden“ bezeichnet und sind auf symmetrische Biegeschwingungen (Ringatmung) der Si-O-Si-Bindung in 3-teiligen<sup>[252, 253]</sup> (606  $\text{cm}^{-1}$ ) bzw. 4-teiligen<sup>[252, 254]</sup> (494  $\text{cm}^{-1}$ ) Siloxan-Ringen zurückzuführen, die als Defektstrukturen im  $\text{SiO}_2$ -Netzwerk vorliegen<sup>[251]</sup>. Nach der Untersuchung der Raman-Spektren von  $\text{SiO}_2$ -Glas, in Abhängigkeit von der Temperatur, ist die Defektbande bei 490  $\text{cm}^{-1}$  erst bei Temperaturen  $< T_g$  zu sehen, weshalb die Bande bei 490  $\text{cm}^{-1}$  ein guter Indikator zur Bestimmung des Glaspunktes ist<sup>[251]</sup>. Die breite Bande bei  $\sim 440 \text{ cm}^{-1}$  shiftet mit der Temperatur zu höheren Wellenzahlen<sup>[251]</sup>. Sie wird durch die Sauerstoffversetzungsschwingung in der Si-O-Si-Bindung erzeugt und ist dabei nicht auf Ringstrukturen beschränkt<sup>[251]</sup>. Dabei ist die genaue Bandenposition abhängig vom Bindungswinkel. Es konnte gezeigt werden, dass bereits eine Änderung des Si-O-Si-Bindungswinkels von  $1^\circ$  einen Shift von  $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$  hervorruft<sup>[255, 256]</sup> und weiter, dass der Shift besonders stark auftritt, wenn  $T_g$  überschritten wird und sich die Glasstruktur schlagartig ändert<sup>[251]</sup>. Die deutliche Bande bei  $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$  resultiert aus einer Si-O-Streckschwingung mit starker Si-Versetzung im Vergleich zu den Banden  $< 500 \text{ cm}^{-1}$ , bei denen das Si nicht so stark beteiligt ist<sup>[251]</sup>. Die beiden Banden bei hohen Wellenzahlen sind beim reinen  $\text{SiO}_2$ -Glas nicht sehr intensiv ausgebildet, geben aber, wie oben beschrieben, Auskunft über die Bindungen der netzwerkbildenden  $\text{SiO}_4^{4-}$ -Tetraeder. Im  $\text{SiO}_2$ -Glas sind alle O-Atome bindungsbildend (BO), weshalb der  $\frac{\text{NBO}}{\text{T}} = 0$  ist. Da Banden im Bereich 1100  $\text{cm}^{-1}$  auf symmetrische Streckschwingungen der  $\text{SiO}_4^{4-}$ -Tetraeder zurückzuführen sind, im reinen  $\text{SiO}_2$ -Gitter allerdings theoretisch nur Tetraeder mit  $\frac{\text{NBO}}{\text{T}} = 0$  vorkommen, ist das Auftreten von 2 deutlich unterscheidbaren Banden zunächst verwunderlich. Die typischen Banden mit ihren Maxima bei  $\sim 1060 \text{ cm}^{-1}$  und  $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  werden in der Literatur unterschiedlich interpretiert. Sie werden unterschiedlichen Substrukturen im  $\text{SiO}_2$ -Netzwerk zugeschrieben<sup>[209]</sup> oder auf unterschiedliche Streckschwingungstypen zurückgeführt<sup>[257]</sup>. McMILLAN et al.<sup>[251]</sup> schreiben weiter, dass die zweifach Bande vermutlich auf leichte Anteile einer asymmetrischen Si-O-Streckschwingung zurückzuführen ist, die mit steigender Temperatur schwinden und ab  $T_g$  nicht mehr vorhanden sind. Ab diesem Punkt wird lediglich von einer breiteren Bande mit einem Maximum bei  $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$  berichtet.<sup>[251]</sup>

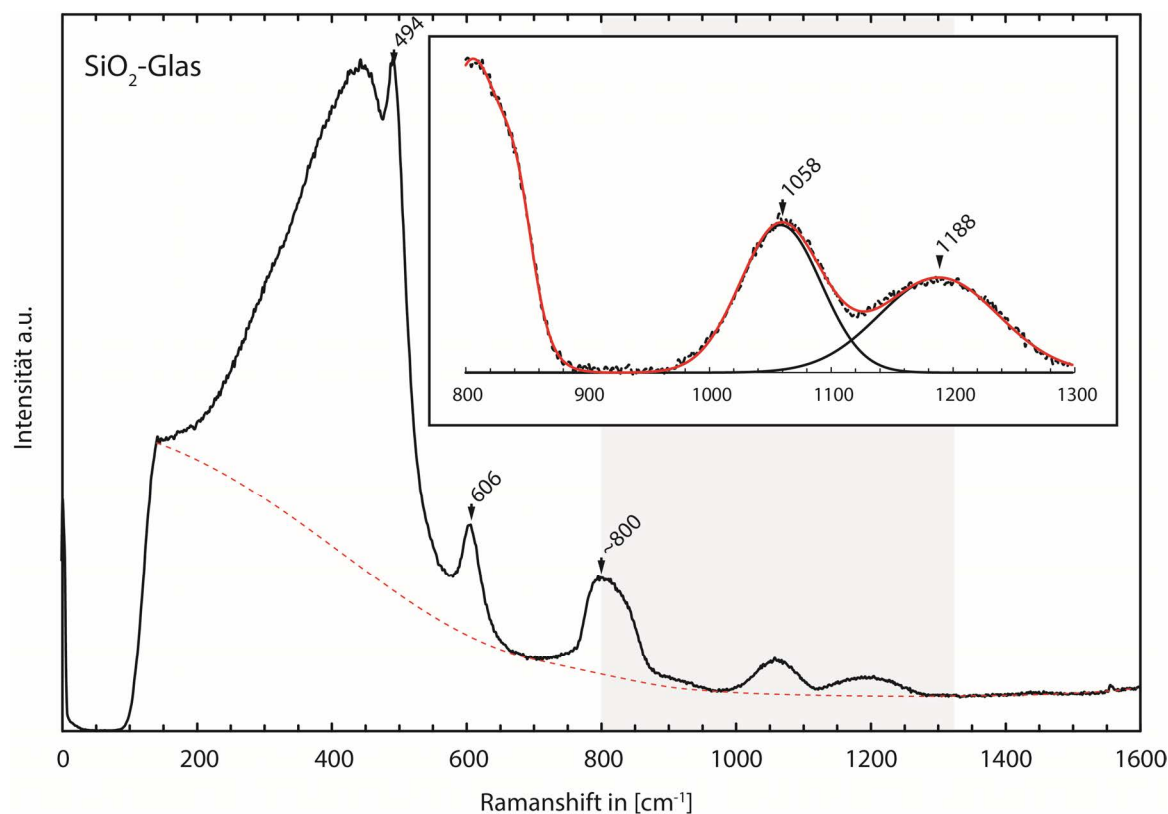


Abb. 4.6-1: Raman-Spektrum eines reinen SiO<sub>2</sub>-Glases.

Diese fürs 3-dimensionale SiO<sub>2</sub>-Netzwerke spezifischen Banden, sind auch in anderen silikatischen Gläsern unterschiedlichster Zusammensetzung zu finden. Auch hierbei sind sie lediglich auf die netzwerkbildenden Komponenten (SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> und AlO<sub>4</sub><sup>5-</sup>) zurückzuführen.

Die Abweichungen in den Bandenpositionen im Vergleich zu reinen SiO<sub>2</sub>-Glas lassen sich auf aufgebrochenen Si-O-Si-Bindungen zurückführen und werden deshalb als Defektbanden bezeichnet. Typischer Weise treten diese Defektbanden im Bereich <1100 cm<sup>-1</sup> auf. So konnte eine Bande bei ~900 cm<sup>-1</sup> auf Si-O-Schwingungen zurückgeführt werden<sup>[258]</sup>. WHITE et al.<sup>[249]</sup> fassen in ihrer Arbeit zusammen, dass die Bande bei ~1100 cm<sup>-1</sup> von SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>-Tetraeder mit  $1 \frac{NBO}{T}$ , bei ~950 cm<sup>-1</sup> mit  $2 \frac{NBO}{T}$  und bei ~850 cm<sup>-1</sup> mit  $4 \frac{NBO}{T}$  erzeugt wird. Dies wird ergänzt durch FURUKAWA et al.<sup>[248]</sup>, die Banden um 1170 cm<sup>-1</sup> trisilikatischen Strukturen ( $\frac{NBO}{T} = 0,67$ ) zuordnen und nach MYSEN et al.<sup>[209]</sup>, die eine Bande bei ~900 cm<sup>-1</sup> auf dimere Gruppen, also  $\frac{NBO}{T} = 3$ , zurückführen. McMILLAN et al.<sup>[259]</sup> gehen von folgender Aufteilung aus. Banden um 1050-1100 cm<sup>-1</sup> entsprechen symmetrischen Streckschwingungen von SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>-Tetraedern mit  $1 \frac{NBO}{T}$ , Banden bei 950-1000 cm<sup>-1</sup>  $2 \frac{NBO}{T}$ , bei ~900 cm<sup>-1</sup>  $3 \frac{NBO}{T}$ , was der Theorie von MYSEN et al.<sup>[209]</sup> entspricht, und bei ~850 cm<sup>-1</sup>  $4 \frac{NBO}{T}$ . In Tab. 4.6-2 sind die Literaturwerte zusammengefasst.

Tab. 4.6-2: Einteilungen der Bandenpositionen der symmetrischen Streckschwingungen von  $\text{SiO}_4^{4-}$ -Tetraedern in Abhängigkeit von der  $\frac{\text{NBO}}{\text{T}}$ -Zahl.

Literatur	$\frac{\text{NBO}}{\text{T}} = 0$	$\frac{\text{NBO}}{\text{T}} = 0,67$	$\frac{\text{NBO}}{\text{T}} = 1$	$\frac{\text{NBO}}{\text{T}} = 2$	$\frac{\text{NBO}}{\text{T}} = 3$	$\frac{\text{NBO}}{\text{T}} = 4$
McMILLAN et al. <sup>[259]</sup>	---		1050-1100	950-1000	900	850
WHITE et al. <sup>[249]</sup>	---		~1100	~950	---	~850
MYSEN et al. <sup>[209]</sup>	---		---	---	~900	---
McMILLAN et al. <sup>[251]</sup>	1060 & 1200 ~1100 (bei $T_g$ )		---	---	---	---
FURUKAWA et al. <sup>[248]</sup>	---	~1170	---	---	---	---

Bandenposition in [ $\text{cm}^{-1}$ ]

Aus den aufgeführten Gründen eignet sich der Wellenzahlbereich von ca. 800-1200  $\text{cm}^{-1}$  sehr gut für den Vergleich von Netzwerkstrukturen unterschiedlicher Gläser, um Abschätzungen über die Viskositätsentwicklung durch das Beimischen von Netzwerkwandlern und Netzwerkstabilisatoren vorzunehmen.

Im Folgenden ist eine Zusammenfassung der Zusammenhänge gegeben: Mit steigendem Anteil von Metallionen (Netzwerkmodifikatoren) steigt die Defektzahl im  $\text{SiO}_2$ -Netzwerk, die durch das Aufbrechen der Si-O-Si-Bindungen hervorgerufen wird, und die Viskosität der Glasschmelze sinkt. Dadurch kommt es, je nach Menge und Art der resultierenden, aus  $\text{X-SiO}_4^{4-}$ -Tetraeder bestehenden Substrukturen, zu einem mehr oder weniger starken Bandenshift der  $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  Bande zu niedrigeren Wellenzahlen<sup>[259]</sup>. Dieser Bandenshift ist somit ein Maß für den Depolymerisationsgrad und somit auch für die Viskosität.

Da die angestrebten Raman-Messungen im Rahmen dieser Arbeit, und die daraus abgeleiteten Aussagen über Polymerisationsgrad und Viskosität, bei RT auf verfestigter silikatischer Schmelze (Glas) durchgeführt werden und nicht in-situ bei verflüssigter Glasschmelze bei 1600°C, muss zunächst geklärt werden, ob man durch die Bestimmung der Bandenpositionen eine verfestigten Silikatstruktur auf Eigenschaften einer aufgeschmolzenen Phase schließen kann. Im Umkehrschluss stellt sich somit die Frage, ob es bei Aufschmelzung und Unterschieden in der Temperaturbehandlung und Abkühlvorgängen zu einem nicht reversiblen Bandenshift kommt.

Hierzu finden sich in der Literatur auch einige Arbeiten, u.a. von McMILLAN et al.<sup>[251, 260]</sup>. Sie konnten anhand einer reinen  $\text{SiO}_2$ -Zusammensetzung<sup>[251]</sup> und anhand von alkalihaltigen silikatischen Schmelzen<sup>[260]</sup> zeigen, dass sich mit der Temperatur die absoluten Intensitätsmaxima und z.T. auch die Bandenpositionen kontinuierlich ändern und weiter, dass die für die Bandenshifts verantwortlichen physikalischen Vorgänge reversibel sind.

Bei ihren Untersuchungen haben sie Unterschiede in den Shiftrichtungen beobachtet. Die Banden  $< 500 \text{ cm}^{-1}$  shiften zu größeren Werten, während die Banden zwischen 800 und 1200  $\text{cm}^{-1}$  mit steigender Temperatur eine Tendenz zu niedrigeren Wellenzahlen zeigen und dabei in ein Maximum zu laufen scheinen<sup>[251]</sup>. Die Tatsache, dass die Banden bei hohen Wellenzahlen den Polymerisationsgrad des  $\text{SiO}_2$ -Netzwerks und dadurch die Viskosität der

Schmelze widerspiegeln, die ebenfalls temperaturabhängig ist und mit steigender Temperatur sinkt, bekräftigt somit die Beobachtungen von McMILLAN et al.<sup>[251]</sup>. Es ist bekannt, dass mit steigender Temperatur die Viskosität sinkt, folglich muss sich dieser Effekt auch auf die Bandenpositionen im hohen Wellenzahlenbereich auswirken und reversibel sein, vorausgesetzt diese sind tatsächliche Anzeiger für Polymerisationsgrad und Viskosität. Dies konnte von McMILLAN et al.<sup>[251]</sup> nachgewiesen werden.

Ebenfalls bemerkenswert ist es, dass von McMILLAN et al.<sup>[251]</sup> selbst beim Übergang von fester in die flüssige Phase ( $T_g$ ) keine sprunghaften Änderungen in den Intensitäten und den Bandenpositionen beobachtet werden konnten. Es handelt sich vielmehr um einen kontinuierlichen Prozess, der belegt, dass sich strukturell, beim Übergang von fester in flüssige Glasschmelze im eigentlichen  $\text{SiO}_2$ -Grundgerüst (Polymerisationsgrad), nur schrittweise Änderungen ergeben. Letztere sind auf eine mit der Temperatur steigenden erhöhte  $\text{O}^{2-}$ -Diffusion bzw. Si-O-Si-Dissoziation nach  $\text{Si-O}^- + \text{Si}$  zurückzuführen.

Allerdings haben McMILLAN et al.<sup>[251]</sup> auch festgestellt, dass nach dem Abkühlen und Erstarren der Glasschmelze die Defektbanden bei  $606 \text{ cm}^{-1}$  und  $490 \text{ cm}^{-1}$  an Intensität gewinnen, was auf eine Erhöhung der Defektkonzentration zurückzuführen ist. Dies lässt sich über unterschiedliche Abkühlgeschwindigkeiten steuern. Es bedeutet aber auch, dass die Si-O-Si-Aufspaltung bei steigender Temperatur beim Abkühlvorgang nicht vollständig reversibel ist. An den Bandenpositionen im oberen Wellenzahlbereich ist dies aber nach McMILLAN et al.<sup>[251]</sup> nicht nachweisbar, da die Bandenpositionen der wieder abgekühlten Schmelze mit denen des Glases vor dem Aufschmelzen identisch sind.

Aufgrund der in allen silikatischen Gläsern vorherrschenden  $\text{SiO}_2$ -Grundstruktur ist anzunehmen, dass es in allen Gläsern zu gleichgerichteten temperaturbedingten Bandenshifts kommt. Demnach sind für alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schmelzen im oberen Wellenzahlenbereich gleichgerichtete, temperaturabhängige Bandenshifts zu niedrigeren Werten zu erwarten, die beim Abkühlen reversibel sind. Somit stellen die in erstarrtem, silikatischem Glas gemessenen Bandenpositionen im Bereich von  $800\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$  die für die jeweilige Schmelzzusammensetzung charakteristische Bandenverteilung dar.

Anhand der genauen Bandenpositionen im hohen Wellenzahlbereich kann demnach eine Abschätzung über die Glas-/Schmelzstruktur getroffen werden, was wiederum eine Aussage über die Viskosität der Schmelzen zulässt.

### 4.6.4 Ergebnisse und Diskussion

In den folgenden Abschnitten sind die Ergebnisse der Viskositätsberechnung im Vergleich zu experimentell bestimmten Literaturwerten sowie die, über die Raman-Methode abgeschätzten Viskositäten dargestellt.



#### 4.6.4.1 Berechnungsmodelle und Literaturwerte

Die nach den verschiedenen Berechnungsmodellen errechneten Viskositäten der synthetisierten Schmelzen in einem Temperaturintervall von 800°C-2000°C sind in Abb. 4.6-2 dargestellt. Tieferen Temperaturen wurden nicht berücksichtigt, da die einzelnen Modelle nicht für die Viskositätsberechnung bei niedrigen Temperaturen (z.T. unterhalb  $T_g$ ) geeignet sind. Temperaturen  $<T_g$  sind für die Korrosionsexperimente irrelevant, da sich die Schmelzstruktur beim  $T_g$ -Übergang deutlich ändert<sup>[186]</sup> und die Schmelzen bei solch niedrigen Temperaturen, entsprechend der sehr hohen Viskosität, keine korrosiven Eigenschaften besitzen.

Tab. 4.6-3 zeigt eine Übersicht über die errechneten Werte für die in den folgenden Korrosionsstudien wichtigsten Temperaturen und gibt gleichzeitig einen Literaturüberblick über experimentell bestimmte Werte für einige der hier verwendeten Schmelzzusammensetzungen. Für die komplexeren Schmelzzusammensetzungen sind keine Literaturwerte vorhanden was eine Abschätzung anhand der Berechnungsmodelle unverzichtbar macht.

Beim Vergleich mit den vorhandenen Literaturwerten wird schnell ersichtlich, dass die errechneten Werte sich generell erst bei höheren Temperaturen den gemessenen Werten nähern bzw. dann z.T. sehr gut übereinstimmen, da die verwendeten Modelle auf Grundlagen zur Berechnung der Viskosität einer newtonschen Flüssigkeit basieren, der die Schmelzen mit steigender Temperatur und sinkender Viskosität immer ähnlicher werden. Diese Voraussetzung ist erst nach Aufschmelzen des Glases bei ( $T > T_{liq}$ ) gegeben.

Da die vorgestellten Modelle zumeist auf Multikomponentensystemen aus  $\geq 4$  Oxidkomponenten aufbauen, ist gerade bei binären und ternären Systemen mit hohen Abweichungen zu rechnen. Hier ist das Modell nach RAY & PAL<sup>[226]</sup> von Vorteil, da dieses auf vielen Experimentalwerten von binären und ternären Zusammensetzungen basiert. Daher ist es nicht verwunderlich, dass die berechnete Viskosität nach dem Ray-Pal-Modell für die CAS-Schmelze sehr genau die von CUKIERMAN<sup>[261]</sup>, CRANMER<sup>[262]</sup>, SCARFE<sup>[263]</sup> und RICHET<sup>[264]</sup> gemessenen Werte trifft. Bemerkenswerter ist, dass hier die übrigen Modelle ebenfalls sehr nahe an den experimentell bestimmten Werten liegen. Größere Abweichungen zwischen Modellen und Experimentalwerten bestehen bei den  $Na_2O$ -haltigen, 2- bis 3-Komponenten Schmelzen NS und NAS, welche in ihrer Zusammensetzung sehr deutlich von klassischen Zusammensetzungen von Schmelzen und Schlacken aus der metallschmelzenden Industrie abweichen.

## 4 Silikatische Schmelzen

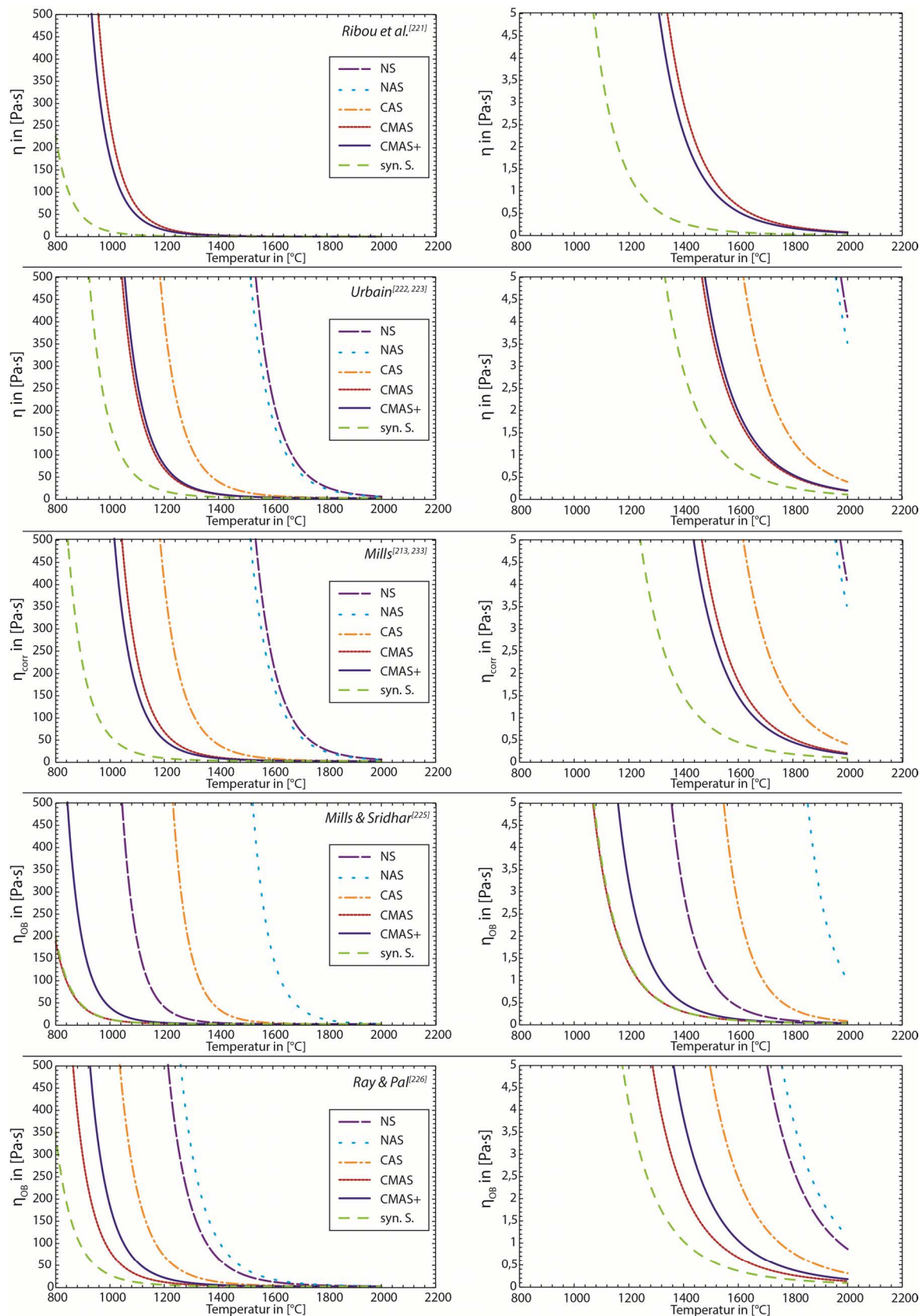


Abb. 4.6-2: Viskositätsmodelle im Vergleich: Die errechneten Viskositäten  $\eta$  in [Pa·s] der synthetisierten Schmelzen im Temperaturintervall von 800-2000°C nach (von oben nach unten) RIBOU et al.<sup>[221]</sup>, URBAIN<sup>[222, 223]</sup>, MILLS<sup>[213, 233]</sup> und die auf der optischen Basizität beruhenden Modelle zur Berechnung von  $\eta_{OB}$  in [Pa·s] nach MILLS & SRIDHAR<sup>[225]</sup> sowie RAY & PAL<sup>[226]</sup>.

Tab. 4.6-3: Errechnete Viskositätswerte für die Temperaturen 1400°C, 1600°C und 1650°C nach den Modellen RIBOU et al.<sup>[221]</sup>, URBAIN<sup>[222, 223]</sup>, MILLS<sup>[213, 233]</sup> und nach den auf der optischen Basisität beruhenden Modellen MILLS & SRIDHAR<sup>[225]</sup> sowie RAY & PAL<sup>[226]</sup>. Literaturvergleichswerte aus experimentell bestimmten Viskositäten sind lediglich für die 2 bzw. 3 Komponenten Systeme vorhanden.

Modell	Viskosität $\eta$ bzw. $\eta_{0a}$ in [Pa·s]																			
	NS			NAS			CAS			CMAS			CMAS+			syn.S.				
	1400°C	1600°C	1650°C	1400°C	1600°C	1650°C	1400°C	1600°C	1650°C	1400°C	1600°C	1650°C	1400°C	1600°C	1650°C	1400°C	1600°C	1650°C		
RIBOU	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
URBAIN	3586,78	229,03	126,12	2668,38	180,47	100,63	38,28	5,91	3,94	8,99	1,84	1,30	9,92	1,99	1,41	2,93	0,74	0,55	0,06	
MILLS	3586,78	229,03	126,12	2668,38	180,47	100,63	38,28	5,91	3,94	8,99	1,84	1,30	6,90	1,49	1,07	1,48	0,43	0,33	0,06	
MILLS <sub>0a</sub>	3,02	0,39	0,25	4848,39	157,42	74,70	35,48	2,72	1,55	0,27	0,08	0,06	0,52	0,11	0,08	0,30	0,08	0,06	0,06	
RAY <sub>0a</sub>	64,47	11,04	7,53	106,09	16,74	11,23	10,76	2,46	1,79	2,20	0,65	0,50	3,85	1,04	0,79	1,03	0,35	0,27	0,27	
Literatur																				
Machin <sup>[265]</sup>																				
Bockris <sup>[264]</sup>	10	2,4 <sup>*</sup>	1,7 <sup>*</sup>																	
Cukierman <sup>[261]</sup>				22,38 <sup>*</sup>																
Cranmer <sup>[262]</sup>		20000		400 <sup>*</sup>	631 <sup>*</sup>															
Scarfe <sup>[263]</sup>				22,4	2,5	1,7 <sup>*</sup>														
Richet <sup>[264]</sup>		12600	6,10	310	25	2,4	1,6													
<sup>#</sup> ähnliche Zusammensetzung																				
<sup>*</sup> extrapollierte Werte																				

Bei der experimentellen Bestimmung von Schmelzviskositäten bei hohen Temperaturen gibt es z.T. sehr große Abweichungen. Die relativen Messabweichungen zwischen unterschiedlichen Laboren mit unterschiedlichen, aber auch mit gleichen Methoden betragen nach MILLS<sup>[213, 266]</sup> bei Messungen eines geschmolzenen Referenzmaterials, bei hohen Temperaturen, teilweise bis zu 50% in der jeweiligen gemessenen Viskosität. Dies verdeutlicht die Schwierigkeit von Viskositätsbestimmungen bei hohen Temperaturen. Die Tatsache, dass Berechnungsmodelle auf solchen realen Messwerten basieren, gibt wiederum eine Erklärung für die z.T. starken Abweichungen einzelner Modelle. Nach MILLS<sup>[213]</sup> sind errechnete Werte, die <50 % Abweichung zu den gemessenen haben, im Bereich der industriellen Schlacken akzeptabel.

Die meisten der hier vorgestellten Modelle basieren auf Multikomponentensystemen aus dem Bereich der metallschmelzenden Industrie. Somit ist zu erwarten, dass die errechneten Werte für die Schmelzen CMAS, CMAS+ und die synthetische Schlacke, innerhalb des analytischen Fehlers, sehr nahe an den wahren Viskositätswerten liegen. Zu den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten CMAS-, CMAS+- und syn.S.-Schmelzen existieren keine Messwerte in der Literatur, weshalb eine direkte Validierung der errechneten Werte nicht möglich ist. Berechnet man jedoch mit den gegebenen Modellen die Viskosität für vergleichbare Zusammensetzungen innerhalb des Systems CAS bzw. CMAS, deren Viskosität experimentell bestimmt wurden <sup>[240, 265, 267, 268]</sup>, zeigt sich, dass gerade für das CAS- und CMAS-System gute Annäherungen an die gemessenen Werte erzielt werden, die z.T. sogar deutlich unterhalb der nach MILLS<sup>[213]</sup> beschriebenen Messabweichung von 50 % liegen.

Das Anliegen dieser Arbeit ist nicht die exakte Berechnung der Viskosität, sondern vielmehr die Erstellung einer Viskositätsrangliste der verwendeten Schmelzen. Auf dessen Basis kann eine erste grobe Abschätzung über die Korrosivität getroffen werden. Hierfür sind die errechneten Werte mehr als ausreichend, zumal es zwischen den einzelnen Modellen kaum Unterschiede in der Viskositätsrangliste der einzelnen Schmelzen gibt.

##### *Berechnungsmodelle*

RIBOU et al. <sup>[221]</sup> :	CMAS > CMAS+ > syn.S.
URBAIN <sup>[222, 223]</sup> :	NS > NAS > CAS > CMAS+ ≈ CMAS > syn.S.
MILLS <sup>[213, 233]</sup> :	NS > NAS > CAS > CMAS > CMAS+ > syn.S.
MILLS & SRIDHAR <sup>[225]</sup> :	NAS > CAS > NS > CMAS+ > CMAS ≈ syn.S.
RAY & PAL <sup>[226]</sup> :	NAS > NS > CAS > CMAS+ > CMAS > syn. S

##### *Experimentelle Literaturwerte*

<sup>[234, 261-265]</sup> :	NAS > NS ≈ CAS > CMAS
-----------------------------	-----------------------

Die wenigen Unterschiede, die sich bei den Berechnungsmodellen ergeben, sind zumeist auf eine unzureichende Datengrundlage in bestimmten Zusammensetzungsgebieten, gerade in 2 bis 3-Komponentensystemen, und die starken Schwankungen in den experimentell bestimmten Viskositätswerten zurückzuführen, auf denen das jeweilige Modell basiert. Aber auch eine

unterschiedliche Interpretation der Rollen einzelner Komponenten, wie z.B. von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , kann zu größeren Abweichungen zwischen den Berechnungsmodellen führen. Je nach Modell wird es als Netzwertbildner und auch als Netzwertwandler behandelt. Bei den  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -haltigen Schmelzen liegt der Vorteil bei den auf der optischen Basizität basierenden Modellen, da dabei auch die Schmelzstruktur und nicht nur die Zusammensetzung, die nach einem festen Muster in Netzwertbildner, -wandler und -stabilisatoren eingeteilt wird, berücksichtigt wird. Aus dem Vergleich mit den Literaturwerten ergibt sich, dass die Viskositätswerte für die binären (NS) aber auch die ternären Schmelzen (NAS und CAS) teilweise durch das Modelle MILLS & SRIDHAR<sup>[225]</sup> und besonders durch RAY & PAL<sup>[226]</sup>, deren Modell auch auf binären und ternären Daten basiert, sehr gut getroffen werden und somit am verlässlichsten sind.

#### 4.6.4.2 Raman-Methode

Abb. 4.6-3 zeigt die Raman-Messungen der synthetisierten Schmelzen mit den typischen Banden silikatischer Gläser im Bereich von  $0\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ . Die sehr intensiven Pseudobanden bei  $\sim 100\text{ cm}^{-1}$  werden in der Literatur dem „thermal population“ Effekt zugeschrieben<sup>[269, 270]</sup>. HASS<sup>[269]</sup> hat gezeigt, dass diese Pseudobande bei  $12^\circ\text{K}$  nicht vorhanden ist und erst mit der Temperatur an Intensität gewinnt. Mit einer entsprechenden Untergrundkorrekturfunktionen (rote gestrichelte Linien) kann dieser Effekt herausgerechnet werden<sup>[250, 257, 271]</sup>, ohne dabei die generelle Form der Banden zu verfälschen<sup>[257]</sup>. Die dargestellten Messungen wurden mit einem  $535\text{ nm}$  Laser und  $1800\text{er}$ -Beugungsgitter in einem InVia Reflex (Renishaw, New Mills, Gloucestershire, UK) durchgeführt. Der für die relative Viskositätsabschätzung interessante Bereich der hohen Wellenzahlen ( $800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ ) ist in Abb. 4.6-4 dargestellt. Hierfür wurden die Spektren entsprechend untergrundkorrigiert und die Bandenpositionen mittels Fityk<sup>[272]</sup> in Form von Lorenz-/Gauß-Funktionen gefittet.

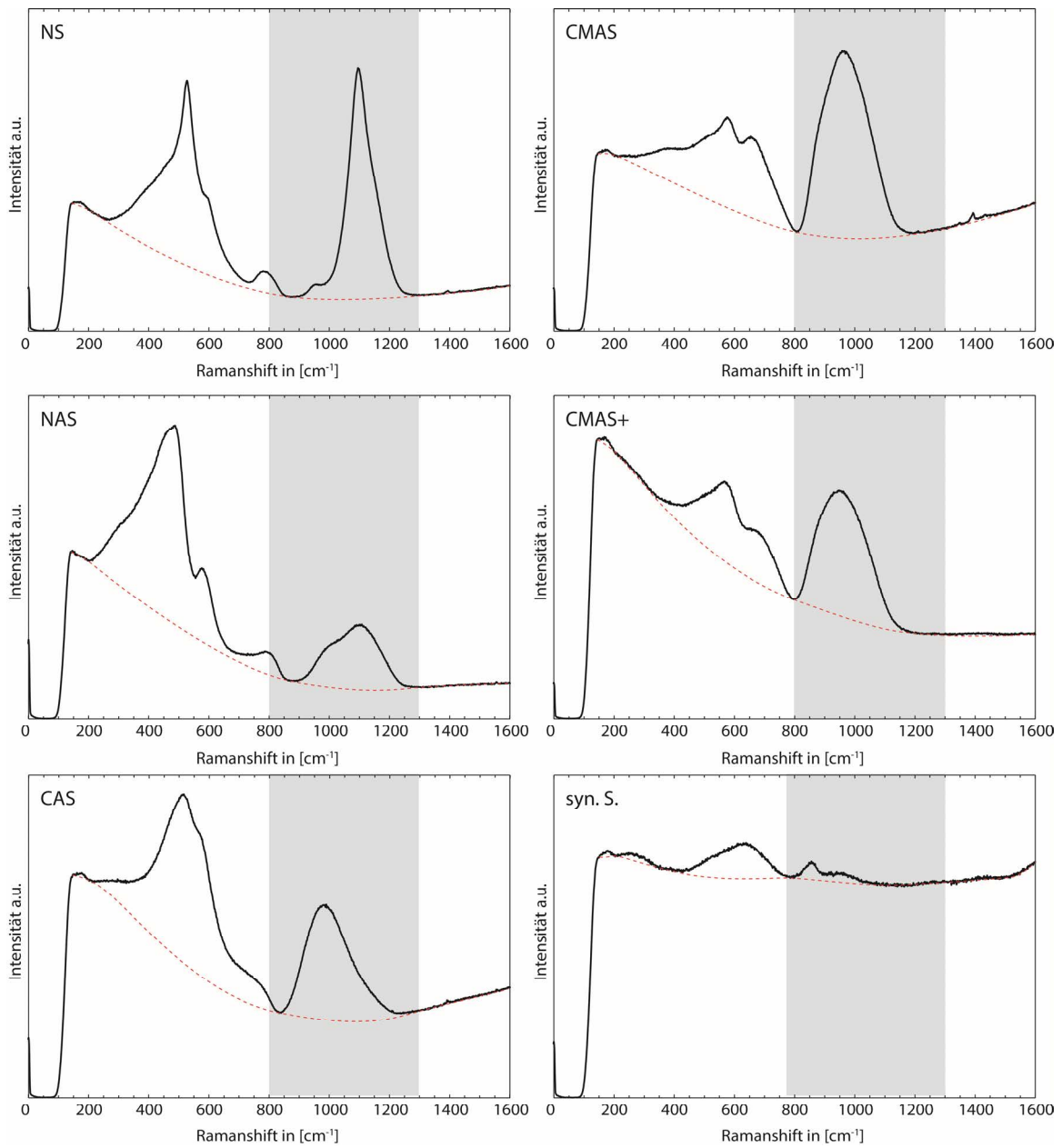


Abb. 4.6-3: Raman-Spektren (0-1600 cm<sup>-1</sup>) der synthetisierten Gläser mit entsprechender Untergrundkorrekturfunktion<sup>[250, 257, 271]</sup>. Der für die Glasstruktureinschätzung relevante Bereich der SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>-Strettschwingung ist jeweils grau hinterlegt.

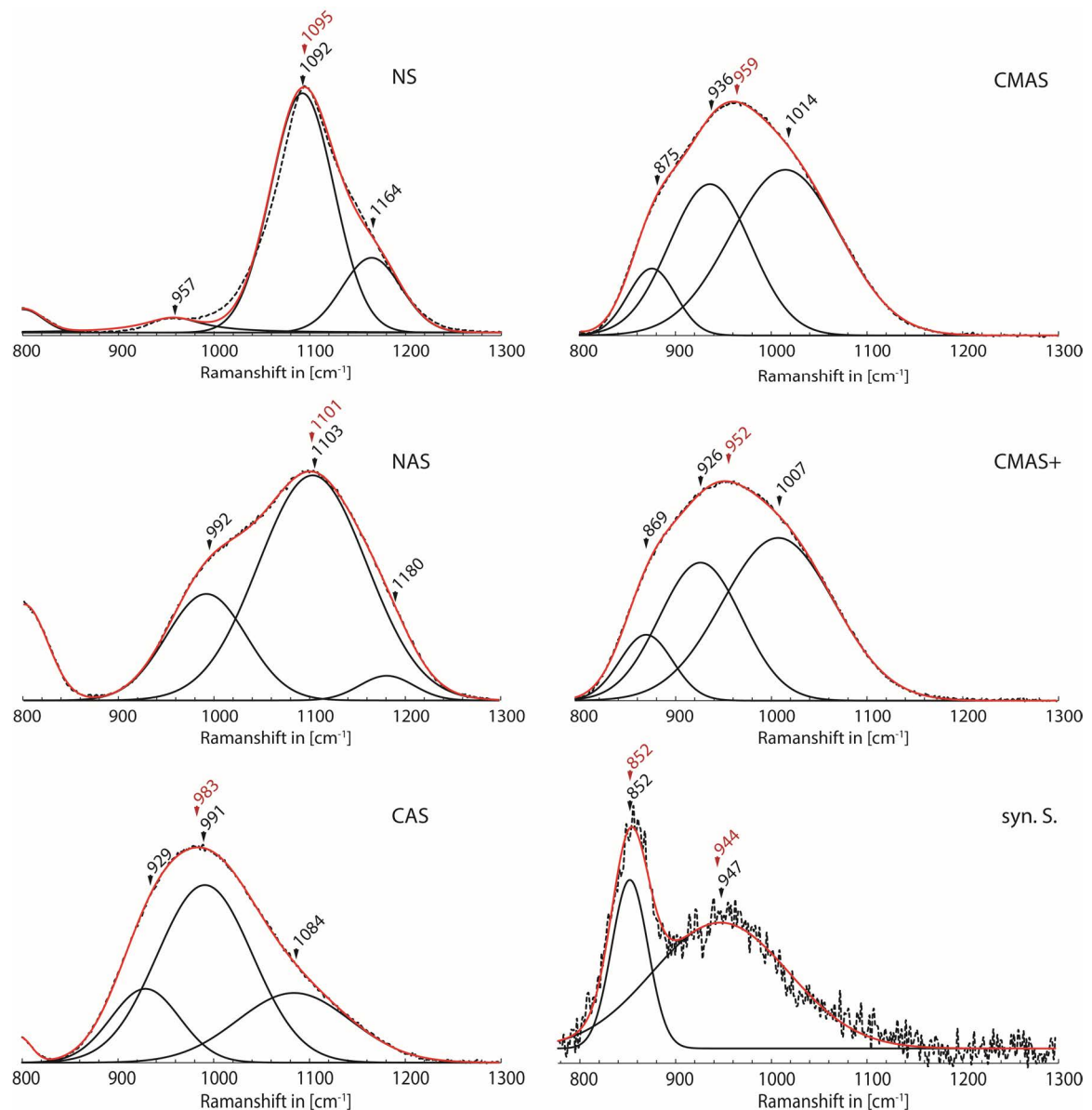


Abb. 4.6-4: Detaildarstellung mit Bandenfits des für die relative Viskositätsabschätzung relevanten, untergrundkorrigierten Bereichs von  $800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  für die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Gläser.

Die Gesamtbandenposition sowie die daraus entfaltenen Einzelbanden, welche die Anteile der jeweiligen Silikatstruktur wiedergeben, sind in Abb. 4.6-5 für die einzelnen Schmelzen aufgetragen.

Die Analyse der Gläser mittels Raman-Methode erlaubt eine Einteilung in zwei Obergruppen. Während das NS- und NAS-Glas eine vorwiegend disilikatische Grundstruktur zeigen, sind das CAS-, das CMAS-, das CMAS+-Glas, sowie das Glas der syn.S. von metasilikatischer Grundstruktur mit, in dieser Reihenfolge zunehmenden Anteilen an pyrosilikatischen bzw. orthosilikatischen Bestandteilen.

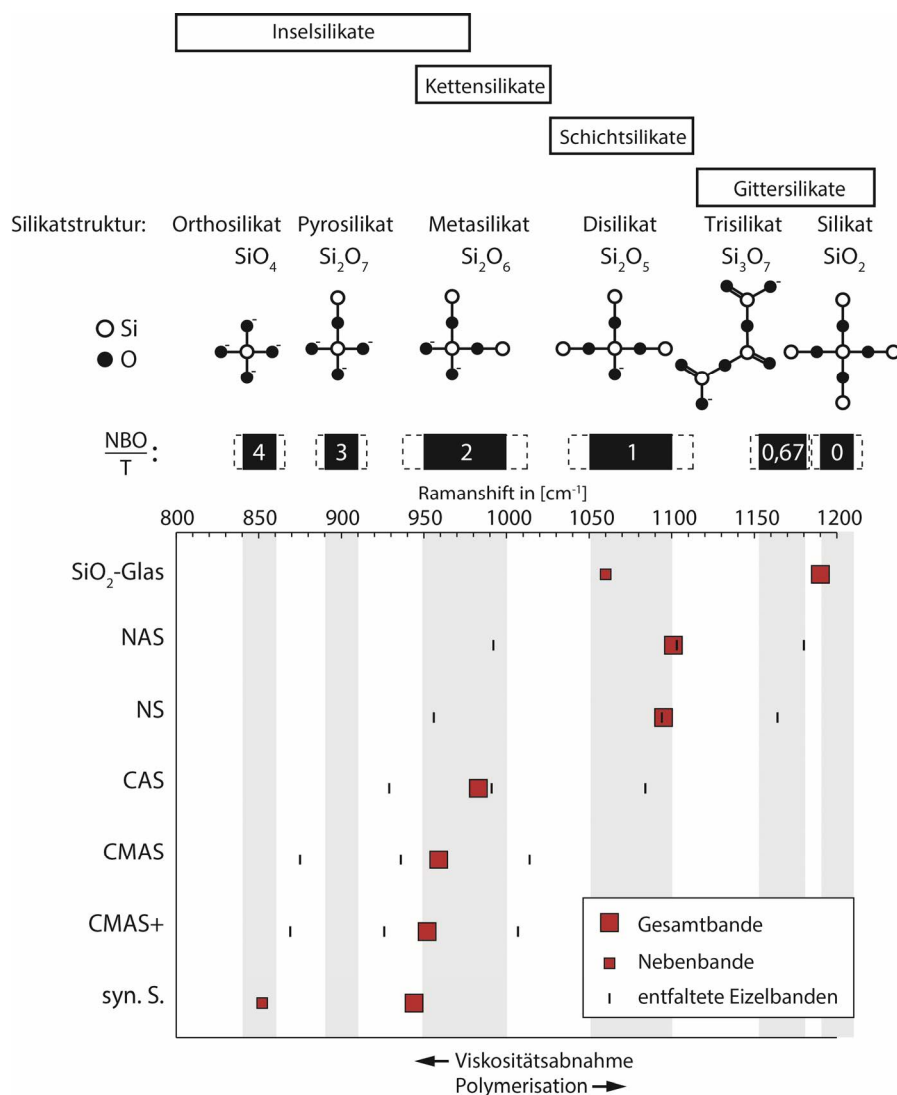


Abb. 4.6-5: Silikatstrukturen der synthetisierten Gläser im Vergleich zu reinem SiO<sub>2</sub>-Glas.

Das Raman-Spektrum der syn.S.-Zusammensetzung zeigt zwei getrennte Maxima, wobei eines bei ~850 cm<sup>-1</sup> liegt und der orthosilikatischen Struktur zugeordnet werden kann und eines bei ~950 cm<sup>-1</sup>, was der metasilikatischen Struktur zugeschrieben werden kann. Die Gesamtbanden der übrigen Gläser bestehen dagegen aus jeweils drei Unterbanden, die in Abb. 4.6-4 und Abb. 4.6-5 getrennt aufgeführt sind. Die NAS-Zusammensetzung weist neben der disilikatischen Hauptstruktur ebenfalls metasilikatische und geringe Anteile einer silikatischen/trisilikatischen Struktur auf. Gleiches gilt für die NS-Zusammensetzung, wobei hier die Bandenpositionen insgesamt bei etwas niedrigeren Wellenzahlen liegen und somit ein niedrigerer Polymerisationsgrad anzunehmen ist. In beiden Zusammensetzungen besteht somit die Tendenz der SiO<sub>2</sub>-Strukturen 3-dimensionale Netzwerke zu bilden, was auf eine sehr hohe Viskosität schließen lässt. Im NAS-Glas werden die Anteile der netzwerkmodifizierenden Na<sub>2</sub>O-Komponente durch die stabilisierende Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Komponente kompensiert und im NS-Glas ist der Anteil von netzwerkbildendem SiO<sub>2</sub> an sich bereits sehr hoch ( $\frac{NBO}{T} = 0,5$ ). Die Schmelzen dieser Zusammensetzungen sind somit als hochviskos einzuordnen. Dies wird für die NAS-Schmelze durch die gemessenen Werte<sup>[262, 264]</sup> bestätigt. Bei der NS-Zusammensetzung



besteht allerdings ein Widerspruch zu den von BOCKRIS<sup>[234]</sup> ermittelten sehr niedrigen Viskositätswerten. Die wahrscheinlichste Erklärung für dieses Missverhältnis ist auf den hohen Abdampfverlust der Na<sub>2</sub>O-Komponente durch die hohen Temperaturen bei der Synthese zurückzuführen. Die Zusammensetzung der NS-Schmelze ändert sich bei hohen Temperaturen zunehmend hin zu SiO<sub>2</sub>-reicheren Zusammensetzungen (siehe Kapitel 6.2). Dies hat zur Folge, dass sich die Viskosität zunehmend erhöht. Ein Verlust von 50 % Na<sub>2</sub>O, wie er in den in Kapitel 6.2 folgenden Sättigungsexperimenten beobachtet wurde, bewirkt eine Viskositätssteigerung um das 10-fache, wie der Vergleich mit Literaturdaten zeigt<sup>[234]</sup>. Das mittels Raman-Spektroskopie gemessene NS-Glas entspricht somit nicht mehr der Ausgangszusammensetzung von 20 mol% Na<sub>2</sub>O und 80 mol% SiO<sub>2</sub> und daher ist das Ergebnis mit den Werten von BOCKRIS<sup>[234]</sup> nicht vergleichbar.

Die CAS-Zusammensetzung zeigt im Vergleich dazu bereits einen deutlich niedrigeren Polymerisationsgrad. Wie die Raman-Messungen zeigen, liegen nun nur noch 1- bis 2-dimensionale Ketten- und Schichtsilikatstrukturen vor, was eine deutliche Viskositätssenkung zur Folge hat.

Bei den Gläsern mit der CMAS- bzw. CMAS+-Zusammensetzung wächst der Anteil von Insel-silikatstrukturen im Vergleich zur CAS-Zusammensetzung deutlich, was auf die höheren Anteile an netzwerkmodifizierenden Komponenten zurückzuführen ist. Daraus folgt eine, im Vergleich zur CAS-Schmelze, weitergehenden Reduzierung der Viskosität. Somit kann anhand der Raman-Analysen der erstarrten Schmelzen folgende Viskositätsrangliste aufgestellt werden:

$$\text{NAS} (\approx \text{NS}) > \text{CAS} > \text{CMAS} > \text{CMAS+} > \text{syn.S.}$$

Im Folgenden sind die berechneten Viskositäten sowie die experimentellen Literaturwerte<sup>[234, 261-265]</sup> in Abhängigkeit von den Raman-spektroskopisch bestimmten Maxima der SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>-Tetraederschwingungen für die jeweilige Schmelzzusammensetzung aufgetragen (Abb. 4.6-6).

Der Vergleich zeigt, dass die mit Hilfe der Raman-Spektroskopie erstellte Rangliste mit denen aus den Berechnungsmodellen und den experimentell bestimmten Werten übereinstimmt. Die Viskositätseinordnung ist mit der auf den Berechnungsmodellen basierenden Einordnung konsistent. Somit ist die Raman-Methode sehr gut

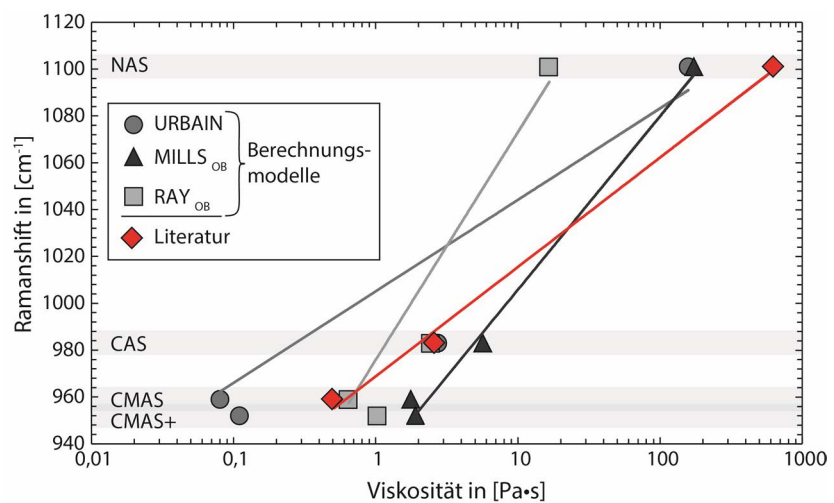


Abb. 4.6-6: Vergleich zwischen errechneter Viskosität bzw. gemessener Laborwerte (Literaturwerte siehe Tab. 4.6-3) und der Raman-spektroskopisch bestimmter Rangfolge für die NAS-, CAS-, CMAS- und CMAS+-Schmelze.

zur Viskositätsabschätzung von silikatischen Gläsern/Schmelzen geeignet. Einzig die Abschätzung der NS-Zusammensetzung ist nicht mit den berechneten Viskositäten vergleichbar. Aufgrund ihrer chemischen Inkonsistenz ( $\text{Na}_2\text{O}$ -Abdampfung) während des Aufschmelzens bei  $1600^\circ\text{C}$ , liegt sie nicht mehr in der gewünschten Zusammensetzung 20 mol%  $\text{Na}_2\text{O}$  und 80 mol%  $\text{SiO}_2$  vor, weshalb die NS-Zusammensetzung von den analysierten Schmelzen den höchsten Polymerisationsgrad und somit die höchste Viskosität aufweist.

In einem nächsten Schritt wird der Einfluss der Aufnahme von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  auf die Schmelzstrukturen mittels Ramanmethode genauer analysiert.

### 4.7 Einfluss von $\text{ZrO}_2$ und $\text{Y}_2\text{O}_3$ ( $\text{MgO}$ ) auf das $\text{SiO}_2$ -Netzwerk

Ein weiteres Anliegen dieser Studie war es, den tatsächlichen Einfluss der bei den Korrosionsexperimenten aufgelösten Stabilisatoren  $\text{Y}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{MgO}$  und  $\text{ZrO}_2$  auf die Schmelzstruktur und somit auf die Viskosität zu untersuchen. Wie zuvor dargestellt sind sich die Modelle zur Viskositätsberechnung in der Interpretation der Rollen von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  in der Schmelzstruktur nicht einig.  $\text{ZrO}_2$  wird teilweise als Netzwerkformer und teilweise als Netzwerkwandler behandelt, während  $\text{Y}_2\text{O}_3$  in keinem der angeführten, klassischen Modelle berücksichtigt wird. Die Rolle von  $\text{MgO}$  als Netzwerkwandler ist hingegen klar definiert. Um die Funktionsweise der beiden Oxidkomponenten  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  im  $\text{SiO}_2$ -Netzwerk zu analysieren, bietet sich die Ramanmethode an. Mit Hilfe dieser können nun die Einflüsse der beiden Komponenten auf das  $\text{SiO}_2$ -( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-Glasnetzwerk direkt und ohne großen Messaufwand gemessen werden.

#### 4.7.1 Theoretische Grundlagen

Da  $\text{Zr}^{4+}$  und  $\text{Y}^{3+}$  in verschiedenen Koordinationsstufen (4, 5, 6, 7, 8, 9) bzw. (6, 7, 8, 9) vorkommen können, können sie sowohl netzwerkbildende als auch netzwerkandelnde Rollen einnehmen. Dies hängt von der chemischen Zusammensetzung der Schmelze ab.

Am Beispiel des  $\text{Y}_2\text{O}_3$  haben dies u.a. LEMERCIER et al.<sup>[273]</sup> anhand von Y-SiAlON-Gläsern gezeigt. Durch die Erhöhung des  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Anteils haben sie einen Shift der  $900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ -Bande zu niedrigeren Wellenzahlen beobachtet, welcher, nach Meinung der Autoren, durch eine fortschreitende Depolymerisation durch die eingebauten  $\text{Y}^{3+}$ -Ionen hervorgerufen wird<sup>[273]</sup>. Allerdings steht der Einfluss des  $\text{Y}_2\text{O}_3$  in direktem Zusammenhang mit dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt der Gläser<sup>[239]</sup>, was eine Pauschalisierung der Wirkung von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  auf die Glasstruktur schwierig macht.

Für das Ramanspektrum bedeutet dies, dass es im Falle einer netzwerkmodifizierenden Rolle zur Aufspaltung von  $\text{SiO}_4^{4-}$ -Verbindungen kommt und NBOs erzeugt werden, was wiederum einen Bandenshift in der  $800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ -Region zu niedrigeren Wellenzahlen zur Folge hätte.

Im Falle einer netzwerkbildenden Rolle sind die Einflüsse auf diesen Wellenzahlbereich sehr gering, bis nicht vorhanden, da  $Y^{3+}$  und  $Zr^{4+}$  ein Vielfaches schwerer sind als  $Si^{4+}$ . Basierend auf dem Masseträgheitsgesetz würde eine theoretische 1:1 Substitution von Si durch Zr(Y) im Silikatnetzwerk, unter der Annahme einer identischen Bindungsenergie, das deutlich schwerere Zr(Y)-Ion einen Frequenzshift der Si(Zr/Y)-O Streckschwingung zu deutlich niedrigeren Frequenzen und somit einen höheren Ramanshift erzeugen. Allerdings sind auch die Bindungsenergie zu den umgebenden O-Ionen sowie der Bindungsabstand unterschiedlich, wobei letzterer auch noch zusätzlich mit der Koordinationszahl variiert. Diese Effekte verursachen einen sehr starken Ramanshift zu niedrigeren Werten. Deshalb ist eine genaue Vorhersage des Bandenshifts in Gläsern sehr schwierig. Die Auswirkungen der genannten Effekte können dagegen an kristallinen Strukturen mit streng geordnetem Gitter sehr gut nachvollzogen werden.

Betrachtet man die Ramanspektren der kristallinen (Y)- $ZrO_2$ -Phasen, in denen  $ZrO_2$  ( $Y_2O_3$ ) als Netzwurkbildner in 7 bis 8-facher Koordinierung vorliegt, so zeigt sich, dass die entsprechenden Ramanbanden der Zr-O-Schwingungen alle im Bereich deutlich vor  $800\text{ cm}^{-1}$  liegen und somit nicht im relevanten Bereich von  $800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ . Durch eine Reduzierung der Koordinationszahl auf etwa 6 ( $ZrO_6^{8-}$  ( $YO_6^{9-}$ )-Oktaeder) oder 4 ( $ZrO_4^{4-}$ -Tetraeder), wie sie in einem silikatischen Glas als  $SiO_4^{4-}$ -substituierende Netzwerkbauusteine eingesetzt werden können, steigt die Bindungsenergie zwischen dem zentralen Zr-Ion und den wenigen O-Liganden deutlich an, was ebenfalls auch eine Verringerung des Ionenabstands zur Folge hat. Diese Umstände verursachen einen Bandenshift der Zr-O-Streckschwingungen zu niedrigeren Wellenzahlen. Einen Beleg für die Auswirkungen einer Koordinationsreduktion auf den Ramanbandenshift der Zr-O-Streckschwingung liefert die im Rahmen dieser Arbeit verfolgte Studie zur Quantifizierung von  $Y_2O_3$  in Y- $ZrO_2$  (siehe Kapitel 3.4).

In Zirkon ( $ZrSiO_4$ ) liegen sowohl  $SiO_4^{4-}$ -Tetraeder als auch  $ZrO_8^{12-}$ -Dodekaeder vor. Das Zirkon-Ramanspektrum aus Abb. 4.7-1 zeigt im Bereich  $800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  zwei Banden. Eine bei  $\sim 974\text{ cm}^{-1}$  und eine bei  $\sim 1008\text{ cm}^{-1}$ . Beide sind ausschließlich auf die Streckschwingungen des  $SiO_4^{4-}$ -Tetraeders zurückzuführen<sup>[274-276]</sup>. Ein Beitrag des  $ZrO_8^{12-}$  ist auch hierbei in den hohen Wellenzahlbereichen nicht vertreten. Die Beiträge des  $ZrO_8^{12-}$ -Polyeders konzentrieren sich auf den niedrigen Raman-Shift-Bereich.

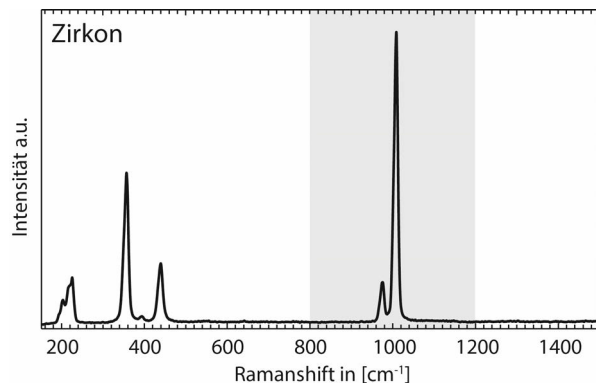


Abb. 4.7-1: Raman-Spektrum einer synthetischen  $ZrSiO_4$ -Probe (Ruff-ID: X050183) gemessen an einer nicht-orientierten Probe mit einem  $514\text{ nm}$  Laser (depolarisiert).

Die Tatsache, dass im Glasnetzwerk lediglich eine Nahordnung und keine Fernordnung wie im kristallinen Gitter vorliegt und dadurch die verschiedenen Bindungslängen in einem geringen Maße statistisch variieren, sorgt weniger für einen messbaren Bandenshift als vielmehr für eine Bandenverbreiterung. Somit ist eine Beeinträchtigung der  $SiO_4^{4-}$ -Tetraeder-

Streckschwingungen im Bereich von 800-1200  $\text{cm}^{-1}$  durch netzwerkbildendes  $\text{ZrO}_4^{4-}$ ,  $\text{ZrO}_6^{8-}$  bzw.  $\text{YO}_6^{9-}$  in den analysierten Gläsern auszuschließen.

### 4.7.2 Ergebnisse und Diskussion

Die grundlegenden Änderungen auf das  $\text{SiO}_2$ -Netzwerk durch den Einfluss von  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  wird anhand des Glases mit CAS-Zusammensetzung im Folgenden erarbeitet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden u.a. auch Sättigungsexperimente (siehe Kapitel 6.2) durchgeführt bei denen die maximale  $\text{ZrO}_2$ - bzw.  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Aufnahmekapazität in die jeweilige Schmelze bestimmt wurde. Für die CAS-Zusammensetzung konnte bei 1600°C eine maximale  $\text{ZrO}_2$ -Aufnahmekapazität von ~9 wt% und für  $\text{Y}_2\text{O}_3$  von ~6 wt% bestimmt werden.

Um den Einfluss der beiden Oxidkomponenten auf das Korrosionsverhalten getrennt voneinander zu untersuchen wurden zusätzlich zur reinen CAS-Zusammensetzung ein  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -gesättigtes, ein  $\text{ZrO}_2$ -gesättigtes und ein mit  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - und  $\text{ZrO}_2$ -gesättigtes Glas hergestellt. Die in Abb. 4.7-2 dargestellten Raman-Messungen wurden anhand dieser gesättigten Glasproben durchgeführt.

Wie aus Abb. 4.7-2 zu entnehmen ist, kommt es sowohl durch die Aufnahme von  $\text{ZrO}_2$  als auch durch die Aufnahme von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  zu einem Shift der Gesamtbande zu niedrigeren Wellenzahlen. Der Bandenshift von reinem CAS zu  $\text{CAS}+\text{ZrO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3$  beträgt dabei ungefähr die Summe der beiden einzeln zugesetzten Komponenten  $\text{CAS}+\text{ZrO}_2$  und  $\text{CAS}+\text{Y}_2\text{O}_3$ . Somit haben die Komponenten  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  keinen Einfluss auf die Rolle des jeweiligen anderen im  $\text{SiO}_2$ -Netzwerk.

Der Einfluss von 6 wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  zeigt sowohl für die Hauptbande als auch die entfalteten Unterbanden einen deutlichen Shift zu niedrigeren Wellenzahlen. Insbesondere die Bande bei ~1090  $\text{cm}^{-1}$ , die ein Anzeiger für ein stark vernetztes  $\text{SiO}_2$ -Gitter ist, shiftet sehr stark. Die zugesetzten 9 wt%  $\text{ZrO}_2$  sorgen sogar für einen noch größeren Shift der Hauptbande. Allerdings verhalten sich die entfalteten Unterbanden nicht auf die gleiche Weise. Gerade die Bande bei ~1056  $\text{cm}^{-1}$  verhält sich gegenläufig zu den anderen. Dies könnte ein Hinweis auf eine partielle netzwerkstabilisierende Wirkung des  $\text{ZrO}_2$  in der CAS-Schmelze sein. Im Gesamten betrachtet ist die Aufnahme von  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$  in der CAS-Schmelze allerdings als depolymerisierend zu bewerten, da die Hauptbande und, mit der oben dargestellten Ausnahme, die entfalteten Unterbanden sich alle zu niedrigeren Wellenzahlen verschieben. Dies bedeutet, dass die Glasstruktur sich von einer metasilikatdominierten Struktur hin zu einer Struktur mit deutlich höheren pyrosilikatischen Anteilen ändert. Dies bedeutet, dass durch die Aufnahme von  $\text{ZrO}_2$  und/oder  $\text{Y}_2\text{O}_3$  in eine Schmelze mit CAS-Zusammensetzung die Viskosität sinkt. Für die Korrosionsprozesse ist dies eine entscheidende Erkenntnis, da die Viskosität einen großen Einfluss auf das Fließverhalten, die Diffusionsprozesse und die Infiltration ins Material hat.

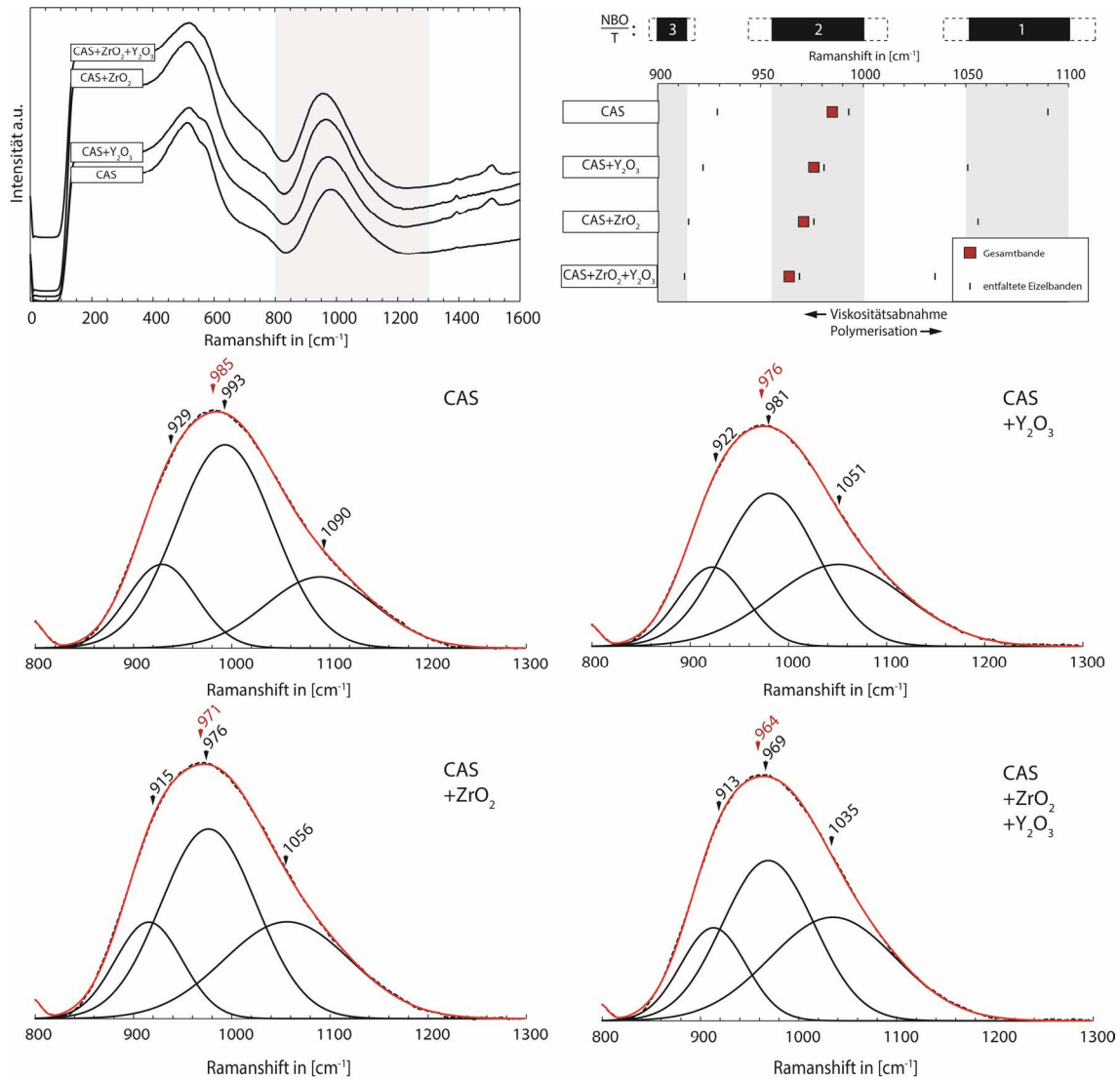


Abb. 4.7-2: Auswirkungen der  $ZrO_2$ - und/oder  $Y_2O_3$ -Aufnahme in ein Glas mit CAS-Zusammensetzung.

Die Polymerisationsgradiententwicklung der übrigen synthetisierten Schmelzen (NS, NAS, CMAS, CMAS+ und syn.S.) durch die Aufnahme von  $ZrO_2+Y_2O_3$  bzw.  $ZrO_2+MgO$ , welche in den Korrosionsexperimenten durch den Schmelzangriff aus den  $ZrO_2$ -Keramiken aufgelöst bzw. ausgelaugt werden, ist im Folgenden dargestellt (Abb. 4.7-3 & Abb. 4.7-5). Dabei wurden die Messungen nicht an gesondert hergestellten Gläsern, sondern direkt an den Proben der Korrosionsexperimente (Tiegelversuche) nahe des Material-Schmelz-Kontaktes durchgeführt. Die analysierten Proben wurden im Kontakt zur T8Y- bzw. GTS-Keramik nach 1-12 h bei  $1600^\circ C$  durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung der entsprechenden Tiegelproben ist in Kapitel 6.4 zu finden.

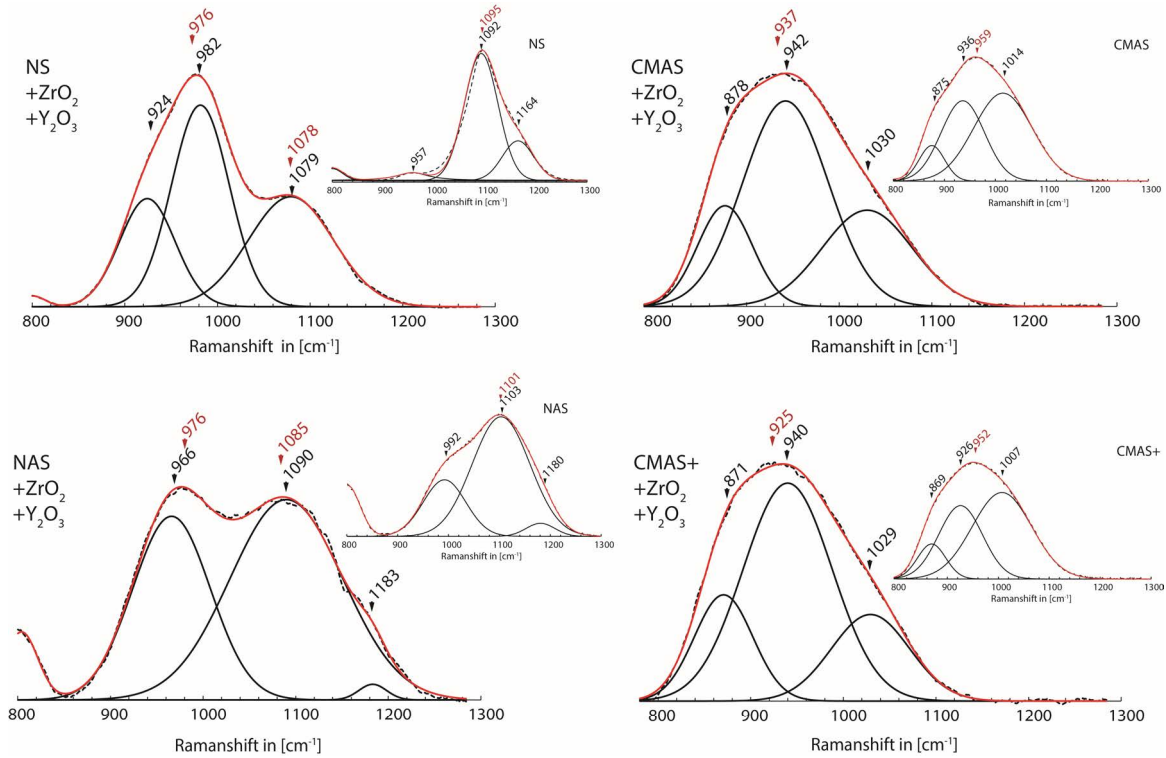


Abb. 4.7-3: Glasstruktur der synthetisierten Gläser nach der Aufnahme von  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nach dem Tiegeltest bei  $1600^\circ\text{C}$ . Die NS-Zusammensetzung wurde nach 12 h bei  $1600^\circ\text{C}$  im Kontakt zur GTS-Keramik gemessen, die NAS-Zusammensetzung nach 12 h im Kontakt zum T8Y-Material, wie auch die CMAS- und die CMAS+-Zusammensetzung (beide nach 1 h bei  $1600^\circ\text{C}$ ). Zum Vergleich ist die jeweilige Ausgangssituation aus Abb. 4.6-4 gegeben.

Es ist ersichtlich, dass es in allen Proben durch die Aufnahme von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  zu einer deutlichen Änderung in der Glasstruktur gekommen ist. Während es in der NS- und der NAS-Zusammensetzung, zusätzlich zum generellen Shift zu niedrigeren Werten, zu einer deutlichen Aufspaltung der Hauptbande kommt, schiebt die Hauptbande der beiden CMASs-Zusammensetzungen zu niedrigeren Werten und wird dabei asymmetrisch verbreitert. In allen Proben

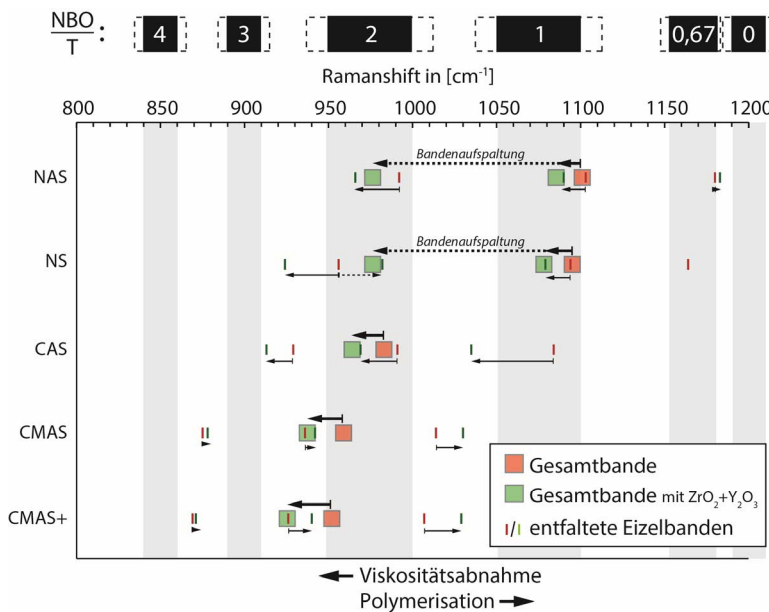


Abb. 4.7-4: Verschiebung der Hauptbanden und der entfalteten Einzelbanden der  $\text{SiO}_4^{4-}$ -Tetraederschwingungen der Zusammensetzungen NAS, NS, CAS, CMAS und CMAS+ bedingt durch die  $\text{Y}_2\text{O}_3$ + $\text{ZrO}_2$ -Aufnahme.

kommt es durch die  $\text{ZrO}_2$ - und  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Aufnahme zu starken Zunahmen der  $<1000 \text{ cm}^{-1}$ -Bandenintensitäten, während die  $>1000 \text{ cm}^{-1}$ -Bande im Verhältnis dazu geschrumpft ist.

Ein weiterer Unterschied zwischen NS/NAS und CMAS/CMAS+ ist, dass es bei NS/NAS zu einem gleichgerichteten Shift zu niedrigeren Werten von sowohl der Hauptbande als auch den entfalteten Einzelbanden kommt (siehe Abb. 4.7-4).

Dagegen shiften die entfalteten Einzelbanden der CMAS-/CMAS+-Zusammensetzung konstant zu höheren Werten, wobei der Shift der Hauptbande zu niedrigeren Werten alleine durch die Intensitätsverhältnisänderungen der Einzelbanden hervorgerufen wird. Ein Grund für dieses Verhalten könnte ein netzwerkstabilisierender Prozess sein, bei dem  $ZrO_4^{4-}$  bzw.  $ZrO_6^{8-}$  und/oder  $YO_6^{9-}$  den netzwerkmodifizierenden Charakter der in den CMAS-Gläsern stark vertretenen Erdalkalien (CaO und MgO) ausgleichen. Auch die Basizität der Schmelze wirkt sich direkt auf die Rolle der  $ZrO_2$ - bzw.  $Y_2O_3$ -Komponente im Glasnetzwerk aus. Dies wird durch die Unterschiede in den Bandenshifts zwischen den deutlich basischeren Schmelzen CMAS- und CMAS+- und den saureren NA-/NAS-/CAS-Zusammensetzungen deutlich. So ist es möglich, dass das weniger basisch wirkende  $ZrO_2$  in basischeren Schmelzen direkt als Netzbildner fungiert, während das  $Y_2O_3$  eine klassische netzwerkstabilisierende Rolle einnimmt, wobei es den Einfluss von CaO und MgO einerseits ausgleicht oder andererseits selbst Si-O-Si-Bindungen aufspaltet und somit das Netzwerk modifiziert. Einen Hinweis auf eine der Schmelzbasisität angepasste Rolle der  $ZrO_2$ - bzw.  $Y_2O_3$ -Komponente liefern die Sättigungsexperimente (siehe Kapitel 6.2). Diese zeigen, dass die  $ZrO_2$ -Aufnahme stark mit der Basizität ansteigt, während die  $Y_2O_3$ -Aufnahme sogar leicht absinkt. Dieses Verhalten ist besonders bei den basischen CMAS-/CMAS+/-syn.S.-Zusammensetzungen zu erkennen. Unter der Voraussetzung, dass eine basische Schmelze bevorzugt „saure“ Komponenten auflöst, würde dies bedeuten, dass das  $ZrO_2$  gerade in den beiden CMAS-Schmelzen eine netzwerkstabilisierende oder sogar bildende Rolle einnimmt. Dagegen wird das  $Y_2O_3$  mit seinem eher modifizierenden, basischeren Charakter in den basischeren CMAS-Schmelzen nicht so stark gelöst, wie in den saureren NAS-/CAS-Zusammensetzungen.

Um die genaue Rolle von  $ZrO_2/Y_2O_3$  in den Gläsern weiter verifizieren zu können, dient der direkte Vergleich mit den Analysen der an  $ZrO_2+MgO$  angereicherten Gläser nach den Korrosionsexperimenten. MgO ist eine rein netzwerkmodifizierende Komponente, die dafür bekannt ist, dass sie Si-O-Si-Verbindungen nach  $Si-O \cdots Mg^{2+} \cdots O-Si$  auftrennt und somit sehr stark zur Depolymerisation und somit zur Viskositätssenkung beiträgt. Die folgende Abb. 4.7-5 zeigt Raman-Messungen der Schmelzen im Kontaktbereich zu MSZ-Keramiken (IBU10Mg bzw. SG10Mg) nach der Interaktion für 0,5-1 h bei 1600°C.

Wie die Analysen der Proben zeigen, ist es in allen Proben durch die Auflösung und Aufnahme von  $ZrO_2+MgO$ , ähnlich den zuvor gezeigten Proben mit  $ZrO_2+Y_2O_3$ , zu einer Verschiebung der Hauptbanden zu niedrigeren Wellenzahlen gekommen. Die NAS-Zusammensetzung (Abb. 4.7-5 links oben) zeigt einige Auffälligkeiten im Raman-Spektrum. Zusätzlich zu den breiteren Banden der  $SiO_4^{4-}$ -Netzwerkschwingungen bei  $1085\text{ cm}^{-1}$  und  $972\text{ cm}^{-1}$  sind 2-4 weitere scharfe Banden niedriger Intensität zu beobachten. Die genaue Herkunft dieser Banden ist unklar. Aufgrund der geringen Halbwertsbreite ist es wahrscheinlich, dass sie einer oder mehrerer definierter Phasen zugeordnet werden können. Sowohl kristalline, als auch amorphe Silikatstrukturen kommen in Frage. Wie aus eigenen Korrosionsexperimenten (siehe Kapitel 6.4.3.4), als auch aus Literaturdaten<sup>[37]</sup> bekannt ist, entstehen beim Kontakt von MSZ zu silikatischen Schmelzen aus dem ausgelaugten MgO und den  $SiO_2/Al_2O_3$ -Anteilen der Schmelze neue kristalline Phasen (z.B.  $MgAl_2O_4$ ,  $Mg_2SiO_4$  oder  $MgSiO_3$ ), die eine Erklärung für diese Beobachtung darstellen können. Erste Ansätze dieser zusätzlichen Banden sind auch

bei der CAS-Zusammensetzung nach der Aufnahme von  $MgO+ZrO_2$  zu erahnen (Abb. 4.7-5 links unten). Auch hier zeigen entsprechende Tiegelversuche die Bildung neuer Phasen aus dem System  $MgO-SiO_2-Al_2O_3$  (Kapitel 6.4.3.4). Die  $MgAl_2O_4$ -Phase besitzt allerdings im relevanten Wellenzahlbereich  $800-1200\text{ cm}^{-1}$  keine Banden und scheidet somit als Kandidat aus. Mit  $MgSiO_3$ <sup>[277]</sup> und  $Mg_2SiO_4$ <sup>[278, 279]</sup> gibt es mindestens zwei Phasen, die im relevanten Wellenzahlbereich ihre Hauptbanden haben.

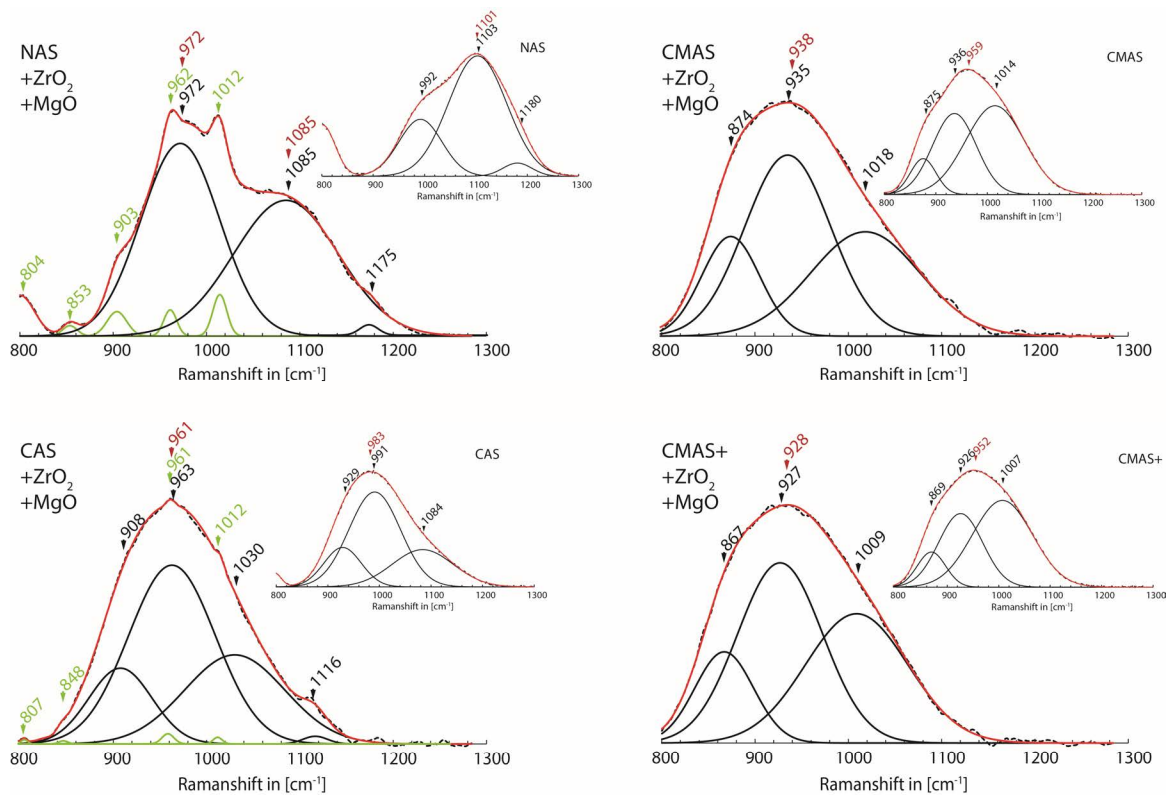


Abb. 4.7-5: Glasstruktur der synthetisierten Gläser nach der Aufnahme von  $ZrO_2$  und  $MgO$ . Zum Vergleich ist die jeweilige Ausgangssituation aus Abb. 4.6-4 gegeben.

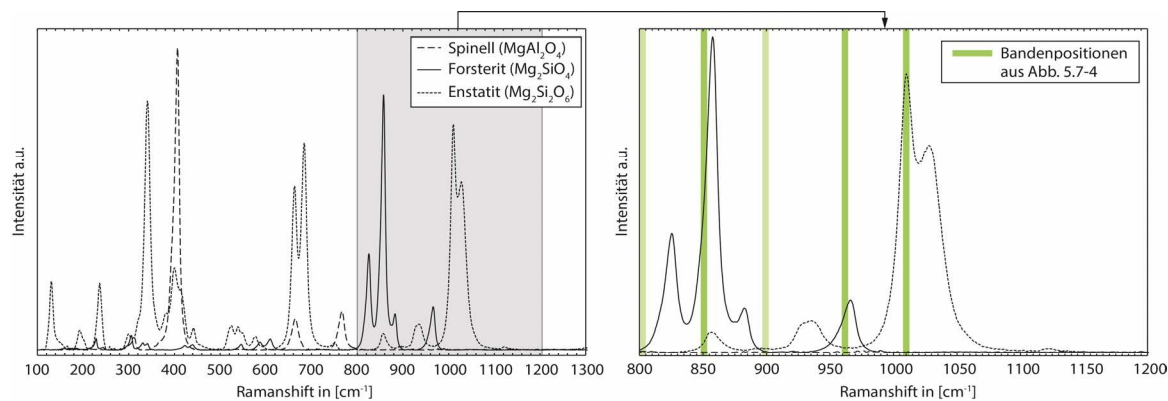


Abb. 4.7-6: Raman-Spektren aus der Ruff-Datenbank von Spinell (Ruff-ID: R050184), Forsterit (Ruff-ID: R100099) und Enstatit (Ruff-ID: R 070550) (links) mit den hinterlegten Bandenpositionen (grün) im relevanten Bereich  $800-1200\text{ cm}^{-1}$  aus den NAS- bzw. CAS-Glasuntersuchungen nach der Aufnahme von  $MgO$  und  $ZrO_2$  (rechts).

Im Raman-Spektrum der an  $MgO$  und  $ZrO_2$  angereicherten NAS- und CAS-Zusammensetzung treten nicht alle Banden der kristallinen Phasen auf. Die vorhandenen Banden weichen leicht von der idealen Bandenposition der kristallinen Phasen ab. Eine Erklärung hierfür könnte



sein, dass in den Gläsern erste geordnete Substrukturen auftreten, die eine Verwandtschaft zu den kristallinen Phasen aufweisen, aber eben noch in einer amorphen Form vorliegen.

Die ermittelten Bandenshifts der Hauptbanden und der entfalteten Einzelbanden, bedingt durch die  $\text{MgO}+\text{ZrO}_2$ -Aufnahme, sind in Abb. 4.7-7 zusammenfassend dargestellt. Es sind Parallelen zu den Proben mit  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  aber auch feine Unterschiede zu erkennen. Alle Hauptbanden shiften zu niedrigeren Werten. Auch die Einzelbanden der saureren Zusammensetzungen NAS und CAS shiften zu niedrigeren Werten, sogar stärker als durch die Aufnahme von

$\text{Y}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$ , was ein Hinweis auf eine stärkere Netzwerkaufspaltung ist. Diese wird durch die erhöhte Löslichkeit von MgO in den jeweiligen Zusammensetzungen hervorgerufen (siehe Kapitel 6.2). Die entfalteten Einzelbanden der CMAS-/CMAS+-Zusammensetzung ändern ihre Position hingegen nur sehr leicht. Die Banden des meta- bis disilikatischen Anteils mit Werten  $>1000\text{ cm}^{-1}$  shiften weiter Richtung disilikatische Struktur, während die Banden des pyro- bis metasilikatischen Anteils ( $\sim 930\text{-}940\text{ cm}^{-1}$ ) ihre Position halten und ortho- bis pyrosilikatischen Anteile ( $\sim 860\text{-}870\text{ cm}^{-1}$ ) sich stärker in Richtung Orthosilikate entwickeln. Inwiefern sich der bereits vorhandene MgO-Gehalt in der CMAS-/CMAS+-Zusammensetzung auf die Bandenshifts durch die weitere Aufnahme von MgO auswirkt, wurde nicht näher untersucht. Die „Vorsättigung“ an MgO und die dadurch bedingte verringerte MgO-Aufnahme und die netzwerkstabilisierende Wirkung der  $\text{ZrO}_2$ -Komponente sind aber eine mögliche Erklärung für die zuvor dargestellte, von den  $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$ -Proben abweichende, strukturelle Entwicklung.

Durch die Analysen der  $\text{ZrO}_2+\text{MgO}$  angereicherten Gläser konnte gezeigt werden, dass es durch die netzwerkmodifizierende Wirkung des MgO zu einer Depolymerisation des  $\text{SiO}_4^{4-}$ -Netzwerks kommt. Der daraus resultierende Shift der Hauptbande und die Verteilung der Einzelbanden sind den  $\text{ZrO}_2$ - und  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -angereicherten Gläsern sehr ähnlich. Die auffällig ähnliche Raman-Bandenentwicklung in den Gläsern, die durch die Aufnahme von  $\text{ZrO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2+\text{MgO}$  hervorgerufen wird, spricht für eine ähnliche Rolle der beiden Oxide MgO und  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Da MgO ein Netzwerkmodifizierer ist, kann dem  $\text{Y}_2\text{O}_3$  somit in den analysierten Gläsern ebenfalls eine netzwerkmodifizierende Rolle zugeschrieben werden.

Die Rolle des  $\text{ZrO}_2$  kann in den untersuchten Proben nicht immer eindeutig zugeordnet werden. In Schmelzen mit relativ niedriger Basizität und geringen Anteilen an Netzwerkmodifizierern, wie am Beispiel der CAS-Zusammensetzung gezeigt, führt die Zugabe von  $\text{ZrO}_2$ , ver-

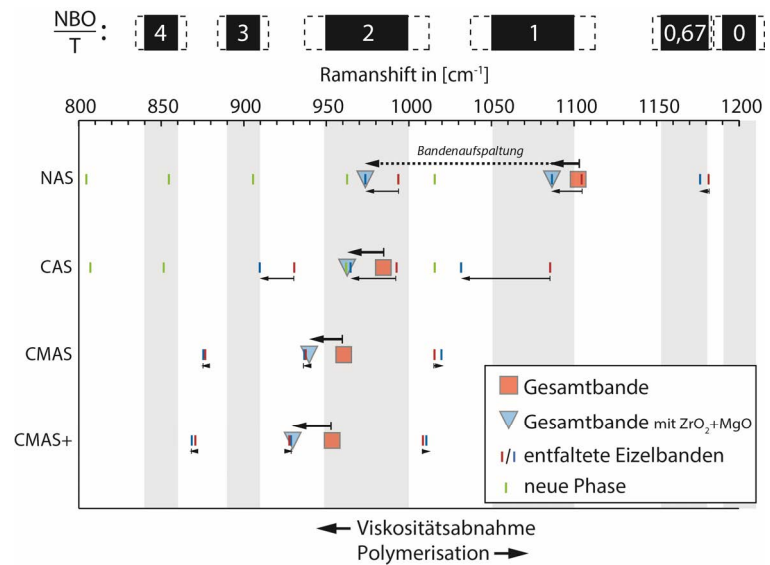


Abb. 4.7-7: Bandenshifts der Hauptbanden und der entfalteten Einzelbanden der  $\text{SiO}_4^{4-}$ -Tetraederschwingungen der Zusammensetzungen NAS, CAS, CMAS und CMAS+ bedingt durch die  $\text{MgO}+\text{ZrO}_2$ -Aufnahme.

gleichbar der MgO und Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Zugabe, zu einer Depolymerisation und folglich zur Viskositäts-senkung. In den Schmelzen mit bereits erhöhten Anteilen an Netzwerkwandlern (CaO, MgO, usw.) ist die Rolle des ZrO<sub>2</sub> nicht eindeutig. Während die Hauptbande zwar scheinbar zu niedrigeren Werten shiftet, zeigen die entfalteten Einzelbanden einen Trend zu höheren Werten (Abb. 4.7-3 & Abb. 4.7-5) und die Intensitätsverhältnisse ändern sich zu Gunsten einer pyro-bis metasilikatischen Struktur (~900-950 cm<sup>-1</sup>). Dies sind Anzeichen für eine Stabilisierung einer Silikatstruktur, was bedeuten würde, dass das ZrO<sub>2</sub> in Gläsern/Schmelzen mit hohem Netzwerk-wandler-Anteil (hoher Basizität) eher eine netzwerkstabilisierende Rolle einnimmt und somit den Polymerisationsgrad und die Viskosität der Schmelze zu einem gewissen Teil in Abhängigkeit von der Schmelzchemie beeinflusst. Der Nettobeitrag der reinen ZrO<sub>2</sub>-Kompo-nente in den CMASs-Schmelzen ist somit als viskositätserhöhend einzustufen. Lediglich durch die Mitauflösung bzw. durch die verstärkte Auslaugung der ZrO<sub>2</sub>-stabilisierenden Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und MgO-Komponente ist der Gesamtbeitrag durch die Keramikauflösung bei den Korrosionsex-perimenten mit den CMASs-Schmelzen als viskositätssenkend einzuordnen.

### 4.7.3 Fazit

Es konnte durch die Raman-Messungen der synthetisierten Gläser und der Korrosionsproben in Verbindung mit einer detaillierten Analyse der SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>-Netzwerkschwingungen im Bereich von 800-1200 cm<sup>-1</sup> gezeigt werden, dass die Auflösung von Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MgO in die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schmelzen und deren Gläser in allen Proben, unabhängig von deren Chemismus, zu einer Depolymerisation und folglich zu einer Viskositätssenkung geführt hat. Für ZrO<sub>2</sub> konnte nachgewiesen werden, dass es sich in Schmelzen niedriger Basizität, ohne Überschuss an Netzwerkwandlern, netzwerkmodifizierend bzw. depolymerisierend verhält. In Schmelzen höherer Basizität nimmt ZrO<sub>2</sub> eine netzwerkstabilisierende Rolle ein und wirkt daher in den analysierten CMASs-Schmelzen netzwerkbildend und somit polyme-risierend und viskositätserhöhend. Bekräftigt wird diese Annahme durch die erhöhten, expe-rimentell ermittelten ZrO<sub>2</sub>-Löslichkeiten in den basischeren Schmelzen CMAS, CMAS+ und syn.S. (siehe Kapitel 6.2.3).

## 4.8 Zusammenfassung

Mit diesem Kapitel wurden die theoretischen Grundlagen und Eigenschaften der synthetisier-ten Schmelzen (NA, NAS, CAS, CMAS, CMAS+ und syn.S.) erarbeitet, die notwendig sind, um Korrosionsprozesse besser verstehen und modellieren zu können. Der direkte Zusammen-hang zwischen der Viskosität und der chemischen Zusammensetzung (Basizität) lässt sich sehr gut anhand der folgenden Abb. 4.8-1 nachvollziehen. Hier wurden jeweils ein optisches-Basizität-Modell (DUFFY & INGRAM<sup>[201]</sup>) und ein klassisches Basizitätsmodell (WHI-TELEY<sup>[198]</sup>) als Basis gewählt und gegen die mit den unterschiedlichen Modellen berechneten Viskositätswerte aufgetragen.

Mit steigender Basizität (Reaktivität) sinkt die Viskosität stark, nähert sich aber bei hohen Basizitätswerten einem Grenzwert an. Über Raman-spektroskopische Messungen der  $\text{SiO}_4^{4-}$ -Tetraederschwingungen der Glasnetzwerke konnte diese Abhängigkeit bestätigt werden und weiter, die Rolle der aufgelösten Komponenten  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $\text{MgO}$ ) in der Glasstruktur analysiert werden. Für  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und  $\text{MgO}$  konnte in allen untersuchten Schmelzen eine rein depolymerisierende Wirkung auf das Glasnetzwerk nachgewiesen werden, während für  $\text{ZrO}_2$ , in Abhängigkeit von der Schmelzbasizität, Anzeichen einer differenzierten Rolle in der Glasstruktur [aufgezeigt werden konnte. In Schmelzen mit hoher Basizität nimmt

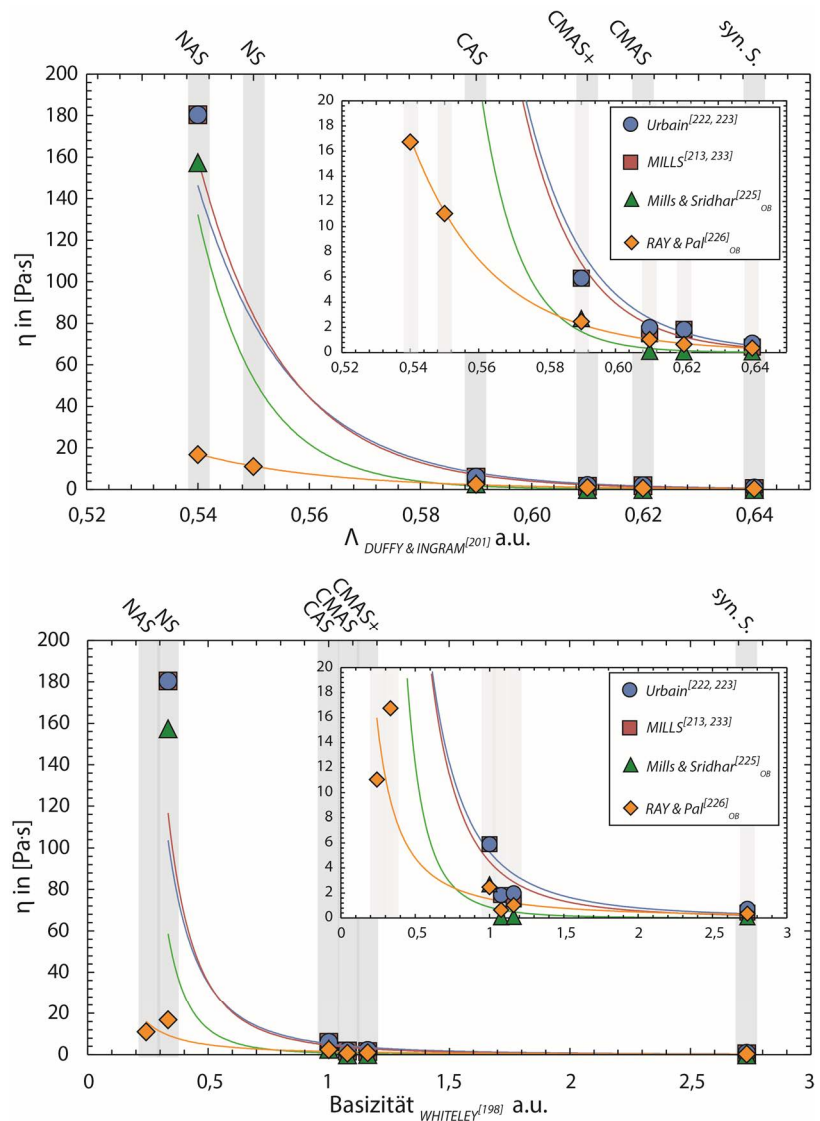


Abb. 4.8-1: Zusammenhang zwischen optischer Basizität nach DUFFY & INGRAM<sup>[201]</sup> (oben) bzw. klassischer Basizität nach WHITELEY<sup>[198]</sup> (unten) und der Schmelzviskosität nach jeweils URBAIN<sup>[222, 223]</sup> und MILLS<sup>[213, 233]</sup> nach klassischem Ansatz und MILLS & SRIDHAR<sup>[225]</sup> und RAY & PAL<sup>[226]</sup> nach strukturbasierten Berechnungen.

$\text{ZrO}_2$  demzufolge eher eine netzwerkstabilisierende Rolle ein, während in Schmelzen niedriger Basizität, ohne Überschuss an Netzwerkwandlern, eine netzwerkmodifizierende Rolle wahrscheinlicher ist. Somit wird durch die Stabilisatorauslaugung ( $\text{Y}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{MgO}$ ) die Schmelzviskosität tendenziell reduziert, während das aufgelöste  $\text{ZrO}_2$ , in Abhängigkeit von der Schmelzbasizität, sowohl reduzierend als auch steigernd wirken kann.

Schmelzen mit einer hohen Reaktivität/Basizität, die immer auch eine niedrige Viskosität aufweisen, sind somit, in Bezug auf „saure“ Feuerfesterzeugnisse, als hoch korrosiv zu bewerten. Das große chemische Ungleichgewicht zwischen saurem Feuerfestmaterial und basischer Schmelze und das somit große Korrosionspotential werden zusätzlich durch eine niedrige

Viskosität verstärkt. Die erhöhte  $ZrO_2$ -Auflösung durch basische Schmelzen wird durch Sättigungsexperimente (siehe Kapitel 6.2) bestätigt.

Die Materialabtransportprozesse durch Konvektion und Diffusion laufen bei niedriger Viskosität deutlich effektiver ab, als bei höherer Viskosität. Für die angestrebten Korrosionsexperimente bedeutet dies, dass bereits im Vorfeld eine tendenzielle Reihenfolge von schwacher bis hoher Korrosivität aufgestellt werden kann:



Lediglich die Oberflächenspannungen und somit das Benetzungsverhalten der Schmelzen auf der  $ZrO_2$ -Keramik können die Korrosivität der Schmelze noch stark beeinflussen, da eine gute Benetzung die Grundlage für eine intensive Material-Schmelz-Interaktion ist, die dabei nicht direkt von der Schmelzviskosität abhängt.

# 5 Benetzungsverhalten

Im folgenden Kapitel wird das Benetzungsverhalten der synthetisierten Schmelzen anhand von HTM-Messungen auf den verschiedenen YSZ bzw. MSZ-Substraten analysiert. Die Benetzung durch eine Schmelzphase hat einen entscheidenden Einfluss auf das Korrosionsverhalten von feuerfesten Materialien und ist dabei von der Viskosität unabhängig. Die Benetzung gibt indirekt Auskunft über die Stärke der chemischen Interaktion zwischen Schmelzphase und Festphase bzw. über das Verhältnis von intrinsischen Bindungskräfte (Kohäsion) gegenüber extrinsischen Anziehungskräften. Dabei spielt die Oberflächenspannung der flüssigen Phase eine entscheidende Rolle.

## 5.1 Grundlagen

Die Oberflächenspannung von flüssigen Phasen wird über die Bindungskräfte zwischen den einzelnen Molekülen definiert. Im Inneren einer Flüssigkeit stehen Moleküle in alle Raumrichtungen Bindungspartner zur Verfügung und die auftretenden Kräfte neutralisieren sich. An der Oberfläche bzw. Grenzfläche einer Flüssigphase zu einer anderen Phase ist dies nicht mehr gegeben. Hier stehen zu einer Seite hin keine Bindungspartner zur Verfügung. Wenn die Oberfläche groß ist, also viele Moleküle sich im Ungleichgewicht befinden ist dies energetisch ungünstig. Die Moleküle streben nach innen um in einen neutralen Zustand zu gelangen und die Oberfläche zu verringern. Am energetisch günstigsten ist die Kugelform, weshalb alle Flüssigkeiten im Vakuum ohne Kontakt zu einer weiteren Phase dazu neigen Tropfen auszubilden. Gibt es aber einen Kontakt zu einer Benachbarten Phase, kommt es zu Wechselwirkungen zwischen den Phasen. Je größer der Bindungsenergieunterschied zwischen den Flüssigphasenmolekülen (Kohäsion) und zwischen Flüssigkeitsmolekülen und den Molekülen der benachbarten Phasen (Adhäsion) ist, desto stärker streben die oberflächennahen Moleküle ins Innere, desto größer ist die Energie, die durch eine Verkleinerung der Oberfläche gewonnen wird, desto größer ist die Oberflächenenergie, desto kugelförmiger wird der Flüssigkeitstropfen und desto schlechter benetzt die Flüssigkeit. Die Folge ist eine geringe Reaktivität von Flüssigkeit und Substrat. Umgekehrt gilt, je kleiner der Energieunterschied desto größer ist die Anziehung zwischen den Molekülen der benachbarten Phasen und desto stärker können diese miteinander in Wechselwirkung treten. Der Flüssigkeitstropfen wird flacher bis hin zum kompletten Spreiten und die Reaktivität von Flüssigkeit und Substrat ist groß.

Ein Maß für die Interaktion zwischen den beiden in Kontakt stehenden Phasen ist der Kontaktwinkel  $\theta$  in  $[\circ]$ . Dieser kann über die sogenannte Liegende-Tropfen-Methode rein optisch bestimmt werden. Die Beziehung von den unterschiedlichen Grenzflächenenergien zwischen den beteiligten Phasen und dem Kontaktwinkel lässt sich durch die Young'sche Gleichung (Gl.5.1-1) beschreiben<sup>[280]</sup>.

$$\text{Gl.5.1-1} \quad \cos\theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$$

Dabei steht  $\gamma_{SG}$ , in Anlehnung an die englische Sprache, für die Grenzflächenenergie zwischen fester und gasförmiger Phase,  $\gamma_{SL}$  für die Grenzflächenenergie zwischen fester und flüssiger Phase und  $\gamma_{LG}$  Grenzflächenenergie zwischen flüssiger und gasförmiger Phase.

Unter der Verwendung von Edelgasatmosphären bzw. Messungen im Vakuum können die Grenzflächenenergien mit beteiligter Gasphase vernachlässigt werden und das Benetzungsverhalten stellt sich wie folgt nach der vereinfachten Gl.5.1-2 in Abhängigkeit von der Oberflächenspannung der Flüssigphase  $\sigma_L$ , der Grenzflächenenergie  $\gamma_{SL}$  des Kontaktwinkels  $\theta$  und der Oberflächenspannung der Festphase dar.

$$\text{Gl.5.1-2} \quad \sigma_L \cdot \cos\theta = \sigma_S - \gamma_{SL}$$

Da der Begriff Oberflächenspannung bei Festkörpern missverständlich -in Bezug auf mechanische Spannungen- sein kann, wird bei Festkörpern üblicherweise der Begriff Oberflächenenergie  $\sigma_S$  gebraucht. Da die Größen  $\sigma_L$ ,  $\sigma_S$  und  $\gamma_{SL} > 0$  sind, ergibt sich ein  $\theta$  von  $< 90^\circ$  wenn gilt  $\sigma_S > \gamma_{SL}$ ,  $\theta = 90^\circ$  für  $\sigma_S = \gamma_{SL}$  und  $\theta > 90^\circ$  wenn gilt  $\sigma_S < \gamma_{SL}$ .

Die Größen  $\sigma_L$  und  $\theta$  können direkt gemessen werden, wohingegen sich die Oberflächenenergie eines Festkörpers  $\sigma_S$  und die Grenzflächenenergie  $\gamma_{SL}$  zwischen Fest- und Flüssigphase nicht direkt experimentell messen lassen.  $\gamma_{SL}$  lässt sich aus folgender Beziehung (Gl.5.1-3) nach DUPRÉ<sup>[281]</sup> ableiten,

$$\text{Gl. 5.1-3} \quad W_A = \sigma_S + \sigma_L - \gamma_{SL} = \gamma_{SL} \cdot (1 + \cos\theta)$$

wobei die Adhäsionsarbeit  $W_A$  der Flüssigkeit auf der Festphase wiederum eine messbare Größe darstellt.

Mit Kenntnis von  $\gamma_{SL}$  lässt sich nun mit Gl.5.1-3  $\sigma_S$  des zu benetzenden Stoffes errechnen, die in erster Näherung als von  $\sigma_L$  unabhängig betrachtet werden kann<sup>[282]</sup>, wenn gilt  $\gamma_L > \gamma_S$  bzw.  $\sigma_L > \sigma_S$ . Ist  $\gamma_L < \gamma_S$  bzw.  $\sigma_L < \sigma_S$ , kommt der sogenannte initiale Spreitdruck  $S$  zum Tragen. Dieser ist ein Maß für die Tendenz einer Flüssigphase die Festphase komplett zu benetzen (spreiten). Der initiale Spreitdruck  $S$  einer Flüssigkeit auf einer Festphase ist nach HARKINS<sup>[283, 284]</sup> wie folgt definiert (Gl.5.1-4 & Gl.5.1-5):

$$\text{Gl.5.1-4} \quad S = W_A^{SL} - W_K^L$$

$$\text{Gl.5.1-5} \quad S = \sigma_S - \sigma_L - \gamma_{SL}$$

Dabei ist  $W_A^{SL}$  die Adhäsionsarbeit zwischen der Flüssig und der Festphase und  $W_K^L$  die Kohäsion der Flüssigphase. Übersteigt  $W_A^{SL}$  die Kohäsionsarbeit der Flüssigphase ( $S > 0$ ) tendiert die Flüssigkeit dazu den Festkörper vollständig zu benetzen (Spreitung).

Jede Flüssigphase besitzt in unmittelbarer Umgebung der Phasengrenze zur Gasphase eine Dampfphase  $V$ . Ist nun  $\gamma_L < \gamma_S$  bzw.  $\sigma_L < \sigma_S$  gegeben kommt es am 3-Phasenpunkt zur Adsorption der Dampfphase  $V$  auf der Festphase  $S$ . Auf diese Weise bildet sich eine Monolage von Flüssigkeitsmolekülen auf der Festphase als Vorläufer vor dem eigentlichen Flüssigkeitstropfen. Der Gleichgewichtsdruck zwischen Monolage und Tropfen wird als  $\pi_e$  definiert.  $\pi_e$  ist nur

schwer zu bestimmen. Die adsorbierte Monolage reduziert nun die eigentliche Oberflächenenergie des Feststoffes. Als Folge daraus wird  $\sigma_s$  um den Term  $\pi_e$  verringert und repräsentiert nicht mehr die tatsächliche Oberflächenenergie des Feststoffes. Somit ergibt sich nach Gl.5.1-6 die reelle Oberflächenenergie  $\sigma_{s(V)}$  in Abhängigkeit von der Dampfphase V der Flüssigkeit.

$$\text{Gl.5.1-6} \quad \sigma_{s(V)} = \sigma_s - \pi_e$$

Bei  $\sigma_L > \sigma_s$  kann der Term  $\pi_e$  vernachlässigt werden<sup>[282]</sup> und die berechnete (scheinbare) Oberflächenenergie  $\sigma_{s(V)}$  entspricht in etwa der tatsächlichen Oberflächenenergie des Festkörpers  $\sigma_s$  ( $\sigma_{s(V)} \approx \sigma_s$ ). Für  $\sigma_L < \sigma_s$  gewinnt  $\pi_e$  an Bedeutung und die berechnete (scheinbare) Oberflächenenergie  $\sigma_{s(V)}$  ist deutlich geringer als die tatsächlichen Oberflächenenergie des Festkörpers  $\sigma_s$  ( $\sigma_{s(V)} < \sigma_s$ ).

### 5.1.1 Oberflächenenergie $\sigma_s$ der Festphase

Die Oberflächenenergien der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Feststoffe (MSZ- bzw. YSZ-Keramiken) müssen unter den oben dargestellten Annahmen aus experimentellen Literaturwerten berechnet werden. Diese Berechnungen basieren auf experimentell bestimmten  $W_A$  von Flüssigphasen/Schmelzen mit bekanntem  $\sigma_L$  auf vergleichbaren MSZ bzw. YSZ-Materialien bei entsprechenden Temperaturen.

Am besten eignen sich hierfür Schmelzen von Metallen (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Ti aber auch Al und Si), die zusätzlich noch den Vorteil der hohen Benetzungswinkel auf den zu untersuchenden Materialien mitbringen und somit  $\sigma_L > \sigma_s$  gewährleisten, wonach sich für die errechneten Oberflächenenergien  $\sigma_{s(V)} \approx \sigma_s$  ergibt (vgl. Gl. 5.1-6). Einige experimentelle Daten finden sich hierfür in der Literatur<sup>[285-289]</sup>.

Die aus den Literaturwerten (Tab. 5.1-1) berechneten  $\sigma_s$ -Werte zeigen größere Schwankungen innerhalb einer Materialgruppe. Es wurde berichtet<sup>[285]</sup>, dass nicht nur die chemische sondern auch die strukturelle Substratzusammensetzung eine Rolle spielt. So reichen die Werte für reines  $ZrO_2$ , je nach Phasenbestand, von  $<770$  (c- $ZrO_2$ ) bis hin zu  $1130 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  (m- $ZrO_2$ ). Aber auch bei gleicher chemischer und struktureller Zusammensetzung (vgl. 10 mol% Ca- $ZrO_2$  Tab. 5.1-1) kommt es zu starken Schwankungen in den berechneten  $\sigma_s$ -Werten. Dies liegt vermutlich an leichten Abweichungen bei der experimentellen Durchführung, kann aber auch auf die unterschiedlichen Messmethoden zurückzuführen sein. Hinzu kommt, dass wohl auch die verwendete Modellschmelze einen gewissen Einfluss auf die berechneten  $\sigma_s$ -Werte haben kann (vgl. NIKOLOPOULOS<sup>[289]</sup>), obwohl diese theoretisch unabhängig von der verwendeten Schmelze sind. Unter Berücksichtigung dieser Umstände wird deutlich, dass diese Bestimmungsmethode fehlerbehaftet ist.

In Tab. 5.1-1 sind die berechneten  $\sigma_s$ -Werte für die unterschiedlichen Ausgangsoxide der Materialien ( $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3$ ,  $MgO$  und  $CaO$ ) bzw. einige  $\sigma_s$ -Wert von fertig gesinterten, YSZ-Materialien angegeben. Für MSZ-Materialien sind in der Literatur keine Werte zu finden.

Auch wenn es zwischen den verschiedenen Arbeiten z.T. deutliche Abweichungen in den resultierenden  $\sigma_s$ -Werten gibt, lässt sich dennoch nach OVERBURY<sup>[285]</sup> für reines ZrO<sub>2</sub> eine Reihenfolge der Oberflächenenergien festlegen, die rein strukturbedingt ist.

Tab. 5.1-1: Literaturwerte zu Benetzungsversuchen von Metallschmelzen auf den Oxiden ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO und MSZ und YSZ- bzw. CSZ-Materialien und die daraus berechneten Oberflächenenergien  $\sigma_s$ .

Literatur	Material	Schmelze	T in [K]	$\theta$ in [°]	$W_A$ in [mN·m <sup>-1</sup> ]	$\sigma_L$ in [mN·m <sup>-1</sup> ]	$\gamma_{SL}$ in [mN·m <sup>-1</sup> ]	$\sigma_s$ in [mN·m <sup>-1</sup> ]
OVERBURY <sup>[285]</sup>	m-ZrO <sub>2</sub>	---	<1423	---	---	---	---	1130
	t-ZrO <sub>2</sub>	---	1423-2575	---	---	---	---	770
	c-ZrO <sub>2</sub>	---	>2575	---	---	---	---	<770
KANETKAR <sup>[286]</sup>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>1</sub> Cr <sub>20</sub> Ni	1773	138	329	1290	1281	322
		Al <sub>4</sub> Cr <sub>20</sub> Ni	1773	141	271	1310	1216	198
OVERBURY <sup>[285]</sup>	CaO	---	---	---	---	---	---	820
OVERBURY <sup>[285]</sup>	MgO	---	---	---	---	---	---	1100
ZHU <sup>[287]</sup>	8Y-ZrO <sub>2</sub>	Ti	1973	142	602	1460	1510	360
UEK <sup>[288]</sup>	10Ca-ZrO <sub>2</sub>	Al	1373	60	1250	784	833	1225 <sup>*)</sup>
		Cu	1373	115	800	1311	1385	832
NIKOLOPOULOS <sup>[289]</sup>	10Ca-ZrO <sub>2</sub>	Cu	1473	122	602	1311	1288	590
		Co	1823	123	721	1610	1594	712
		Ni	1773	120	878	1754	1741	871

\*) unzuverlässige Werte, da  $\sigma_L < \sigma_s$  und somit  $\sigma_{S(M)} \neq \sigma_s$

Demnach ergibt sich folgende Reihenfolge mit abnehmender Oberflächenenergie innerhalb des reinen ZrO<sub>2</sub>-Systems: m-ZrO<sub>2</sub>>t-ZrO<sub>2</sub>>c-ZrO<sub>2</sub>. Weiter gilt für die  $\sigma_s$  der reinen Oxidkomponenten MgO>CaO>ZrO<sub>2</sub>>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Folglich müssen sich binäre Mischungen aus ZrO<sub>2</sub> und einem der Stabilisatoroxide, unter der Voraussetzung der homogenen Verteilung, wie folgt einordnen: 3Y-ZrO<sub>2</sub>>8Y-ZrO<sub>2</sub> bzw. (Mg-ZrO<sub>2</sub>)>Ca-ZrO<sub>2</sub>>Y-ZrO<sub>2</sub>, was durch die Literaturwerte zumindest für Ca-ZrO<sub>2</sub> und Y-ZrO<sub>2</sub> näherungsweise bestätigt wird. Da MgO ein deutlich höheres  $\sigma_s$  besitzt als ZrO<sub>2</sub>, wird eine Mischung der beiden Oxide (vergleichbar CaO-ZrO<sub>2</sub>), wie sie in MgO-stabilisiertem ZrO<sub>2</sub> vorliegt, zu einer Erhöhung der Oberflächenspannung führen. Daraus lässt sich bei der Verwendung der gleichen Modellschmelze und unter der Annahme einer identischen Grenzflächenenergie  $\gamma_{SL}$  aus Gl.5.1-2 und Gl.5.1-3 folgende theoretische Reihenfolge in Sachen Benetzungswinkel  $\theta$  und Adhäsionsarbeit  $W_A$  vorhersagen:  $\theta^{MSZ} < \theta^{CSZ} < \theta^{3YSZ} < \theta^{8YSZ}$  bzw.  $W_A^{MSZ} > W_A^{CSZ} > W_A^{3YSZ} > W_A^{8YSZ}$ .

Legt man diese Einordnung den nachfolgenden Benetzungsexperimenten zugrunde, müssten die YSZ-Keramiken grundlegend schlechter durch die silikatischen Schmelzen benetzbar sein, als die MgO- bzw. CaO-stabilisierten und folglich die Korrosion/Infiltration geringer ausfallen. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit durch die eigens durchgeführten Benetzungsexperimente und die Korrosionsstudien anhand von Tiegelexperimenten bestätigt (siehe Kapitel 5.2 & 6.4).

Mit Kenntnis der freien Oberflächenenergie  $\sigma_s$  des ebenen, homogenen Festkörpers und Kenntnis der Oberflächenspannung  $\sigma_L$  der Flüssigphase (Abschätzung siehe Kapitel 5.1.2), in Kombination mit dem gemessenen Benetzungswinkeln  $\theta$  (siehe Kapitel 5.2), lässt sich theoretisch die Grenzflächenenergie  $\gamma_{SL}$  zwischen den ZrO<sub>2</sub>-Keramiken und den synthetisierten Schmelzen abschätzen, die wiederum eine Aussage über die Wechselwirkung zwischen Flüssig und Festphase zulässt. Die Grenzflächenenergie/-spannung  $\gamma_{SL}$  (Gl.5.1-3) ist folglich über die Arbeit definiert, die verrichtet werden muss um die Kontaktfläche zwischen der Festphase und



der Flüssigphase bei isothermen Bedingungen um  $1 \text{ m}^2$  zu vergrößern. Das bedeutet, dass bei gut benetzenden Flüssigkeiten geringere  $\gamma_{\text{SL}}$ -Werte zu erwarten sind als bei schlechter benetzenden Flüssigkeiten.

### 5.1.2 Oberflächenspannung $\sigma_{\text{L}}$ der Schmelzphasen

Die Bestimmung der Oberflächenspannungen von Flüssigphasen bei sehr hohen Temperaturen, anhand einer direkten Messung der Adhäsionsarbeit, ist eine sehr aufwendige und fehleranfällige Methode, deren Durchführung im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgesehen ist.

Eine weitere, nicht minder aufwendige, indirekte Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung bzw. Grenzflächenenergie einer Flüssigphase auf einem Substrat, basiert auf der Liegende-Tropfen-Methode. Nach dem Prinzip von BASHFORTH & ADAMS<sup>[290]</sup> sind dafür der Kontaktwinkel und einige geometrische Größen des liegenden Tropfens notwendig um dessen Formfaktor zu bestimmen. Deren Bestimmung ist allerdings ebenfalls sehr fehleranfällig. Hinzu kommt, dass das Modell lediglich auf Tropfen mit  $\theta > 90^\circ$  anwendbar ist.

BUTLER & BLOOM<sup>[291]</sup> haben diese Methode aufgegriffen und mittels nicht linearer Regressionsanalyse weiterentwickelt und die Bestimmung des Formfaktors auf leichter zu messenden Größen gestützt, die ebenfalls bei Tropfen mit Kontaktwinkel  $\theta < 90^\circ$  bestimmbar sind. Über ein aufwendigen, computergestützten Algorithmus können diese geometrischen Größen bestimmt und daraus die Oberflächenspannung errechnet werden<sup>[292]</sup>. Ein Nachteil dieser Methodik ist, dass das Ergebnis nicht direkt die Oberflächenspannung  $\sigma_{\text{L}}$  der Schmelze angibt, sondern vielmehr die Grenzflächenenergie  $\gamma_{\text{SL}}$  zwischen Festkörper und Schmelze repräsentiert und somit deutlich von deren Interaktion abhängig ist. Ein weiterer großer Nachteil dieser Methodik ist die Abhängigkeit Messung von der Materialdichte. Die Probengröße muss stets so gewählt werden, dass der Formfaktor des sich bildenden Tropfens lediglich von der Oberflächenspannung abhängt und nicht entscheidend von der Gravitation beeinflusst wird. Bei sehr dichten/schweren Schmelzen müssen deshalb kleinere Probenvolumina verwendet werden, als bei leichteren Schmelzen, da ansonsten das Dach des Tropfens durch die Gravitation abgeflacht werden würde und somit die Kontaktwinkel beeinflusst würden. Dies führt zu einer Fehlinterpretation der Oberflächenspannung. Somit muss die Probenmenge stets auf das zu untersuchende Material angepasst werden, da die Gültigkeit der Messung sehr stark davon abhängt<sup>[293]</sup>.

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung basiert auf Berechnungsmodellen, die rein auf die chemische Zusammensetzung der Schmelze gestützt sind. Hierzu finden sich in der Literatur mehrere Modelle, u.a. Arbeiten von APPEN<sup>[294, 295]</sup>, DIETZEL<sup>[296]</sup>, GOLEUS et al.<sup>[297]</sup>, KUCUK et. al.<sup>[298]</sup> und MILLS et al.<sup>[186]</sup>. Dabei werden z.T. sehr genaue Vorhersagen getroffen, die mit den gemessenen Werten sehr gut übereinstimmen. Da die Oberflächenspannungsbestimmung bzw. Abschätzung der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Schmelzen nur eine untergeordnete Rolle spielt, wurden die Oberflächenspannungen der Schmelzen bei  $T > 1400^\circ\text{C}$  rein auf chemisch basierten Berechnungsmodellen durchgeführt.

Bei der Bestimmung über die chemische Zusammensetzung muss zunächst berücksichtigt werden, dass die Oberflächenspannung  $\sigma_L$ , im Unterschied zu den oben aufgeführten Schmelzeigenschaften Basizität (Kapitel 4.5) und Viskosität (Kapitel 4.6), ein Spezialfall ist, da es sich hierbei um keine Bulkeigenschaft sondern um eine reine Oberflächeneigenschaft der Schmelze handelt.

Diese wird in erster Linie von oberflächenaktiven Stoffen, auch Tenside genannt, beeinflusst. Die bekanntesten in Glasschmelzen sind  $B_2O_3$ ,  $K_2O$ ,  $CaF_2$  und  $PbO$ . Dabei konzentrieren sich diese oberflächenaktiven Stoffe mit einer sehr geringen Oberflächenspannung in den Grenzschichten zu den angrenzenden Phasen. Dies kann auch zu einer Komponentenseparation in der Schmelze führen, was die Bulkeigenschaften, wie Viskosität und Basizität nachhaltig beeinflussen kann. Die Berechnung von Schmelzen die frei von oberflächenaktiven Stoffen sind ist mit Hilfe der bekannten Modelle unproblematisch und liefert im Vergleich zu den gemessenen Werten sehr gute Übereinstimmungen<sup>[174]</sup>.

Die Aufteilung in oberflächenaktive und inaktive Stoffe in Schmelzen erfolgt aufgrund der Oberflächenspannungen der Einzeloxidkomponenten, welche wiederum eine Funktion der Temperatur darstellen. Dabei sind aktive Stoffe relativ zu inaktiven Stoffen sehr viel niedriger in ihrer Oberflächenspannung  $\sigma_i$  und können, je nach Autor und Modell, auch negative Werte annehmen.

In den folgenden Tabellen sind für jedes Modell die jeweilig gültigen  $\sigma_i$  der Einzelkomponenten aufgeführt. Alle Modelle basieren auf experimentell bestimmten Werten. Die  $\sigma_i$  der Einzelkomponenten wurden mittels Regressionsanalysen ermittelt. Die Modelle<sup>[186, 294-297]</sup> zur Berechnung der Oberflächenspannung  $\sigma_{L_{Bulk}}$  der Schmelzen basieren alle auf einem ähnlichen und einfachen Prinzip, das die Summe  $i$  der Produkte aller Oberflächenspannungen  $\sigma_{L_i}$  der enthaltenen Einzelkomponenten und deren molarem Anteil  $x_i$  darstellt (Gl.5.1-7).

$$\text{Gl.5.1-7} \quad \sigma_{L_{Bulk}} = \sum_i \sigma_{L_i} \cdot x_i$$

Eine Ausnahme stellt das Modell nach DIETZEL<sup>[296]</sup> dar. Hier werden die Anteile der Einzelkomponenten in [wt%] angegeben (siehe Gl.5.1-9). KUCUK et al.<sup>[298]</sup> haben herausgefunden, dass  $SiO_2$ ,  $Na_2O$  und  $Fe_2O_3$  keinen Einfluss auf die Oberflächenspannung haben, weshalb sie die Oberflächenspannungsparameter  $\sigma_{SiO_2}$ ,  $\sigma_{Na_2O}$  und  $\sigma_{Fe_2O_3}$  mit 0 angeben und somit  $SiO_2$ ,  $Na_2O$  und  $Fe_2O_3$  keine besondere Gewichtung einräumen. Dem Kucuk-Modell liegt folgende Formel (Gl.5.1-8) zugrunde:

$$\text{Gl.5.1-8} \quad \sigma_{L_{Bulk}} = 271,2 + \left( \sum_i \sigma_{L_i} \cdot x_i \right) + 0 \cdot x_{SiO_2} + 0 \cdot x_{Na_2O} + 0 \cdot x_{Fe_2O_3}$$

Unter reduzierenden Bedingungen, wenn das  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ -Verhältnis in den Fe-haltigen Schmelzen steigt, würden die  $\sigma_{L_{Bulk}}$ -Werte ebenfalls ansteigen. Somit hat auch die Atmosphäre indirekten Einfluss auf die Oberflächenspannung von bestimmten Schmelzen.

In Tab. 5.1-2 bis Tab. 5.1-6 sind die für das jeweilige Modell bestimmten Oberflächenspannungsparameter  $\sigma_{L_i}$  für die einzelnen Oxidkomponenten angegeben. Diese Werte basieren auf Messwerten von Schmelzen in Edelgasen bzw. im Vakuum um Wechselwirkungen mit der

Gasphase und somit Einflüsse auf das Messergebnis zu minimieren und somit eine möglichst genaue Berechnungsgrundlage zu gewährleisten.

Tab. 5.1-2: Oberflächenspannungparameter in  $[mN \cdot m^{-1}]$  für einige wichtige Oxidkomponenten bei  $1300^\circ C$  nach APPEN<sup>[294, 295]</sup>.

	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CrO	ZrO <sub>2</sub>	BaO	SrO	CaO	MgO	FeO	NiO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\sigma_{li}$	*)	*)	290	---	295	490	250	---	350	470	490	510	520	---	400	390	580	---

Tab. 5.1-3: Oberflächenspannungparameter in  $[mN \cdot m^{-1}]$  für einige wichtige Oxidkomponenten bei  $900^\circ C$  nach DIETZEL<sup>[296]</sup>.

	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CrO	ZrO <sub>2</sub>	BaO	SrO	CaO	MgO	FeO	NiO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\sigma_{li}$	80	10	340	---	150	450	300	---	410	370	---	480	660	---	450	450	620	-590

Tab. 5.1-4: Oberflächenspannungparameter in  $[mN \cdot m^{-1}]$  für einige wichtige Oxidkomponenten nach GOLEUS et al.<sup>[297]</sup>.

	MoO <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	PbO	BaO	Li <sub>2</sub> O	MgO	FeO	MnO	SrO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	ZnO
$\sigma_{li}$	-1238	-1790	24	81	167	553	443	614	---	338	537	548	533	264	331	529

Tab. 5.1-5: Oberflächenspannungparameter in  $[mN \cdot m^{-1}]$  für einige wichtige Oxidkomponenten bei  $1500^\circ C$  nach MILLS et al.<sup>[186]</sup>.

	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CrO	ZrO <sub>2</sub>	BaO	SrO	CaO	MgO	FeO	NiO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\sigma_{li}$	110	160	260	290	295	300	360	360	400	560	600	625	635	645	645	645	655	800

Tab. 5.1-6: Oberflächenspannungparameter in  $[mN \cdot m^{-1}]$  für einige wichtige Oxidkomponenten bei  $1400^\circ C$  nach KUCUK et al.<sup>[298]</sup>.

	MoO <sub>3</sub>	Rb <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	PbO	BaO	Li <sub>2</sub> O	MgO	FeO	MnO	SrO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	ZnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\sigma_{li}$	-2450	-343	-286	-222	-138	128	148	196	268	292	332	334	347	0	0	0	0

In der nachfolgenden Tab. 5.1-7 und Abb. 5.1-1 sind die errechneten Oberflächenspannungen  $\sigma_{L,Bulk}$  für die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Modellschmelzen nach den obigen Modellen angegeben bzw. dargestellt.

Tab. 5.1-7: Errechnete Oberflächenspannungen  $\sigma_{L,Bulk}$  der synthetisierten Schmelzen nach den gegebenen Modellen.

Modell	T in $^\circ C$	$\sigma_{L,Bulk}$ in $[mN \cdot m^{-1}]$ der synthetisierten Schmelzen					
		NS	NAS	CAS	CMAS	CMAS+	syn.S.
APPEN <sup>[294, 295]</sup>	1300	291	327	418	410	411	446
DIETZEL <sup>[296]</sup>	1500	278	348	447	416	418	443
GOLEUS et al. <sup>[297]</sup>	n.a.	277	324	420	413	---	---
KUCUK et al. <sup>[298]</sup>	1400	271	315	441	432	---	476
MILLS et al. <sup>[186]</sup>	1500	267	314	450	452	449	504

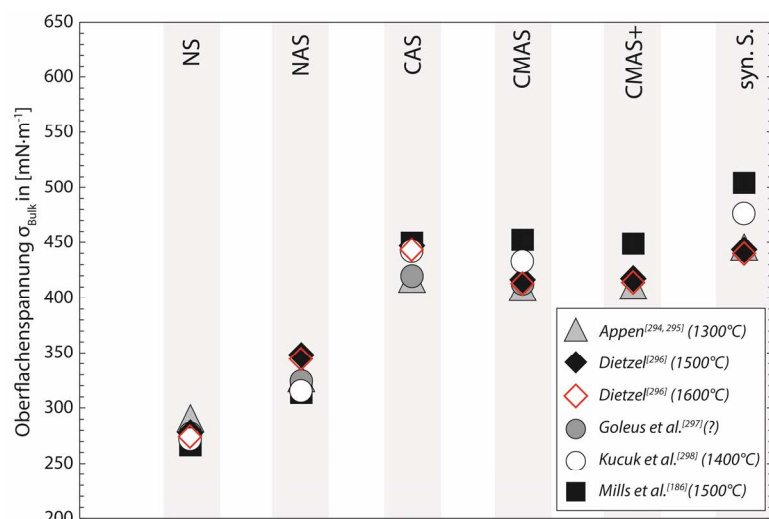


Abb. 5.1-1: Errechnete Oberflächenspannungen  $\sigma_{L_{Bulk}}$  der synthetisierten Schmelzen nach den gegebenen Modellen nach Appen<sup>[294, 295]</sup>, Dietzel<sup>[296]</sup>, Goleus et al.<sup>[297]</sup>, Kucuk et al.<sup>[298]</sup> und Mills et al.<sup>[186]</sup>.

rechnung von  $\sigma_{L_{Bulk}}$  mit steigender Temperatur ermöglicht, ist das Dietzel-Modell<sup>[296]</sup>, dem folgende Formel (Gl.5.1-9) zugrunde liegt:

$$\text{Gl.5.1-9} \quad \sigma_{L_{Bulk}} = \left( \sum_i \sigma_{L_i} \cdot x_i \right) - 4 \cdot \left( \frac{T-1173}{100} \right)$$

wobei  $x_i$  die Anteile in [wt%] darstellt und T die gewünschte Temperatur in K. DIETZEL<sup>[296]</sup> gibt an, dass für jede 100°C Erhöhung in erster Näherung 4 mN·m<sup>-1</sup> vom errechneten  $\sigma_{L_{Bulk}}$  abgezogen werden müssen, um den Temperatureinfluss zu berücksichtigen. Durch diese Anpassungsmöglichkeit ist es das einzige Modell, das auf einen breiten Temperaturbereich anpassbar ist.

Der Temperaturfaktor hat in Anbetracht der hohen  $\sigma_{L_{Bulk}}$ -Ausgangswerten der silikatischen Schmelzen, im Vergleich zur chemischen Zusammensetzung, nur einen minimalen Einfluss<sup>[299]</sup>(siehe Abb. 5.1-1).

In der Literatur wird darauf hingewiesen, dass Schmelzen mit einem Gehalt von >50 wt% SiO<sub>2</sub> einen besonderen Stellenwert bei der Berechnung der Oberflächenspannung einnehmen. Da SiO<sub>2</sub> als leicht tensidisch gilt, wurde bei Schmelzen mit  $X_{SiO_2} > 50$  wt% z.T. ein Anstieg der Oberflächenspannung mit der Temperatur beobachtet<sup>[186, 300]</sup>. Dies gilt es bei der Berechnung der Oberflächenspannung der NS- und der NAS-Schmelze zu berücksichtigen, auch wenn die errechneten Oberflächenspannungen dadurch nur sehr leicht beeinflusst werden.

Die Streuung der mit den unterschiedlichen Modellen berechneten Einzelwerte der jeweiligen Schmelzen ist zum einen auf die Messunsicherheit bei der Bestimmung der Einzelkomponentenoberflächenspannungen  $\sigma_{L_i}$  und zum anderen auf die unterschiedliche Interpretation der Rollen einiger Oxidkomponenten zurückzuführen.

Da es sich bei der Oberflächenspannung einer Flüssigphase um eine temperaturabhängige Größe handelt, und die Berechnungsmodelle<sup>[186, 294, 295, 297]</sup> lediglich auf Messwerten bei bestimmten Temperaturen (1300-1500°C) aufbauen, können die  $\sigma_{L_{Bulk}}$  bei höheren Temperaturen lediglich abgeschätzt werden.

Das einzige Modell, das einen Temperatureinfluss berücksichtigt und somit die Be-

## 5.2 Benetzungsexperimente

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Benetzungsversuche der synthetischen Schmelzen auf den in Kapitel 3 vorgestellten MSZ- und YSZ-Substraten durchgeführt. Die für die Benetzungsversuche verwendeten Keramiken wurden als Scheibchen mit planparallelen Flächen präpariert, wobei eine Seite nach dem Sinterbrand feinpoliert wurde (siehe Kapitel 3.2.2), um störende Oberflächeneffekte zu minimieren. Dieser Schritt ist sehr wichtig, da die Oberflächenrauigkeit nachweislich einen entscheidenden Einfluss auf das Benetzungsverhalten bzw. den Benetzungswinkel  $\theta$  und somit die Interaktion der Schmelze mit dem  $ZrO_2$ -Substrat haben kann<sup>[301]</sup>. Ähnliches gilt für eine vorhandene Porosität. Diese kann sich sowohl positiv (steigende  $\theta$ ) als auch negativ (sinkende  $\theta$ ) auf das Benetzungsverhalten und somit die Materialkorrosion auswirken. ZHU et al. <sup>[287]</sup> haben gezeigt, dass mit steigender Porosität der Benetzungswinkel  $\theta$  von geschmolzenem Ti auf 8 mol% YSZ bei 1700°C deutlich ansteigt und somit die Material-Schmelz-Interaktion verringert wird. Dieser korrosionsbeständigkeitssteigernde Effekt ist allerdings nur bei Schmelzen zutreffend, die von Grund auf ein eher schlechtes Benetzungsverhalten ( $\theta > 90^\circ$ ) gegenüber des zu untersuchenden Substrats zeigen. Für den benetzenden bis sehr gut benetzenden Fall ( $\theta < 90^\circ$ ) tritt dieser Effekt nicht ein. Im Gegenteil wird die Korrosionsbeständigkeit deutlich gemindert, da die Porosität offene Wegbarkeiten für die benetzenden Schmelzen darstellen. Dieser Einflussfaktor konnte durch die Probenpräparation im Gegensatz zur Oberflächenrauigkeit nicht angeglichen werden, zumal auch die Erhöhung der Sintertemperatur und der Sinterdauer keinen merklichen Effekt auf die absolute Porosität haben (siehe Kapitel 3.3.1). Die Porenverteilung (Anzahl/Größe) wurde hierbei nicht berücksichtigt.

### 5.2.1 Probenvorbereitung

Die verschiedenen Glaspulver wurden in Form von Presstabletten, mit den Maßen 2 mm  $\varnothing$  und 3 mm Höhe, mit Hilfe einer Pressvorrichtung auf die Substratscheibchen aufgebracht. Das Glaspulver wurde, um ein vorzeitiges Zerfallen der Presstablette auszuschließen und eine bessere Verdichtung zu gewährleisten, mit Wasser leicht angefeuchtet. Das feuchte Pulver wird mit einem Druck von  $\sim 5 \text{ N/mm}^2$  verdichtet. Eine einheitliche Verdichtung ist sehr wichtig. Dadurch wird gewährleistet, dass die gleiche Ausgangsvoraussetzung (Pulverkompaktion) für den Aufschmelzprozess der unterschiedlichen Gläser gegeben ist, wodurch die Vergleichbarkeit gewährleistet wird. Die Presstablettenmaße von 2 mm  $\varnothing$  und 3 mm Höhe sind dabei einzuhalten, da bei einigen Schmelzen sehr geringe Benetzungswinkel  $\theta$  zu erwarten sind. Bei größeren

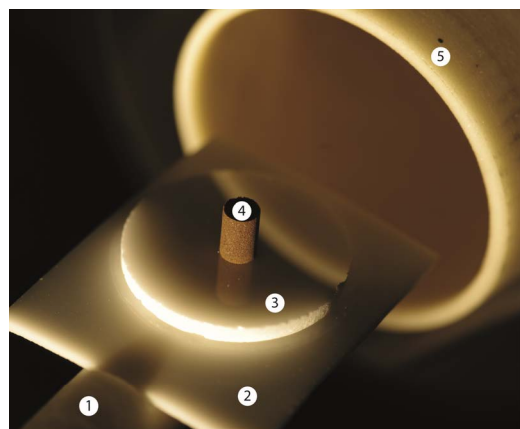


Abb. 5.2-1: Benetzungsversuchsaufbau mit (1) Probenhalter inkl. (2) Schmelzsperrschicht aus  $Al_2O_3$ , (3) polierte  $ZrO_2$ -Scheibe, (4) Glaspulverpresstablette und (5) Ofenrohr.

Schmelzvolumina besteht die Gefahr, dass der benetzte Bereich nicht vollständig abgebildet werden kann, bzw. die Schmelze sich über die komplette Substrattablette verteilt und somit keine Messungen von  $\theta$  bei hohen Temperaturen möglich sind. Abb. 5.2-1 zeigt ein Foto der Versuchsanordnung vor dem Aufschmelzen im Ofen.

### 5.2.2 Das Erhitzungsmikroskop

Das Funktionsprinzip eines Erhitzungsmikroskops basiert auf dem eines optischen Dilatometers. Dabei werden Änderungen der Probengeometrie, anhand einer Silhouette der Probe in starkem Gegenlicht, in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeichnet.

Die Benetzungsexperimente wurden in einem rundum erneuerten Leitz Version III-P Erhitzungsmikroskop (Leitz GmbH, Wetzlar, Deutschland) durchgeführt. Das alte System von Leitz wurde mit modernen Komponenten der Firma Hesse Instruments (Hesse Instruments, Osterode, Deutschland) aufgerüstet. Wichtigste Punkte waren dabei die computergesteuerte Ofensteuerung des neuen MoSi<sub>2</sub>-Ofens und die digitalisierte Bildanalysesoftware EMI2 V2.3 (Hesse Instruments, Osterode, Deutschland), die eine ständige Aufzeichnung der Probensilhouette gewährleistet und dazu eine automatische Ausmessung des liegenden Tropfens (Breite, Höhe, Formfaktor, Eck- und Benetzungswinkel) vornimmt.

Dabei werden Änderungen in der Geometrie der Pulvertablette stetig registriert und bei Überschreitung eines zuvor definierten Schwellenwerts aufgezeichnet. Auf diese Weise können für jedes Glas, bei der Überführung in dessen Schmelze, die charakteristischen Punkte aufgezeichnet werden.

Die Schmelzcharakterisierung erfolgt über folgende charakteristische Punkte: Erweichungstemperatur A, Sphärentemperatur B, Halbkugeltemperatur C und Fließbeginn D (siehe 5.2.3). Diese wurden für das jeweilige Glas anhand der Benetzungsexperimente der jeweiligen gebildeten Schmelzen auf den unterschiedlichen ZrO<sub>2</sub>-Materialien bestimmt. Die charakteristischen Punkte sind dabei theoretisch unabhängig vom verwendeten Substrat.

Um einen möglichst kurzen Kontakt bzw. geringe Interaktionszeit von der ersten gebildeten Schmelzphase bis hin zur Versuchstemperatur von 1600°C zu gewährleisten und damit prä-experimentale Auslaugung der Stabilisatoren minimal zu halten, wurden die Benetzungsversuche mit den für die jeweiligen Temperaturintervalle maximal möglichen Aufheizraten mit folgenden Programmschritten durchgeführt: 0-1000°C (60 K/min), 1000-1600°C (20 K/min) und 1600-1700°C (10 K/min). Die angegebenen Temperaturen beziehen sich dabei auf die direkte Heizelementtemperatur. Die tatsächliche Ofeninnerraum- bzw. Proben temperatur ist jeweils um ca. 100°C niedriger.

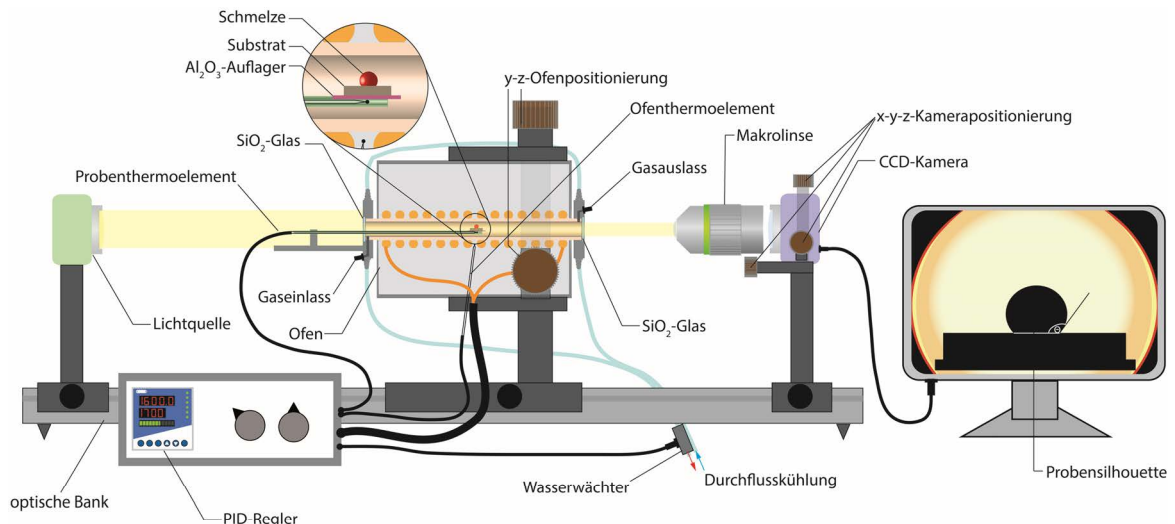


Abb. 5.2-2: Schemazeichnung des Erhitzungsmikroskops und der Versuchsanordnung zur Ermittlung des Benetzungsverhaltens von Schmelzen bei hohen Temperaturen auf verschiedenen Substraten.

### 5.2.3 Messauswertung

Benetzungsexperimente werden in der Liegende-Tropfen-Methode (engl. sessile drop method) durchgeführt. Dabei können sowohl charakteristische Größen der jeweiligen Schmelzphase, wie Erweichungstemperatur (A), Sphärentemperatur (B), Halbkugeltemperatur (C) und Fließbeginn (D), bestimmt werden, als auch der Benetzungswinkel  $\theta$ , den die Schmelzphase auf dem verwendeten Substrat bildet. Dadurch werden Rückschlüsse auf die Schmelz-Material-Interaktion möglich.

Um eine möglichst exakte Bestimmung des Benetzungswinkels zu gewährleisten, ist darauf zu achten, dass bei der zu untersuchenden Temperatur eine gewisse Äquilibrationszeit eingehalten wird. Es muss sich ein Gleichgewichtszustand einstellen, nach dem die Zieltemperatur erreicht worden ist. Die benötigte Äquilibrationszeit ist dabei stark von der Dichte  $\rho_L$  der Flüssigkeit, deren Viskosität  $\eta$ , der Oberflächenspannung  $\sigma_{L,Bulk}$  und dem Schmelzvolumen  $V$  abhängig. Nach HÄRTH & SCHUBERT<sup>[302]</sup> ergibt sich dabei folgender Zusammenhang (Gl.5.2-1):

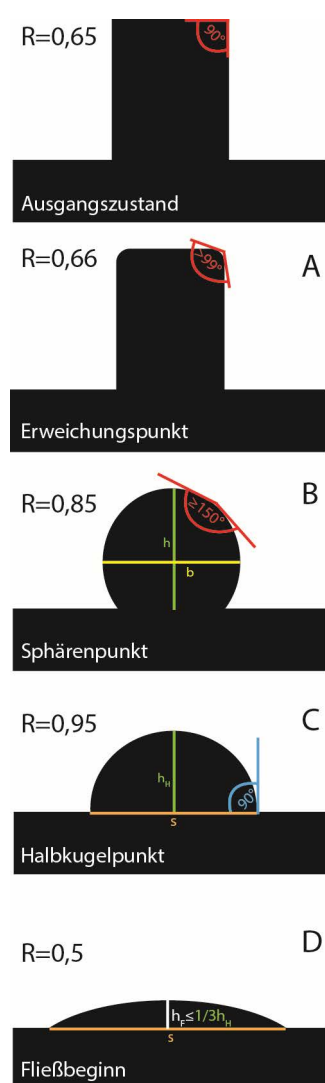
$$\text{Gl.5.2-1} \quad r(t) = r_e \cdot \left[ 1 - \exp \left( - \left( \frac{2\sigma_{L,Bulk}}{r_e^{12}} + \frac{\rho \cdot g}{9r_e^{10}} \right) \cdot \frac{24\partial V^4 \cdot (t+t_0)}{\pi^2 \cdot \eta} \right) \right]^{\frac{1}{6}}$$

Dabei ist  $r_e$  der Äquilibriumradius des Schmelztropfens,  $r_t$  der Schmelztropfenradius nach der Zeit  $t$ ,  $t_0$  die experimentelle Verzögerungszeit,  $g$  die Erdbeschleunigung und  $\partial$  eine experimentell ermittelte Proportionalitätskonstante.

Demnach benötigen die Schmelzen in Abhängigkeit von ihrer Dichte, Oberflächenspannung und Viskosität eine unterschiedlich lange Zeit, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen. Dies gilt allerdings nur, wenn es sich um ein inertes, konstantes System, ohne jegliche chemischer Austauschreaktion und ohne Infiltrationsprozesse ins zu benetzende Substrat während des Experiments, handelt. Dies ist der Fall, wenn die Schmelzuntersuchung auf einem inerten

Substrat, wie z.B. einem Platinblech, durchgeführt werden. In allen getesteten Material-Schmelzkombinationen ist es zu einem Material-Schmelzaustausch, wenn nicht sogar zu einer stärkeren Infiltration, häufig auch bereits vor Erreichen der 1600°C Endtemperatur, gekommen. Deshalb ist die Härth-Schubert'sche Beziehung nach Gl.5.2-1 für Benetzungsexperimente von silikatischen Schmelzen auf  $ZrO_2$  in dieser dargestellten Form nicht zutreffend. Allerdings können größere Schwankungen in den gemessenen Benetzungswinkeln während der schnellen Aufheizphase mittels der Härth-Schubert'schen Beziehung erklärt werden. Dies wird z.B. bei der hochviskosen NAS-Zusammensetzung relevant.

Die Definitionen der charakteristischen Schmelzgrößen lauten wie folgt:



Der Formfaktor  $R$  ist ein Maß für die Abweichung der Silhouette der gemessenen Probe von einem idealen Halbkreis. Er gibt die Relation des aktuell gemessenen Umfangs der Silhouette zum Umfang eines theoretischen Halbkreises mit identischem Flächeninhalt an.

Der Erweichungspunkt **A** wird über den Formfaktor und die Eckwinkel der Probensilhouette bestimmt. Ändert sich der Formfaktor um mehr als 1,5 % gegenüber dem Ausgangszustand und vergrößern sich zusätzlich die Eckwinkel um mehr als 10 %, ist die Erweichungstemperatur erreicht.

Die Sphärenpunkt **B** nach DIN 51730 1998-04 / ISO 540 1995-03-15 gibt an, wenn die Probensilhouette ein Breite/Höhe-Verhältnis von 0,9-1 aufweist, beide Eckwinkel  $\geq 150^\circ$  sind und der Formfaktor mindestens 0,8 beträgt.

Der Halbkugelpunkt **C** wird über das Verhältnis der Probengrundlinie zur Probenhöhe bestimmt. Ist die Grundlinie  $\geq 2 \cdot$  Höhe und der Formfaktor gleichzeitig  $\geq 0,985$  ist die Halbkugeltemperatur erreicht. Daraus ergibt sich  $\theta \approx 90^\circ$ .

Die Probe beginnt nach DIN 51730 1998-04 / ISO 540 1995-03-15 zu fließen (Fließbeginn **D**), wenn die Höhe der geschmolzenen Probe  $1/3$  der Halbkugelhöhe unterschreitet.

Abb. 5.2-3: Charakteristische Punkte bei der Flüssigphasenanalyse mittels Liegende-Tropfen-Methode mit den jeweiligen Definitionskriterien.



### 5.2.3.1 Schmelzcharakteristische Punkte und Aufschmelzverhalten

In Tab. 5.2-1 bzw. Abb. 5.2-4 sind die während der Benetzungsexperimente in Luft gemessenen charakteristischen Größen A, B, C und D der untersuchten Glaszusammensetzungen angegeben. Sie dienen dazu das Aufschmelzverhalten der untersuchten Gläser in Abhängigkeit von der Temperatur zu beschreiben. Sie sind deshalb auch wichtige Größen bei der Beurteilung von Material-Schmelz-Interaktionen. Der Parameter S gibt den Sinterbeginn des jeweiligen Glaspulverpresslings an.

Tab. 5.2-1: Charakterisierung der synthetischen Schmelzen anhand der charakteristischen Punkte A, B, C und D. Parameter S gibt den Sinterbeginn an. Die Messungen wurden als Teil der Benetzungsexperimente in Luft durchgeführt.

Schmelze	S in [°C]	A in [°C]	B in [°C]	C in [°C]	D in [°C]
NS	468±2	691±2	926±7	1009±9	1083±14
NAS	876±15	1177±12	1311±11	1389±11	1434±14
CAS	898±6	1550±4	---	---	1558±1
CMAS	773±4	904±3	1234	1242±1	1244±1
CMAS+	655±4	1211±1	1224±1	±1228±1	1236±1
syn.S.	1186±2	1314±1	---	1330±1	1333±1
CAS+ZrO <sub>2</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	~905	~1062	---	---	~1504

Die S-Werte variieren von Schmelze zu Schmelze. Bei der Bestimmung des Sinterbeginns spielen verschiedene Größen eine Rolle. Die chemische Zusammensetzung, aber auch die Pulverkompaktion haben einen großen Einfluss auf den Sinterbeginn. Alle Proben wurden mit einem identischen Anpressdruck von 5 N/mm<sup>2</sup> verpresst. Der Kompaktionsgrad wird aber auch durch die Korngrößenverteilung und die Kornform der Glasbruchstücke (Kornkontaktpunkte) nach dem Aufmahlprozess bestimmt. Diese sind wiederum abhängig von der Härte und Zähigkeit der Gläser, und werden somit durch die chemische Zusammensetzung und den Abkühlvorgang nach der Glassynthese bestimmt. Des Weiteren werden die S-Werte durch die sehr schnelle Aufheizrate im unteren Temperaturbereich verfälscht, was sich in der erhöhten Streubreite der mittleren S-Werte bei jeder Schmelze bemerkbar macht. Die Werte für A, B, C und D bei der alkalihaltigen NS- und NAS-Schmelzen streuen stärker gegenüber den restlichen Schmelzen. Bei der NS-Schmelze könnte der Na<sub>2</sub>O-Verlust während des Aufschmelzens einen Einfluss haben, da hierdurch sich die Oberflächenspannung der Schmelze kontinuierlich ändert. Ein weitere Grund, der auf beide Zusammensetzungen zutrifft, ist der erhöhte

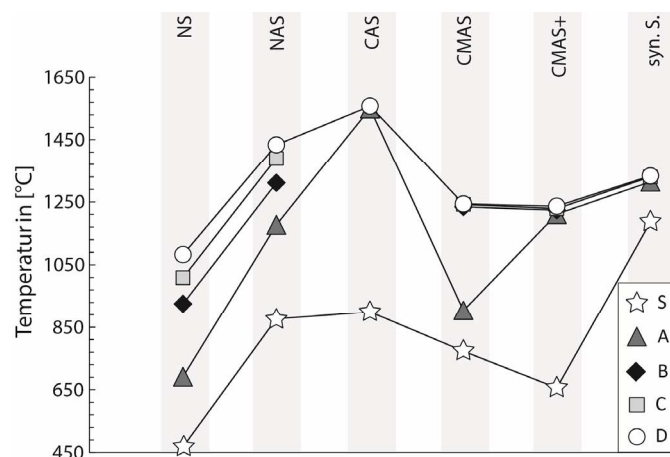


Abb. 5.2-4: „S“, „A“, „B“, „C“ und „D“ Werte der synthetisierten Schmelzen.

erhöhte

SiO<sub>2</sub>-Gehalt von ~68 bzw. ~80 wt%. Wie zuvor angesprochen erhöht sich die Oberflächenspannung von Schmelzen mit SiO<sub>2</sub>-Gehalten >50 wt% mit der Temperatur, was sich ebenfalls auf das Aufschmelz- bzw. Benetzungsverhalten auswirken kann.

Die erhöhte Streuung bei der NAS-Schmelze ist zusätzlich auf die deutlich höhere Viskosität gegenüber den restlichen Schmelzen zurückzuführen. Beim schnellen „Überfahren“ der charakteristischen Punkte reagieren Systeme mit höherer Viskosität träger auf die sich schnell ändernden Temperaturen, weshalb es zu einer erhöhten Streuung der Messwerte kommt. Beachtet man dies, müssten die dargestellten Werte zu niedrigeren Temperaturen hin korrigiert werden. Eine langsamere Aufheizrate würde hier deutlich genauere Ergebnisse liefern. Eine langsamere Aufheizrate ist jedoch bei den durchgeführten Benetzungsexperimenten nicht erwünscht, da eine Schmelz-Material-Reaktion beim Aufheizen auf die Zieltemperatur möglichst minimiert werden muss.

Vergleicht man die Erweichungspunkte der Schmelzen wird ersichtlich, dass die CAS-Schmelze erst knapp unterhalb der in den Korrosionsexperimenten angestrebten 1600°C aufzuschmelzen beginnt. Dagegen bilden die übrigen Gläser bereits deutlich früher erste Schmelzen aus, die auch schon bei ca. 1300°C zu fließen beginnen und stark mit der ZrO<sub>2</sub>-Keramik interagieren. Auf diese Weise werden bereits vor dem eigentlichen Versuchsbeginn der Stabilisator und auch das ZrO<sub>2</sub> selbst in der Schmelze gelöst. Im Falle von Benetzungsversuchen kann es dabei bereits zu Änderungen im Benetzungsverhalten kommen, weshalb die Benetzungsversuche mit maximalen Aufheizraten gefahren werden müssen, um bei Erreichen der Zieltemperatur von 1600°C gleiche Voraussetzungen zu gewährleisten.

Das allgemeine Aufschmelzverhalten der alkalihaltigen Schmelzen (NS und NAS) ist differenzierter als bei den übrigen Gläsern. Die einzelnen charakteristischen Punkte (vgl. Abb. 5.2-3) sind deutlich voneinander getrennt und die Schmelzen durchlaufen trotz der sehr hohen Aufheizraten dezidiert jede Phase des Aufschmelzens. Im Vergleich zu den erdalkalihaltigen Schmelzen zeigen sich deutliche Unterschiede. Hier liegen Erweichungspunkt, Sphärenpunkt, Halbkugelpunkt und Fließpunkt so nahe bei einander, dass sie z.T. nicht zu unterscheiden bzw. nicht bestimmbar sind. Der Grund für dieses Phänomen ist die unmittelbare Benetzung des Substrats nach der ersten Schmelzbildung. Hier liegt die Vermutung nahe, dass Unterschiede in der Oberflächenspannung von alkali- zu erdalkalihaltigen Schmelzen, aber auch Unterschiede in der Reaktivität der verschiedenen Schmelzen mit dem Substrat einen Einfluss haben und somit die theoretische Substratunabhängigkeit bei der Bestimmung der schmelzcharakteristischen Punkte B,C und D nicht mehr gegeben ist.

Da die errechneten Oberflächenspannungen (Tab. 5.1-7) für die alkalihaltigen deutlich geringer sind, als die der erdalkalihaltigen Schmelzen und der Theorie zu Folge Flüssigphasen mit hohe Oberflächenspannungen zu schlechter Benetzung und somit zur Ausbildung von hohen Benetzungswinkeln neigen, bei den untersuchten Schmelzen aber gerade der umgekehrte Fall eintritt, muss hier die Reaktivität bzw. die Grenzflächenenergie zwischen den alkalischen bzw. erdalkalischen Schmelzen und der ZrO<sub>2</sub>-Keramik eine entscheidende Rolle spielen.

### 5.2.4 Benetzungsverhalten silikatischer Schmelzen bei 1600°C auf ZrO<sub>2</sub>

Das Benetzungsverhalten der unterschiedlichen silikatischen Schmelzen auf den verschiedenen ZrO<sub>2</sub>-Substraten hängt von unterschiedlichen schmelzseitigen und substratseitigen Faktoren ab. Diese sind vor allen Dingen durch Oberflächenenergien der Substrate, die Oberflächenspannungen der Schmelzphase, welche durch die chemische Zusammensetzung vorgegeben wird, und die Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Schmelze beschrieben. Die Ofenatmosphäre spielt dabei insofern eine Rolle, als dass diese die Oberflächenspannung der Schmelze beeinflussen kann und dadurch ebenfalls das Benetzungsverhalten der Schmelze auf der Keramik. In Abb. 5.2-5 ist das Benetzungsverhalten der synthetischen Schmelzen auf der T8Y-Keramik exemplarisch dargestellt.

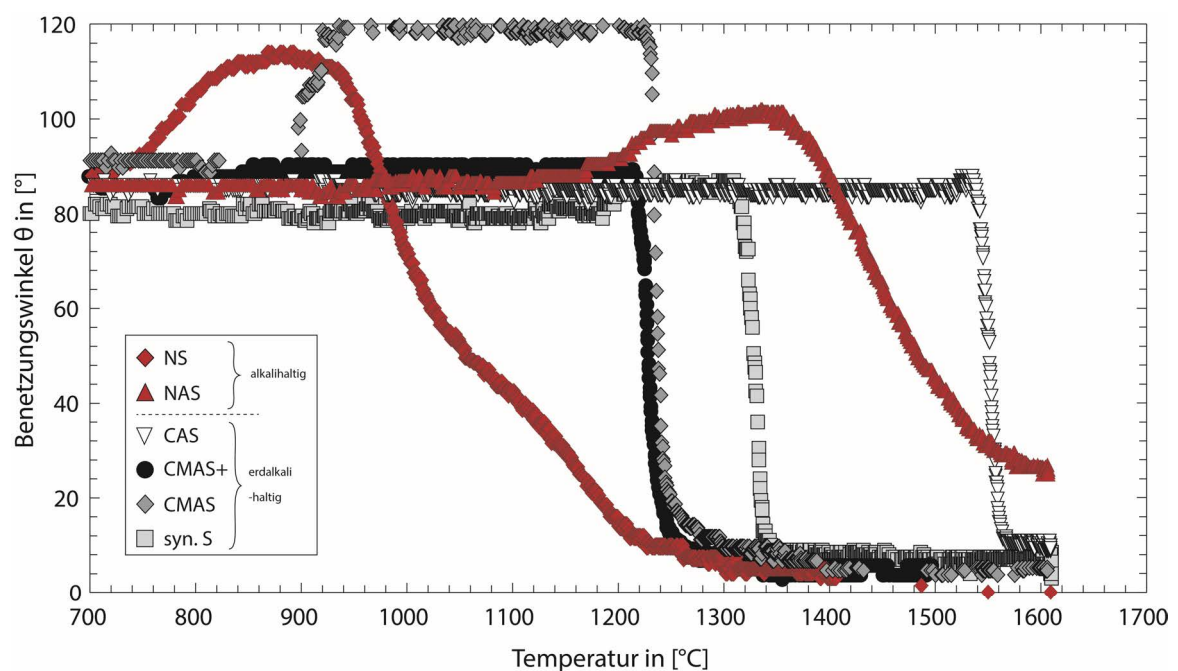


Abb. 5.2-5:  $\theta$ -Verlauf der unterschiedlichen Schmelzen auf der T8Y-Keramik in Abhängigkeit von der Temperatur.

Das Aufschmelzverhalten (Verlauf der  $\theta/T$ -Kurve) der NS und NAS sowie der CAS, CMAS, CMAS+ und syn.S.-Schmelze ist im Rahmen der Messgenauigkeit für die übrigen Substrate (GTS, SG3Y, IBU3Y, SG10Mg und IBU10Mg) vergleichbar und damit substratunabhängig, unterscheidet sich dabei aber in den absoluten  $\theta$ -Werten (Benetzungsverhalten). In Tab. 5.2-2 ist eine Übersicht über die durchgeführten Benetzungsexperimente der synthetischen Schmelzen auf den unterschiedlichen Substraten in Luft gegeben. Die dabei angegebenen, gemittelten  $\theta$ -Werte und deren Standardabweichung  $\sigma$  beinhalten die Schwankungen von Mehrfachmessungen mehrerer Proben, aber auch die direkten Messwertschwankungen von einer Probe bei der jeweiligen Temperatur. Eine Diskussion zu den Benetzungsergebnissen folgt in Kapitel 5.2.6.

Zur Bestimmung der einzelnen in Tab. 5.2-2 angegebenen  $\theta$ -Werte wurde jeweils ein Mittelwert aus 5 aufeinanderfolgenden Messwerten um die jeweilige Temperatur gebildet.

## 5 Benetzungsverhalten

Tab. 5.2-2: Übersicht über die in Luft & CO<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführten Benetzungsexperimente der verschiedenen synthetischen Schmelzen auf den unterschiedlichen ZrO<sub>2</sub>-Substraten. Angegeben sind die Werte für  $\theta$  in [°] sind für die Temperaturen 1400°C bzw. 1600°C und (t) nach 15min bei 1600°C bzw. das Minimum für  $\theta$  bei angegebener Temperatur (Min).

Substrat	in Luft						in CO <sub>2</sub>					
	NS		NAS		CAS		CMAS		CMAS+		syn.S.	
	1400°C	1600°C	1400°C	1600°C	1400°C	1600°C	1400°C	1600°C	1400°C	1600°C	1400°C	1600°C
GTS	6	<1±1,3	77±6	30±1,7	29±1,6	---	16±0,4	6±0,2	4±1,2	---	14±0,2*	14±0,2*
GTS <sub>1600°C</sub>											14±0,4*	7
TBY	5±1,8	<1	83±4,2	26±0,7	---	---	6±0,1	6±1,1	6±1,3	5 <sup>(1420°C<sup>&gt;Min</sup>)</sup>	6±1,1	5±0,5
TBY <sub>1600°C</sub>											(5±0,2)	(6±0,3)
SG3Y	(7±0,7)	(1,5±1,5)	85±3,5	24±1,6	---	---	4±0,3	n.b.	n.b.	4 <sup>(1550°C<sup>&gt;Min</sup>)</sup>	n.b.	n.b.
SG3Y <sub>1600°C</sub>											(3 <sup>&gt;inf</sup> )	n.b.
IBU3Y	(7±0,2)	<1	78±4,8	23±1	---	---	(4)	(10±0,2)	---	4 <sup>(1500°C<sup>&gt;Min</sup>)</sup>	(5±1,5)	(7)
IBU3Y <sub>1600°C</sub>	(7)	<1±0,7	73±1	23±0,4	---	---	9±0,4*	8±0,4*	n.b.	12 <sup>(1300°C<sup>&gt;Min</sup>)</sup>	9±0,6*	n.b.
SG10MG	n.b.	n.b.	44±2	7±0,1	±inf.	---	n.b.	n.b.	n.b.	7 <sup>(1550°C<sup>&gt;Min</sup>)</sup>	8±0,6*	n.b.
SG10MG <sub>1600°C</sub>											(6±0,3)	n.b.
IBU10MG	n.b.	n.b.	39±0,9	11±1,7	inf.	---	n.b.	n.b.	n.b.	4 <sup>(1300°C<sup>&gt;Min</sup>)</sup>	n.b.	n.b.
IBU10MG <sub>1600°C</sub>											(3)	n.b.
SC (100)						---	n.b.	24±0,5	20±0,4	---	n.b.	5
SC (110)						---	n.b.	8±1,5	7±1,2	---	n.b.	n.b.
SC (111)						---	n.b.	(14±1,4)	(13±0,6)	---	n.b.	n.b.

inf.) Infiltration + Reaktion

krist.) Kristallausfüllung aus Schmelze, Infiltration ist teilweise leicht vorhanden, Benetzungswinkel steigen dadurch leicht an.

\*) Werte etwas zu hoch, da es vermutlich durch Infiltration und Porenverfüllung zu Blasenbildung im Schmelztropfen gekommen ist.

--- Werte ändern sich nicht in Vergleich zu den bereits bestimmten

() Werte bestimmt aus Einzelmessungen

Substrat	in Luft						in CO <sub>2</sub>					
	NS		NAS		CAS		CMAS		CMAS+		syn.S.	
	1400°C	1600°C	1400°C	1600°C	1400°C	1600°C	1400°C	1600°C	1400°C	1600°C	1400°C	1600°C
TBY	(6±1,3)	<1	(92±0,5)	(30±1,6)	(27±0,3)	---	(5)	(6±0,9)	(9)	(4 <sup>(1420°C<sup>&gt;Min</sup>)</sup> )	(6)	(5±0,5)

Die Werte bei 1400°C sind dabei als grobe Näherung zu betrachten, da sie während des schnellen Aufheizens bestimmt wurden und sich somit kein Gleichgewicht zwischen Schmelztropfen und Substrat einstellen konnte. Bei den Versuchen mit der CAS-Zusammensetzung konnten bei 1400°C aufgrund des hohen Schmelzpunktes (~1550°C) keine Messwerte erzielt werden, weshalb diese durchweg mit n.b. gekennzeichnet sind.

Die angegebenen Werte bei 1600°C sind ca. 1 min nach Erreichen der Endtemperatur (1600°C) ebenfalls aus 5 aufeinanderfolgenden Messwerten bestimmt worden. Die in Tab. 5.2-2 unter „t“ aufgeführten Werte entsprechen gemittelten Messwerten nach 15 min bei 1600°C.





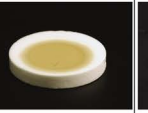





















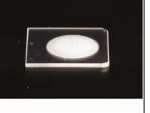












Substrat		Schmelzen					
		NS	NAS	CAS	CMAS	CMAS+	syn. S.
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GTS						
	T8Y						
	SG3Y						
	IBU3Y						
SC	<100>						
	<110>						
	<111>						
MgO	SG10Mg						
	IBU10Mg						

Abb. 5.2-6: Benetzungsexperimente mit den unterschiedlich stabilisierten ZrO<sub>2</sub>-Substraten (gesintert bei 1530°C) und den verschiedenen Schmelzen in Luft-Atmosphäre.

Abb. 5.2-6 gibt eine Übersicht über die Proben der Benetzungsexperimente und deren makroskopische Korrosionserscheinungen nach einer Gesamtversuchsdauer von 75 min (davon 15 min bei 1600°C) in Luft.

Eine weiterführende, detaillierte mikroskopische Analyse der Material-Schmelz-Interaktionsregion anhand von Querpräparaten, zur Klärung der genauen Zusammenhänge zwischen Benetzung, Infiltration, Korrosion, wurde aus Zeitgründen an den Benetzungsproben nicht durchgeführt. Eine stellvertretende, detaillierte Analyse der Reaktionen zwischen den Schmelzen und den Substraten im Querprofil der meisten zuvor vorgestellten Material-Schmelz-Paarungen mit nachfolgender Diskussion der Ergebnisse folgt in Kapitel 6.4 anhand der durchgeführten Tiegelexperimente.

Aus Abb. 5.2-5 geht hervor, dass es im Aufschmelz- und Benetzungsverlauf deutliche Unterschiede zwischen den alkalihaltigen (NS und NAS) und den erdalkalihaltigen (CAS, CMASs, syn.S) Schmelzen gibt. Während die erdalkalihaltigen Schmelzen direkt nach dem Aufschmelzen die Keramik benetzen, gibt es bei den alkalihaltigen Schmelzen nach dem Aufschmelzen einen Temperaturbereich, in dem sich das Benetzungsverhalten zunächst zu höheren  $\theta$ -Werten hin verschlechtert, um anschließend konstant, aber deutlich langsamer als die erdalkalihaltigen Schmelzen in den benetzenden Zustand überzugehen. Der Grund hierfür liegt wiederum in den Unterschieden in der Basizität/Reaktivität/Viskosität. Auch die temperaturbedingte Erhöhung der Oberflächenspannung bei den >50 wt% SiO<sub>2</sub>-haltigen Schmelzen kann einen Einfluss auf diese Verhalten haben.

Abb. 5.2-7 sind die ermittelten Benetzungswinkel  $\theta$  der Schmelzen auf dem T8Y-Substrat und die zugehörigen errechneten Oberflächenspannungen nach DIETZEL<sup>[296]</sup> bei 1600°C der Schmelzen gegen deren optische Basizität nach DUFFY & INGRAM<sup>[178, 187-192, 195, 201]</sup> aufgetragen. Im  $\Lambda/\theta$ -Plot sowie im  $\Lambda/\sigma_{L\text{Bulk}}$ -Plot zeigt sich eine deutliche Separation zwischen alkalihaltiger und erdalkalihaltiger Schmelzen.

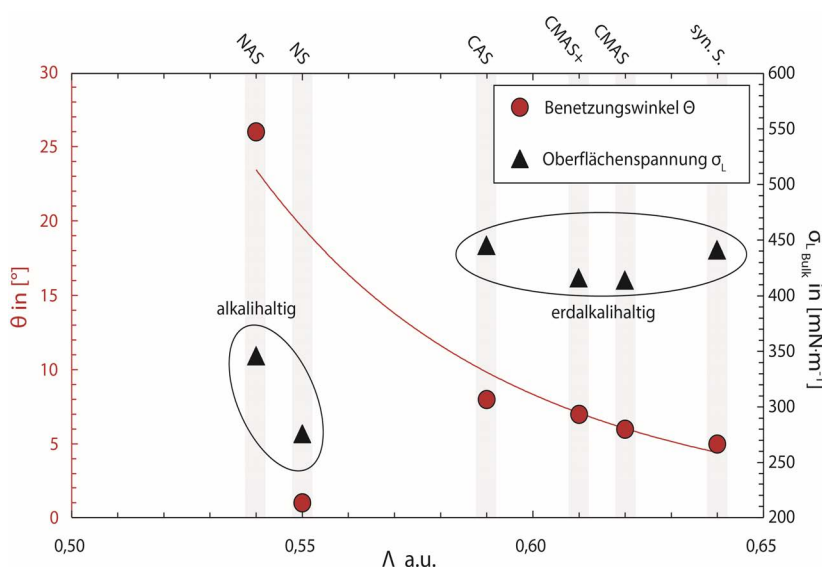


Abb. 5.2-7: Benetzungsverhalten der unterschiedlichen Schmelzen auf dem T8Y-Substrat und die errechneten Oberflächenspannungen in Abhängigkeit von der optischen Basizität der Schmelzen.

Normalerweise benetzen Schmelzen mit hohen Oberflächenspannungen ein Substrat schlechter als Schmelzen mit niedrigeren Oberflächenspannungen (Bsp. Wasser und Quecksilber). Dies gilt allerdings nur für nicht-reaktive Substrat-Schmelz-Kombinationen, was hier nicht der Fall ist. Die Schmelzen mit höheren Oberflächenspannungen zeigen

größten Teils deutlich niedrigere Benetzungswinkel auf der T8Y-Keramik als die Schmelzen mit niedrigeren Oberflächenspannungen, was auf die gesteigerte Reaktivität der erdalkalihaltigen Schmelzen auf den  $ZrO_2$ -Substraten zurückzuführen ist. Eine Ausnahme bildet hier lediglich die chemisch inkonsistente NS-Schmelze. Somit lässt sich alleine anhand der Oberflächenspannung  $\sigma_{L,Bulk}$  der Schmelzen keine Aussage über das Benetzungsverhalten treffen. Die Grenzflächenenergien zwischen die beteiligten Phasen und hierbei besonders zwischen Gas-Flüssig und Flüssig-Fest sind entscheidend.

Eine Besonderheit unter den erdalkalihaltigen Schmelzen zeigt die CMAS-Schmelze (vgl. Abb. 5.2-5). Beim Aufschmelzvorgang kommt es bei ca.  $900^\circ C$  – somit vor dem Aufschmelzen (Sphärentemperatur nach DIN51730 1998-04 / ISO 540 1995-03-bei  $1235^\circ C$ ) - zu einer Aufblähung der Pulvertablette. Da die Aufblähung substratunabhängig ist, muss es sich um einen rein pulverspezifischen Vorgang handeln. Das Aufblähen wird durch sich ausdehnende, eingeschlossene Porengase im Pulverpressling hervorgerufen, die durch das Ausbilden einer dichten, oberflächlichen Sinter- bzw. Schmelzhaut auf dem Pressling am entweichen gehindert werden. Bei den Porengasen kann es sich lediglich um eingeschlossene Luft handeln, da die Gläser zuvor sorgfältig dekarbonatisiert wurden und eine materialinterne Gasbildung durch Zersetzung oder Reaktion ausgeschlossen werden kann. Bei Erreichen der Sphärentemperatur zeigt die CMAS-Schmelze dann wieder das gleiche Verhalten, wie die übrigen erdalkalihaltigen Schmelzen.

## 5.2.5 Makroskopische Korrosionserscheinungen

Bei den Benetzungsversuchen kommt es zu unterschiedlichen Korrosionserscheinungen, die bereits makroskopisch anhand der Proben sichtbar sind (siehe Abb. 5.2-6). Es sind Infiltrationsprozesse und Kristallneubildungen in den residualen, aufliegenden Schmelztropfen zu erkennen.

### 5.2.5.1 Infiltration silikatischer Schmelzen in YSZ & MSZ

Wie aus Abb. 5.2-6 zu entnehmen ist, ist eine starke, makroskopisch sichtbare Infiltration im Kontakt zu den  $Y_2O_3$ -Stabilisierten Proben lediglich auf die erdalkalihaltigen Schmelzen beschränkt. Die NS-Schmelze und die NAS-Schmelze weisen auf keinem  $Y_2O_3$ -stabilisiertem Substrat eine offensichtliche Infiltration auf, auch wenn der Benetzungswinkel der NS-Schmelze bei  $<1^\circ$  bei  $1600^\circ C$  liegt. Bei einigen  $Y_2O_3$ -stabilisierten Proben ist es durch die frühzeitige Infiltration der niedrigviskosen Schmelzen (CMAS, CMAS+ und syn.S.) zu einer Blasenbildung im residualen, aufliegenden Schmelztropfen gekommen. Dies kann durch die Verdrängung, der sich in den Porenräumen der Keramiken befindlichen Luft und den anschließenden Aufstieg in die Schmelzphase, begründet werden. Dieser Effekt tritt gehäuft bei den GTS- und IBU3Y-Substraten auf, da diese eine hohe Porosität aufweisen. Durch die Bildung von Blasen in der Schmelze werden die gemessenen Benetzungswinkel leicht verfälscht. In Tab. 5.2-2 sind die entsprechenden Werte mit \*) gekennzeichnet. Eine Korrektur des Blaseneinflusses war für die fraglichen Werte nicht möglich.

Auf den MgO-stabilisierten Substraten hingegen ist es bereits deutlich vor Erreichen der Versuchsendtemperatur von 1600°C ausnahmslos zu einer kompletten Infiltration bei allen Material-Schmelz-Paarungen gekommen. Diese führt im Extremfall (siehe IBU10Mg) zu einer starken Materialquellung, die sich in Form einer Wellenbildung auf der Substratoberfläche bemerkbar macht. Die physikalischen Hintergründe zu diesem Prozess werden in Kapitel 6.4.3.4 anhand der Tiegelprobenquerpräparate diskutiert.

Eine Materialvergrößerung hat insbesondere bei den sehr infiltrationsanfälligen IBU3Y- und SG3Y-Substraten, aber auch bei den MSZ-Substraten IBU10Mg und SG10Mg zu einer Verminderung der Schmelzinfiltration geführt. Eine detaillierte Diskussion folgt in Kapitel 5.2.6.2.

### 5.2.5.2 Kristallneubildung

Eine weitere augenscheinliche, makroskopische Korrosionserscheinung ist die Neubildung von Kristallisaten im aufliegenden Schmelztropfen der CMAS- und CMAS+-Zusammensetzung. Diese konnte nach den Versuchen in den auf der Oberfläche verbliebenen residualen Schmelzen, insbesondere auf dem schlecht zu infiltrierenden T8Y-Substrat, beobachtet werden (Abb. 5.2-8 & Abb. 5.2-9). Ebenfalls sind die Kristallitbildungen in den für 4 h bei 1650°C gesinterten Proben SG3Y und IBU3Y zu beobachten, da diese aufgrund ihrer erhöhten Korngröße eine vergleichbare Infiltrationsresistenz gegenüber den CMASs-Schmelzen besitzen und somit dieser Effekt im residualen Schmelztropfen beobachtet werden kann. In den übrigen Proben ist es bereits weit vor Erreichen der 1600°C zur kompletten Infiltration der Schmelze gekommen, weshalb keine großen Kristallisate wachsen konnten, die auf der Substratoberfläche zurückbleiben.

Die ALM-Aufnahmen der Kristallisate zeigen, dass letztere eine deutliche dendritische Struktur aufweisen. Dies ist ein Anzeichen für ein Wachstum aus der Schmelzphase. Somit ist die Kristallausfällung auf Lösungs- und Wiederausfällungsvorgänge zurückzuführen, die während des Experiments abgelaufen sind.

Abb. 5.2-8 und Abb. 5.2-9 zeigen die jeweilige residuale Glasschmelze mit den darin enthaltenen Kristallisate nach dem Abkühlen auf RT. Dabei sind leichte Unterschiede zu erkennen. Während im residualen CMAS-Schmelztropfen auf dem T8Y-Substrat nur ein einzelnes Kristallisat zu beobachten ist, nimmt die Anzahl über das SG3Y<sub>1650°C</sub>- bis hin zum IBU3Y<sub>1650°C</sub>-Material deutlich zu. Die geringere Ausfällung von ZrO<sub>2</sub>, insbesondere auf der T8Y-Probe, weist auf eine deutlich verminderte vorangegangene Materialauflösung durch die angreifende Schmelze hin, was auf eine geringere Korrosionswirkung schließen lässt.

Weiter ist zu beobachten, dass die Schmelzfilmstärke vom T8Y- über das SG3Y<sub>1650°C</sub>- bis hin zum IBU3Y<sub>1650°C</sub>-Material kontinuierlich abnimmt, was anhand des Schattenwurfs der Kristallite auf die unter dem Schmelzfilm liegenden Substratoberfläche zu erkennen ist (Abb. 5.2-8). Dies spricht für eine in dieser Reihenfolge zunehmende Schmelzinfiltration.



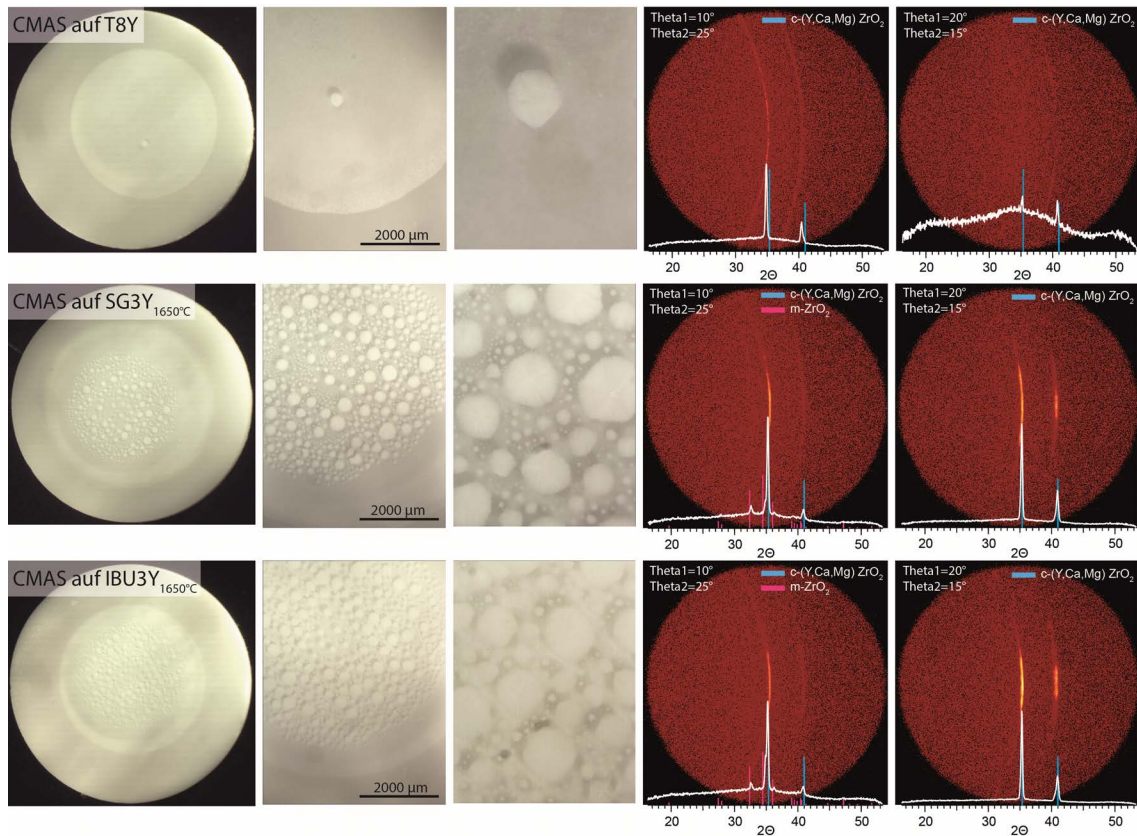


Abb. 5.2-8: Kristallbildung in der CMAS-Schmelze während des Benetzungsexperiments auf den Substraten T8Y, SG3Y<sub>1650°C</sub> und IBU3Y<sub>1650°C</sub>.

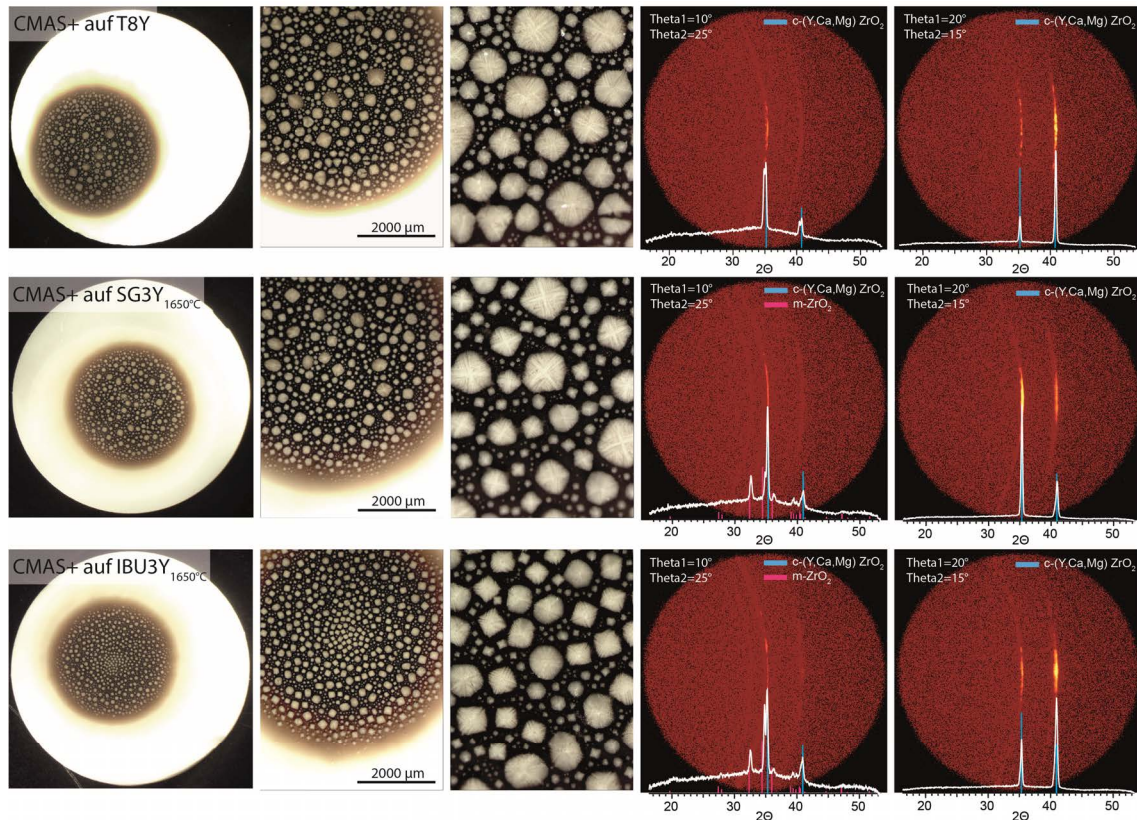


Abb. 5.2-9: Kristallbildung in der CMAS+-Schmelze während des Benetzungsexperiments auf den Substraten T8Y, SG3Y<sub>1650°C</sub> und IBU3Y<sub>1650°C</sub>.

Da die CMAS+-Schmelze nicht optisch transparent ist, lässt sich dieser Effekt nicht beobachten (Abb. 5.2-9).

Mittels  $\mu$ -XRD<sup>2</sup>-Messungen konnte nachgewiesen werden, dass es sich bei den Kristalliten um vollstabilisierte ZrO<sub>2</sub>-Phasen handelt, wobei es sich, nach den Reflexpositionen zu urteilen, vermutlich um ein Stabilisatorgemisch aus hauptsächlich Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aber auch CaO und MgO handelt, da die Reflexpositionen keiner einfach-stabilisierten c-ZrO<sub>2</sub>-Phase zugeordnet werden können. Mikroskopische Untersuchungen zeigen, dass die ausgefällte c-ZrO<sub>2</sub>-Phase ein orientiertes dendritisches Wachstum zeigt. Dieses orientierte Wachstum spiegelt sich in den sichelförmigen Beugungsringen wider.

Bei einem flachen Einfallswinkel (Theta 1) von 10° sind in einigen Proben scheinbar zusätzliche Reflexe von monoklinem ZrO<sub>2</sub> (bei SG3Y<sub>1650°C</sub> & IBU3Y<sub>1650°C</sub>) bzw. stabilisiertem ZrO<sub>2</sub> (bei T8Y) zu finden, die bei einem Einfallswinkel von 20° verschwinden. Durch den flachen Einfallswinkel kommt es zu einem sehr langen, ellipsoidalen Messfleck auf der Probe, was dazu führt, dass nicht nur die fokussierten Kristallite sondern die Probe weit darüber hinaus analysiert wird. Auf diese Weise werden bei einem Einfallswinkel von 10° auch Teile der korrodierten, nichtfokussierten Randbereiche mit gemessen, welche bei den 3 mol % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisierten Proben (SG3Y<sub>1650°C</sub> bzw. IBU3Y<sub>1650°C</sub>) aufgrund der erhöhten Korrosionswirkung bereits monokline Anteile aufweisen. Die gemessenen Anteile des korrodierten Substrats zeigen, entsprechend der polykristallinen Keramiken, homogene Beugungsringe, ohne Vorzugsorientierung. Aufgrund des Höhenversatzes (Defokussierung) zwischen dem gewünschten Messbereich auf dem Schmelztropfen und den deutlich tiefer gelegenen Randbereichen, kommt es teilweise zu deutlichen Versätzen zwischen den gemessenen und den theoretischen Reflexpositionen des Randbereichmaterials, was die deutliche Reflexaufspaltung des ZrO<sub>2</sub>-Hauptreflexes bei ca. 35°2 $\theta$  erklärt. Bei höheren Einfallswinkel (20°) treten diese Effekte, bedingt durch den sehr viel kürzeren Messfleck, nicht auf.

KRÄMER et al.<sup>[22]</sup> haben in ihrer Arbeit ein enormes Kornwachstum von kubischem ZrO<sub>2</sub> in einer Schmelzphase, ähnlich zur hier verwendeten CMAS-Schmelze, beobachtet. Sie gehen davon aus, dass kleine Körner, die am Material-Schmelz-Kontakt von der Keramik abgelöst werden und in die Schmelzphase abdriften, in dieser durch einen Flüssigphasen-gestützten Sinterprozess stark wachsen. Dies konnte in der hier vorliegenden Studie nicht nachgewiesen werden. Es ist wahrscheinlicher, dass die Dendriten ausgehend von der Kornoberfläche, kleinen Luftbläschen oder der Schmelzoberfläche, die als Kristallisationskeim dienen, aus der gesättigten Schmelzphase wachsen.

Auch RAI et al.<sup>[26]</sup> haben bei ihren Korrosionsexperimenten mit einer identischen Schmelzzusammensetzung (CMAS+) im aufliegenden Schmelztropfen auf YSZ ein Kristallwachstum, ausgehend von der YSZ-Oberfläche, beobachtet, wie es die REM-Aufnahmen in ihrer Arbeit belegen. Das beobachtete Wachstum setzt bereits nach 10 min bei 1260°C ein. Auch hier findet ein vorzugsorientiertes Wachstum in Form von Dendriten in die Schmelzphase statt. Dies ist ein Beleg für einen, bereits deutlich vor 1600°C, einsetzenden Start der ZrO<sub>2</sub>-Kristallisation in den Benetzungsproben. Das Kristallwachstum beginnt somit während des Aufheizens nach der Sättigung mit ZrO<sub>2</sub>.

Die synthetischen Schlacke zeigt ein ähnliches Kristallisationsverhalten allerdings ist die residuale Schmelze dabei vollständig und ausnahmslos in alle verwendeten Substrate infiltriert und hat die zuvor gebildeten Kristallite dabei auf der Oberfläche zurückgelassen (Abb. 5.2-10).

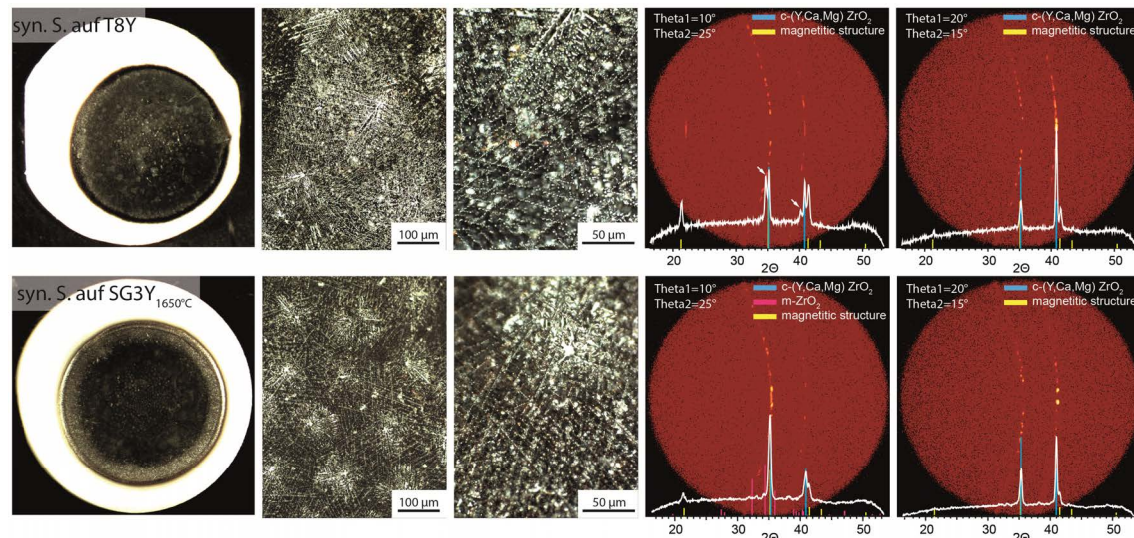


Abb. 5.2-10: Kristallitbildung durch Reaktion der syn.S.-Zusammensetzung während des Benetzungsexperiments auf den Substraten T8Y, SG3Y<sub>1650°C</sub> und IBU3Y<sub>1650°C</sub>.

Über ortsaufgelöste  $\mu$ -XRD<sup>2</sup>-Messungen konnten unterschiedlich stabilisierte ZrO<sub>2</sub>-Phasen mit teilweise höheren Gehalten an CaO aber auch hohen Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Werten nachgewiesen werden, wobei nicht zwischen neugebildeten und residualen ZrO<sub>2</sub>-Phasen unterschieden werden kann. Mindestens eine weitere nicht ZrO<sub>2</sub>-Phase konnte nachgewiesen, allerdings nicht eindeutig zugeordnet werden. Sehr wahrscheinlich handelt es sich dabei um eine magnetit-ähnliche Struktur einer Spinellgruppen-Phase. Zur genauen Identifikation wären weiterführende detaillierte mikroskopische und strukturelle Analysen notwendig, was aber im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt werden konnte.

Zu welchem Zeitpunkt (Temperatur) die Kristallisation in den jeweiligen Substrat-Schmelze-Paarungen eingesetzt hat ist unklar. Durch die Kristallitbildung im Schmelztropfen werden die Benetzungswinkel der Schmelzen auf den Substraten beeinflusst, was anhand des  $\theta/T$ -Verlaufs zu erkennen ist. Dieser Effekt kann sehr gut anhand der mit CMAS+ durchgeführten Experimenten auf dem dichten und infiltrationsunanfälligen Substrat T8Y, aber auch auf den bei 1650°C für 4 h gesinterten SG3Y- und IBU3Y-Substraten beobachtet werden (Abb. 5.2-11). Direkt nach dem Aufschmelzen erreicht die Schmelze den niedrigsten Benetzungswinkel. Auf dem weiteren Weg zu den 1600°C Endtemperatur steigen die Winkel in allen gezeigten Proben wieder leicht an. Dies wiederum bedeutet, dass die Kristallisation bereits deutlich vor Erreichen der 1600°C Endtemperatur eingesetzt hat. Die in bzw. auf einer Schmelzphase schwimmende Kristallite/Festkörper beeinflussen die physikalischen Vorgänge, die der eigentlichen Liegende-Tropfen-Methode zugrunde liegen, dahingehend, dass jeder neugebildete Festkörper für sich gesondert mit der Schmelze interagiert und somit - je nach Verteilung im Schmelztropfen - die gemessenen Benetzungswinkel am tatsächlichen Substrat-Schmelze-

Kontakt beeinflussen. Des Weiteren stellt die Ausfällung einer kristallinen Phase eine Änderung der chemischen Zusammensetzung der Schmelzphase dar, die die Oberflächenspannung/Grenzflächenenergie bestimmt und somit direkten Einfluss auf den Benetzungswinkel nimmt.

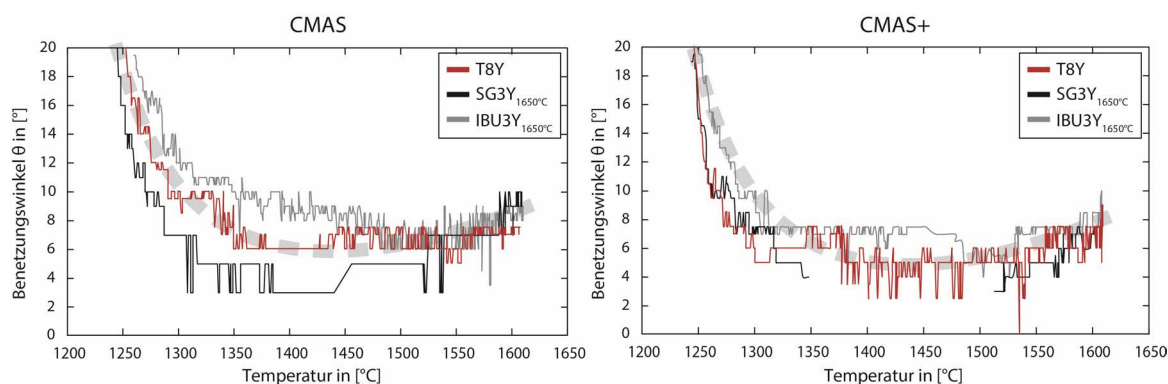


Abb. 5.2-11: Benetzungswinkelanstieg mit steigender Temperatur beim Kontakt der CMAS/CMAS+-Schmelze zum T8Y-Substrat und den bei 1650°C/4 h gesinterten SG3Y- und IBU3Y-Substraten.

### 5.2.6 Benetzungswinkel $\theta$

In Abb. 5.2-12 sind die ermittelten Benetzungswinkel  $\theta$  der verschiedenen silikatischen Schmelzen auf den sowohl YSZ- als auch MSZ-Materialien bei 1400°C und 1600°C aufgetragen.

Es ist eindeutig erkennbar, dass es Unterschiede im Benetzungsverhalten zwischen der NAS-Schmelze und den übrigen Schmelzen gibt. Dies gilt sowohl für eine Temperatur von 1400°C als auch eine Temperatur von 1600°C. Die größeren Schwankungen im Benetzungswinkel bei 1400°C innerhalb der NAS-Reihe sind, wie oben erwähnt, auf die sehr hohe Viskosität und die schnelle Aufheizgeschwindigkeit in diesem Temperaturbereich zurückzuführen. Somit konnte sich kein Gleichgewichtszustand nach der Härth-Schubert'schen Beziehung (Gl.5.2-1) einstellen. Auf den YSZ-Substraten liegen die übrigen Schmelzen bei 1400°C alle in einem  $\theta$ -Bereich zwischen 5° und 15°. Die geringe Streubreite der Messwerte ist, im Vergleich zur NAS-Schmelze, auf die die sehr niedrige Viskosität dieser Schmelzen zurückzuführen.

Bereits bei 1400°C wird ersichtlich, dass die MSZ-Materialien besser durch die Schmelzen benetzt werden, als die YSZ-Substrate. Die  $\theta$ -Werte liegen bei allen Schmelzen ~50% niedriger als bei den YSZ-Substraten. In Kombination mit den erhöhten Infiltrationswerten (vgl. Kapitel 6.4.3.4) lässt dies auf eine deutlich intensivere Material-Schmelz-Interaktion schließen.

Bei Erreichen der 1600°C und nach Einstellung des Gleichgewichtszustandes hat die Viskosität bzw. die Aufheizgeschwindigkeit keinen Einfluss mehr auf das Benetzungsverhalten der einzelnen Proben. Hier kann sich ein Gleichgewichtswinkel einstellen und es kommt zu keinen starken Schwankungen innerhalb einer Messreihe. Die beobachteten Unterschiede zwischen den einzelnen Schmelzen in Abb. 5.2-12 (1600°C) sind somit tatsächlich auf Unterschiede in der Material-Schmelz-Interaktion  $\gamma_{SL}$  zurückzuführen und unabhängig von anderen Einflussgrößen (vgl. Gl.5.1-2).

Dies gilt allerdings nur für den Idealfall, wenn der chemische Austausch zwischen Schmelze und Substrat ignoriert wird und  $\sigma_{L,Bulk}$  als konstant angenommen wird.  $\gamma_{SL}$  hängt dann in erster Linie von der Oberflächenenergie  $\sigma_s$  der Substrate ab, welche wiederum von der chemischen Zusammensetzung (Kapitel 5.2.6.1), der Korngröße (Kapitel 5.2.6.2) und der Kornorientierung (Kapitel 5.2.6.3) beeinflusst wird. Diese Einflüsse werden in den folgenden Kapiteln untersucht.

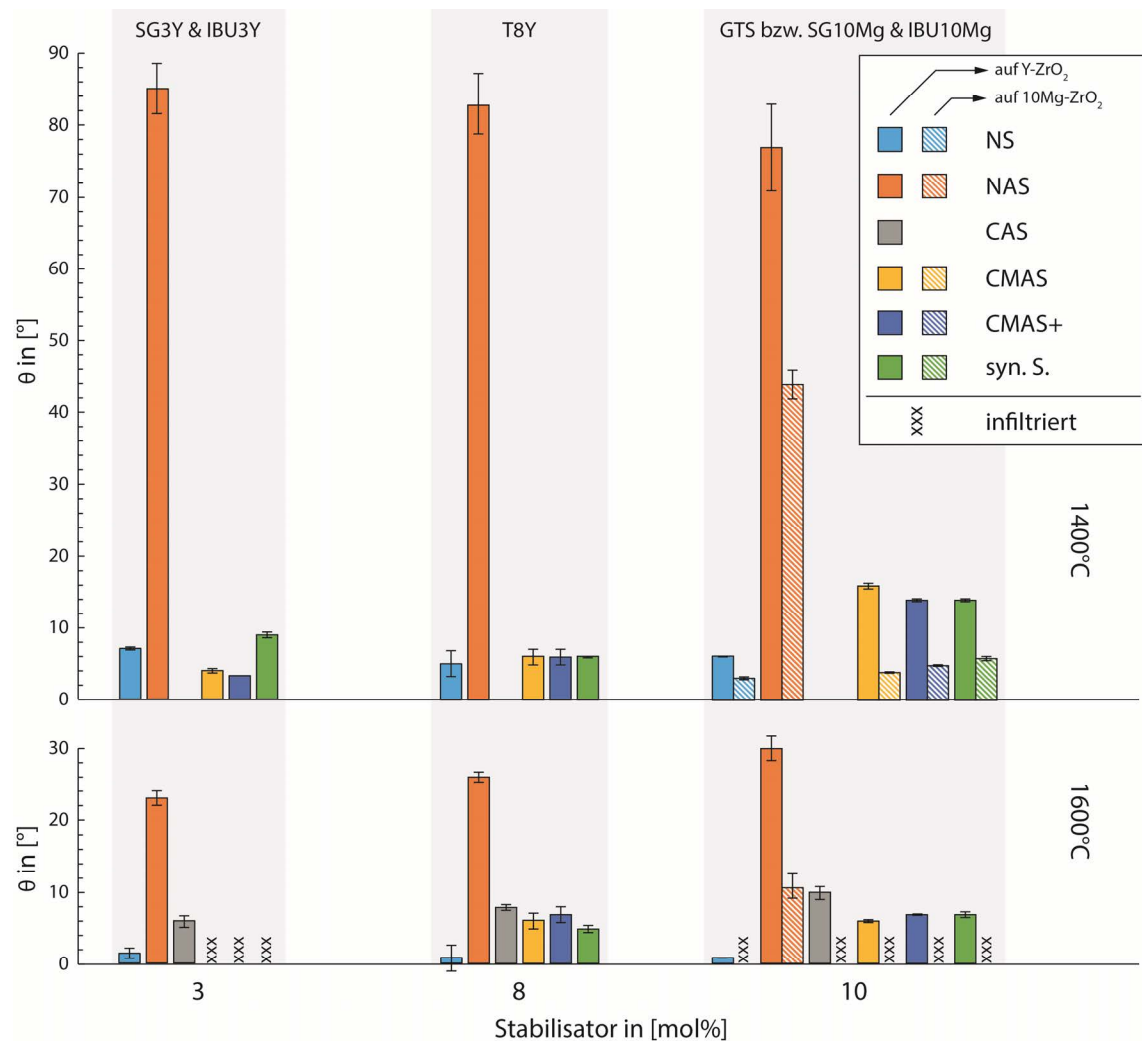


Abb. 5.2-12: Die gemessenen Benetzungswinkel  $\theta$  der synthetisierten Schmelzen auf den verschiedenen Substraten. Auf der x-Achse ist der Stabilisatorgehalt aufgetragen, wobei die Werte für die SG3Y- und IBU3Y-Probe unter 3 mol% zusammengefasst sind, das T8Y-Material die 8 mol% repräsentiert und unter 10 mol% sowohl das GTS Material als auch die beiden MgO-stabilisierten Materialien aufgeführt sind.

### 5.2.6.1 Einfluss Stabilisatortyp

Durch die Wahl des Stabilisators ändert sich die Oberflächenspannung  $\sigma_s$  des Substrats. Die Art des Stabilisators hat somit einen entscheidenden Effekt auf das Benetzungsverhalten der verschiedenen silikatischen Schmelzen auf den verschiedenen stabilisierten ZrO<sub>2</sub>-Substraten. Um den direkten Einfluss der Stabilisatortypen auf das Benetzungsverhalten zu untersuchen, wurden die mit jeweils 10 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- bzw. 10 mol% MgO-stabilisierten GTS- bzw. SG10Mg- und die mit 8 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisierte T8Y-Keramik für den folgenden Vergleich gewählt. Abb.

5.2-13 zeigt die gemessenen Benetzungswinkel der Schmelzen NS, NAS, CMAS, CMAS+ und syn.S. auf den genannten Substraten.

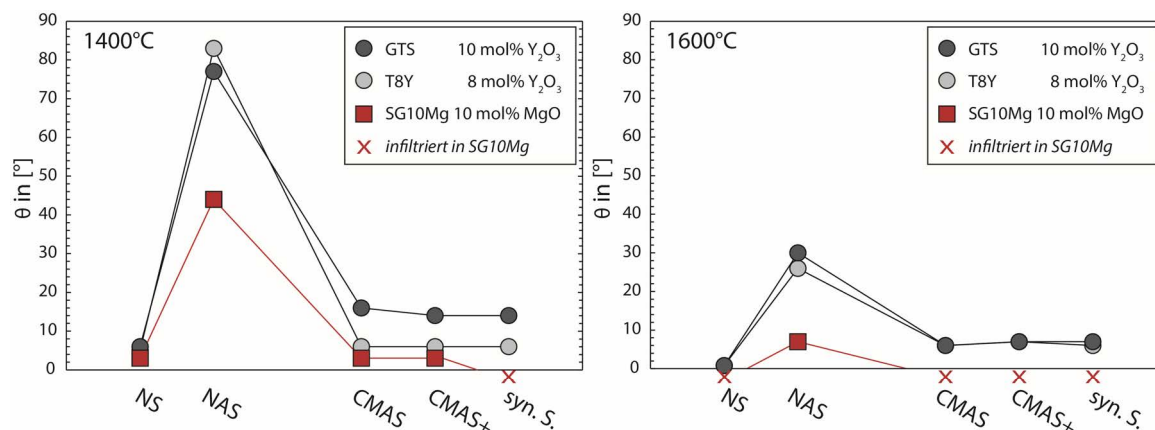


Abb. 5.2-13: Vergleich der Benetzungsverhalten der verschiedenen silikatischen Schmelzen auf den MSZ- bzw. YSZ-Substraten bei 1400°C (links) und bei 1600°C (rechts).

Es ist deutlich erkennbar, dass die YSZ-Substrate sowohl bei 1400°C als auch bei 1600°C eine wesentlich schlechtere Benetzbarkeit gegenüber allen untersuchten Schmelzen zeigen, als das MSZ-Material. Letzteres wird bereits deutlich vor Erreichen der Endtemperatur von den meisten Schmelzen infiltriert. Mit Ausnahme der NAS-Schmelze sind bei 1600°C auf den MSZ-Substraten bereits alle Schmelzen komplett infiltriert, was die sehr gute Benetzung unterstreicht. Die Infiltration erfolgt sogar sehr viel schneller, als beim sehr viel poröseren  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilisierten GTS-Material. Folglich spielt die Porosität bei diesem Vergleich eine eher untergeordnete Rolle. Die Unterschiede im Benetzungsverhalten weisen auf eine deutlich erhöhte Reaktivität (niedrigere  $\gamma_{\text{SL}}$ -Werte) aller Schmelzen mit dem MSZ-Material hin. Somit stellt  $\text{Y}_2\text{O}_3$  als Stabilisator einen besseren Korrosionsschutz gegenüber silikatischer Schmelzen dar als MgO.

### 5.2.6.2 Einfluss Stabilisatorgehalt & Korngröße

Da die unterschiedlichen Komponenten ( $\text{Y}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$ ) im stabilisierten  $\text{ZrO}_2$ -Material unterschiedliche Oberflächenenergien aufweisen, ist es folgerichtig, dass eine Erhöhung des  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Gehalts zu einer Änderung der Bulk-Oberflächenenergie des YSZ-Materials führt, was sich wiederum auf das Benetzungsverhalten auswirken kann. Des Weiteren bewirkt eine Änderung im Stabilisatorgehalt auch eine Änderung in der Phasenstabilität und somit des Phasenbestands. Diese hat ebenfalls, wie zuvor in Kapitel 5.1.1 dargestellt, eine Änderung der Oberflächenenergie zur Folge.

In Abb. 5.2-14 (links) sind die Benetzungswinkel der NAS- bzw. CAS-Schmelze in Abhängigkeit vom  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Gehalt der  $\text{ZrO}_2$ -Substrate (GTS, T8Y, SG3Y und IBU3Y) aufgetragen. Dabei kommt es bei der NAS-Schmelze, aber auch bei der CAS-Schmelze, zu einer Abnahme der Benetzungswinkel von höheren zu niedrigeren  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Gehalten. Zieht man in der CAS-Versuchsreihe noch die gemittelten Werte aus den Einkristallbenetzungsexperimenten (siehe Kapitel 5.2.6.3) heran, wird diese Abhängigkeit verdeutlicht. Der gemittelte  $\theta$ -Wert von ca.  $15 \pm 1,5^\circ$

des Einkristallmaterials setzt sich aus den Einzelmessungen der unterschiedlichen Einkristallschnittlagen ((100), (110) und (111)) zusammen. Dabei wird für eine theoretische polykristalline Keramik eine homogene Verteilung der unterschiedlichen Kornorientierungen angenommen und der Mittelwert der Einzelmessungen gebildet.

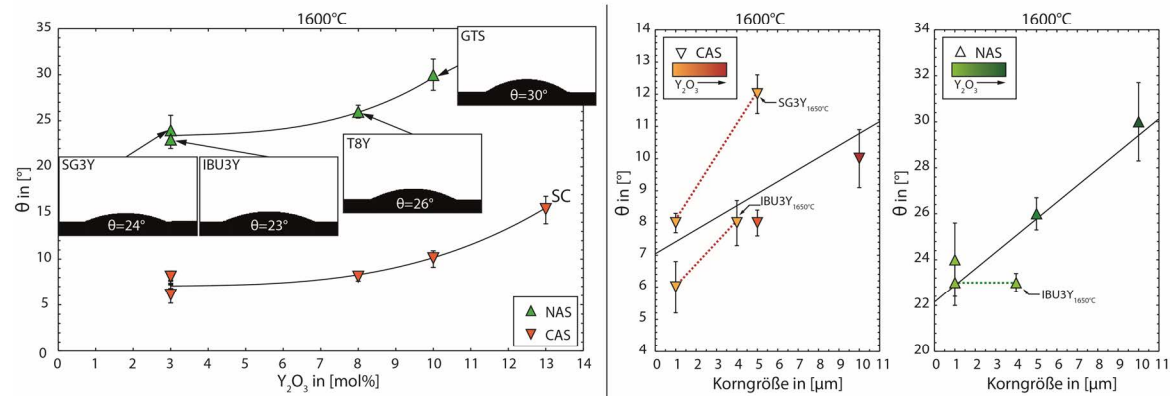


Abb. 5.2-14: Benetzungsverhalten der alkalihaltigen NAS- und der erdalkalihaltigen CAS-Schmelze auf den verschiedenen YSZ-Materialien bei 1600°C, in Abhängigkeit vom Stabilisatorgehalt (links) und in Abhängigkeit von der Korngröße (rechts).

Allerdings spielt auch die Korngröße bzw. die dadurch vorgegebene Korngrenzphasenkonzentration der zu benetzenden Substrate eine Rolle beim Benetzungsverhalten. Die Korngröße bzw. die Korngrenzphasenkonzentration hat Einfluss auf die Oberflächenenergie der Keramik, da die Kontaktpunkte des Schmelztropfens zu der Korngrenzphase mit sinkender Korngröße steigen (siehe Abb. 5.2-15) und die Korngrenzphase eine andere Oberflächenenergie als das  $ZrO_2$ -Bulkmaterial besitzt.

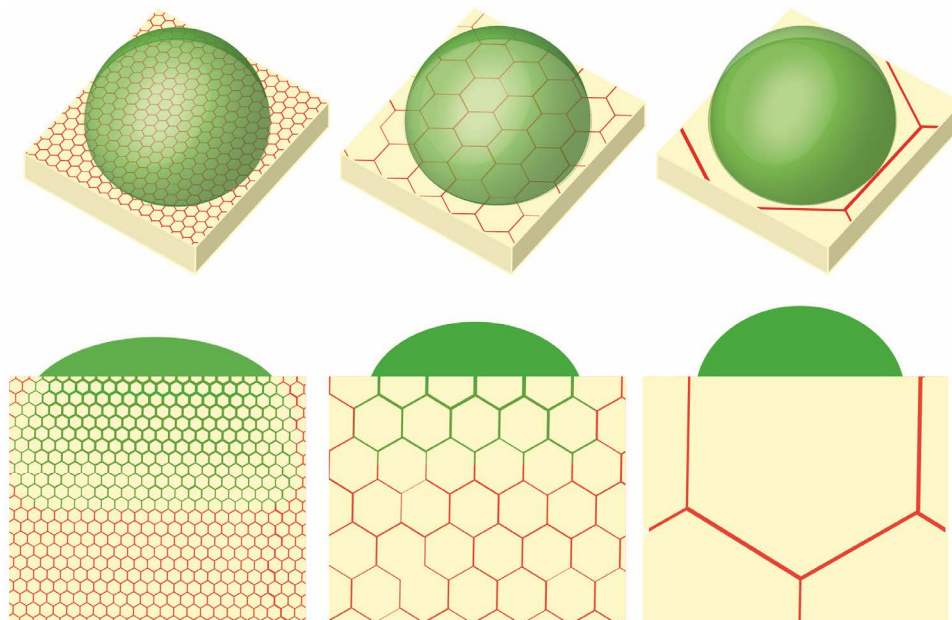


Abb. 5.2-15: Abnahme der Korngrenzphasenkontaktpunkte zur Schmelzphase mit steigender Korngröße.

Dass die Materialvergrößerung einen Einfluss auf das Benetzungsverhalten und die Infiltration der Schmelzen hat, kann bereits makroskopisch anhand der Benetzungsproben beobachtet werden (Abb. 5.2-16).

## 5 Benetzungsverhalten

Substrat	NAS	CAS	CMAS	CMAS+	syn. S.
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GTS				1530°C  1650°C 
	T8Y			1530°C  1650°C 	1530°C  1650°C 
	SG3Y	1530°C  1650°C 	1530°C  1650°C 	1530°C  1650°C 	1530°C  1650°C 
	IBU3Y	1530°C  1650°C 	1530°C  1650°C 	1530°C  1650°C 	1530°C  1650°C 
MgO	SG10Mg	1530°C  1650°C 	1530°C  1650°C 	1530°C  1650°C 	
	IBU10Mg	1530°C  1650°C 		1530°C  1650°C 	

Abb. 5.2-16: Benetzungstests mit den unterschiedlichen Schmelzen auf den bei 1530°C für 2 h gesinterten Substraten (oben) und den vergrößerten Substraten (1650°C/4 h) unten.

Die jeweiligen oberen Bilder zeigen die feineren, bei 1530°C gesinterten und die unteren Bilder die gröberen, bei 1650°C gesinterten Substratscheiben im Kontakt zur jeweiligen



Schmelze. Insbesondere bei den IBU3Y, SG3Y und IBU10Mg und SG10Mg-Proben sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Die Schmelze liegt bei den gröberen Materialien nach 1600°C noch zu einem gewissen Teil als aufliegender Schmelztropfen/-film vor, während bei den feinkörnigeren Proben die Schmelze vollständig infiltriert ist und im Falle von MSZ sogar zu starken Materialzerstörungen geführt hat. Diese Korngrößenabhängigkeit wird im Folgenden genauer analysiert.

Die in Abb. 5.2-14 (links) verglichenen YSZ-Substrate (GTS, T8Y und SG3Y bzw. IBU3Y) zeigen zusätzlich zum  $Y_2O_3$ -Gehalt auch in dieser Reihenfolge abnehmende mittlere Korngrößen. Weshalb die Unterschiede im Benetzungswinkel  $\theta$  nicht nur auf den Stabilisatorgehalt, sondern auch auf die Korngrenzphasenkonzentration zurückgeführt werden können. In Abb. 5.2-14 (rechts) sind für die Zusammensetzungen SG3Y und IBU3Y (SG3Y und SG3Y<sub>1650°C</sub> bzw. IBU3Y und IBU3Y<sub>1650°C</sub>) die Korngrößen, unabhängig vom Stabilisatorgehalt, gegen die gemessenen Benetzungswinkel  $\theta$  aufgetragen. Wie in dieser Darstellung zu sehen ist, hat die Korngröße bzw. der Korngrößeneffekt im Kontakt zur CAS-Schmelze eine eindeutige Auswirkung auf das Benetzungsverhalten, wohingegen dies im Kontakt zur NAS-Schmelze nicht gegeben ist. Somit beeinflusst der Stabilisatorgehalt aber auch die Korngröße bzw. die Korngrenzphasenkonzentration die Oberflächenenergie der Substrate.

Im Kontakt zur erdalkalihaltigen CAS-Schmelze hat die Vergrößerung der Materialien zu einer deutlichen Änderung des Benetzungsverhaltens bzw. der Schmelzinfiltration geführt. Die Materialien SG3Y und IBU3Y, die eine mittlere Korngröße von  $<1\ \mu\text{m}$  aufweisen, werden nach der Kornvergrößerung auf  $\sim 4$  bzw.  $5\ \mu\text{m}$  deutlich schlechter benetzt (vgl. Abb. 5.2-14 (Mitte rechts) „rot-gestrichelter Pfad“). Es kommt nur zu einer geringfügigen Infiltration, vergleichbar den GTS- und T8Y-Materialien. Beides ist auf die Reduktion der Korngrenzphasenkontaktpunkte und somit auf eine Senkung der Oberflächenenergie bzw. Erhöhung der Grenzflächenenergie  $\gamma_{\text{SL}}$  zurückzuführen. Im Kontakt zur reaktiven, erdalkalihaltigen CAS-Schmelze überwiegt folglich der Einfluss der Korngrenzphasenkonzentration auf die Grenzflächenenergie  $\gamma_{\text{SL}}$  gegenüber dem Stabilisatorgehalt. Somit ist bei YSZ-Substraten im Kontakt zu reaktiven, erdalkalihaltigen Schmelzen nicht der Stabilisatorgehalt ausschlaggebend für ein schlechteres Benetzungsverhalten, sondern lediglich die Verringerung der Korngrenzphasenkonzentration, als Folge einer Korngrößenerhöhung.

Beim Kontakt der reaktionsträgen, höherviskosen, alkalihaltigen NAS-Schmelze mit den YSZ-Substraten unterschiedlicher Korngröße (vgl. Abb. 5.2-14 (rechts) „grün-gestrichelter Pfad“) verhält es sich anders. Das Benetzungsverhalten der IBU3Y-Probe (mittleren Korngröße  $<1\ \mu\text{m}$ ) ist identisch zu dem der IBU3Y<sub>1650°C</sub>-Probe (mittlerer Korndurchmesser  $\sim 4\ \mu\text{m}$ ). Die Korngrößenerhöhung hat im Kontakt zur alkalihaltigen NAS-Schmelze keinen Einfluss auf das Benetzungsverhalten. Dies ist auf die verhältnismäßig hohe Viskosität und die schwache Reaktivität der NAS-Schmelze gegenüber der YSZ-Keramiken und deren Korngrenzphasen zurückzuführen. Eine äußerst schwache Reaktivität der NAS-Schmelze gegenüber der YSZ-Materialien konnte in den Sättigungsexperimenten (Kapitel 6.2) und den Tiegelversuchen (Kapitel 6.4) bestätigt werden. Die schwache Reaktivität, in Kombination mit der hohen Viskosität, lässt die NAS-Schmelze gegenüber den YSZ-Materialien quasi inert erscheinen.

Die resultierenden, gut ablesbaren, hohen Benetzungswinkel  $\theta$  beruhen somit auf Unterschieden in den  $\sigma_s$ , die ausschließlich auf Unterschiede im Stabilisatorgehalt (Abb. 5.2-14 links) zurückzuführen sind.

Anhand des infiltrationsanfälligen IBU3Y-Materials wird die Auswirkung der Materialvergrößerung gegenüber der übrigen silikatischen, alkalihaltigen bzw. erdalkalihaltigen Schmelzen im Folgenden aufgezeigt und die ersten Ergebnisse bestätigt. Im Kontakt zur alkalihaltigen NS-Schmelze kommt es zu keinem messbaren Einfluss (Abb. 5.2-17 links). Sowohl bei 1400°C als auch unter Gleichgewichtsbedingungen bei 1600°C zeigt eine Materialvergrößerung des IBU3Y-Materials keinen Einfluss auf das Benetzungsverhalten gegenüber den alkalihaltigen, Silizium-reichen Schmelzen. Anders reagieren die erdalkalihaltigen, eher basischeren Schmelzen auf die Materialvergrößerung (Abb. 5.2-17 rechts). Wie bereits zuvor anhand der CAS-Schmelze dargestellt, hat die Materialvergrößerung auch bei den beiden CMAS-Schmelzen und der syn.S.-Zusammensetzung einen großen Einfluss. Im Kontakt zur reaktiven, niedrigviskosen CMAS-Schmelze konnte die Materialvergrößerung, der untersuchten IBU3Y-Probe, die Infiltration deutlich verringern. Der Prozess der Korngrenzöffnung ist dabei stark an die Schmelzreaktivität gebunden (vgl. SHAW et al.<sup>[45]</sup>). Dies hat zur Folge, dass die makroskopischen Korrosionserscheinungen und die gemessenen Benetzungswinkel vergleichbar mit denen der höher-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisierten GTS- und T8Y-Materialien sind. Somit zeigt sich auch hier, dass das Benetzungsverhalten von reaktiven, erdalkalihaltigen Silikatschmelzen auf YSZ-Materialien in erster Linie von der Korngrenzphasenkonzentration und weniger vom tatsächlichen Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt abhängig ist.

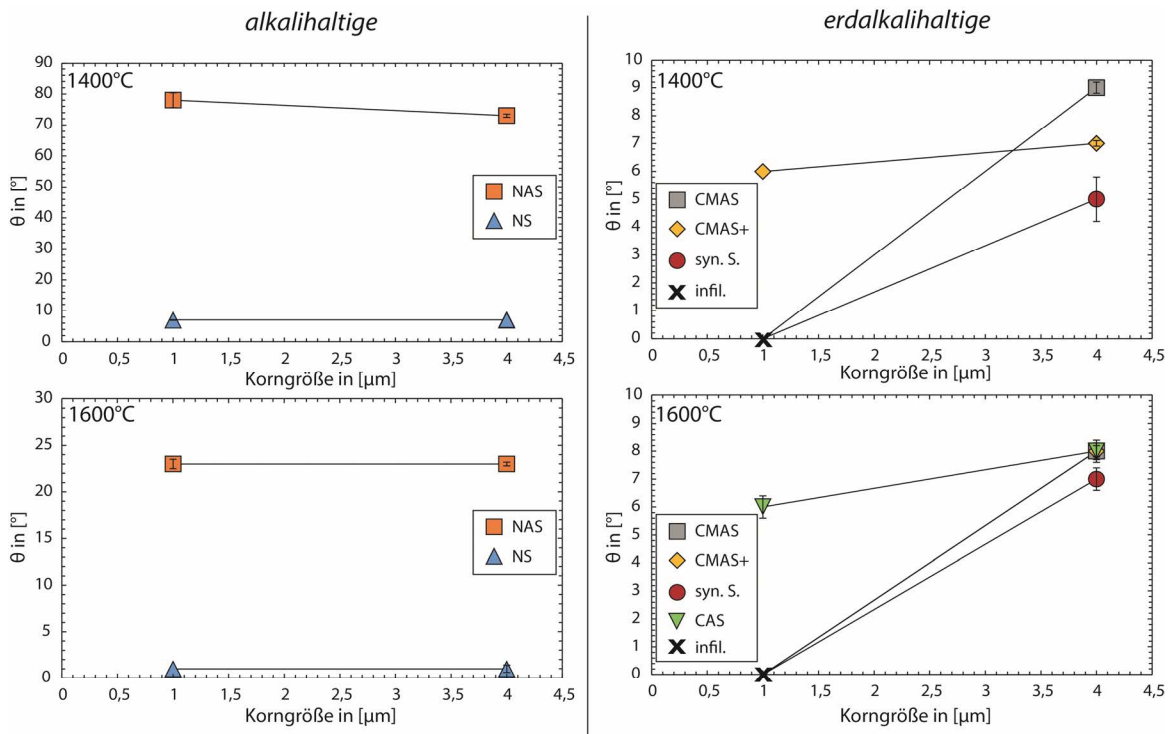


Abb. 5.2-17: Einfluss der Materialvergrößerung auf das Benetzungsverhalten der IBU3Y-Probe im Kontakt zu den synthetischen alkalihaltigen Schmelzen (links) und den erdalkalihaltigen Schmelzen (rechts).

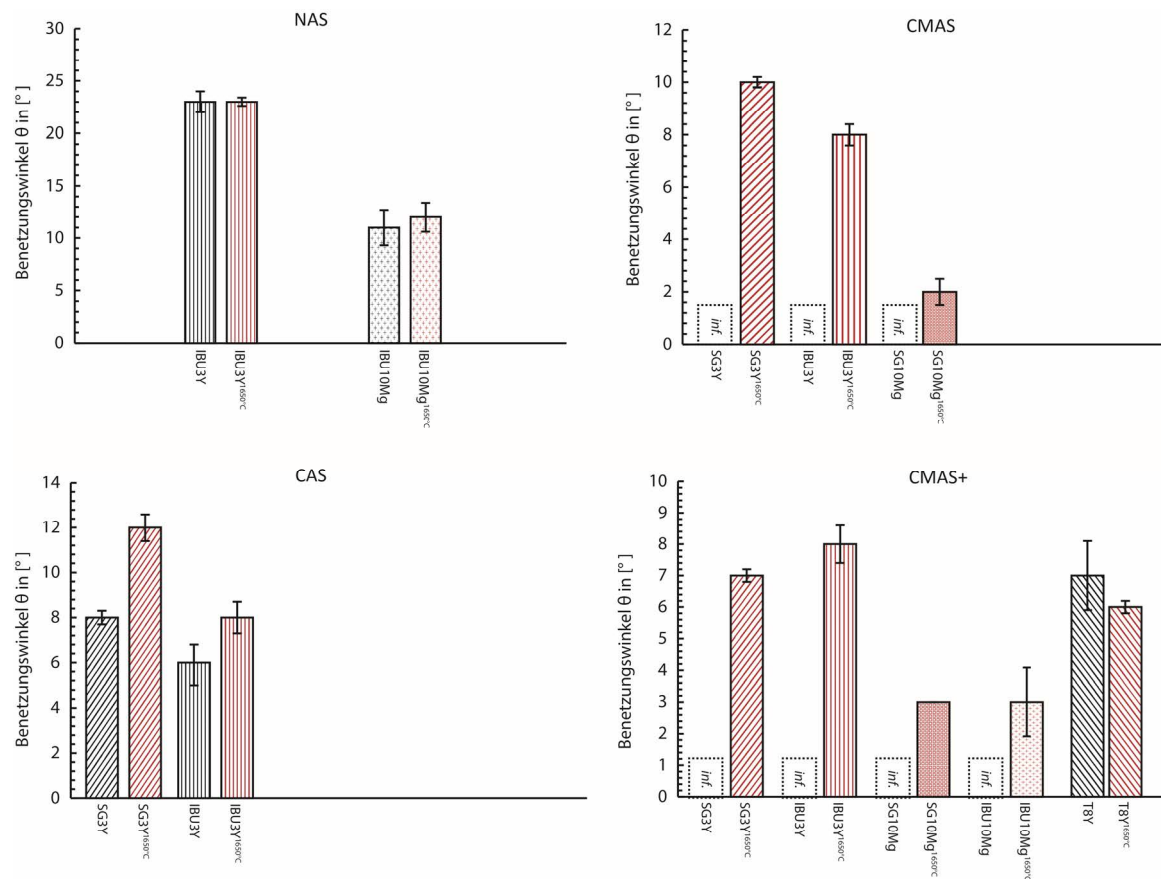


Abb. 5.2-18: Änderung des Benetzungsverhaltens mit der Korngrößen bzw. der Korngrenzphasenkonzentration. Substrate mit normale Korngrößen (schwarz) und die entsprechenden Substrate mit erhöhten Korngrößen (rot).

Die Ergebnisse der übrigen YSZ-Substrate und auch die Ergebnisse der MSZ-Substrate sind in Abb. 5.2-18 zusammengefasst.

Das SG3Y-Substrat zeigt im Kontakt zur CAS-Schmelze das gleiche Verhalten, wie das zuvor beschriebene IBU3Y-Material. Nach der Materialvergrößerung ist es innerhalb der Versuchsdauer von 75 min zu keiner offensichtlichen Infiltration bzw. Reaktion gekommen. Die Benetzungswinkel liegen im gleichen Bereich wie bei den höher  $Y_2O_3$ -dotierten Materialien (GTS und T8Y). Das Benetzungsverhalten des grobkörnigeren GTS- und T8Y-Materials wurde in dieser Hinsicht nur an ausgewählten Schmelzen (syn.S. bzw. CMAS+) analysiert. Die Materialvergrößerung des GTS-Materials konnte eine vorzeitige Infiltration vor Erreichen der  $1600^{\circ}C$  auf 4 min nach Erreichen der  $1600^{\circ}C$  hinauszögern. Am Benetzungsverhalten hat sich allerdings durch die Kornvergrößerung nichts geändert. Das vergrößerte T8Y-Material ( $\sim 10 \mu m$ ) zeigt im Kontakt zur CMAS+-Schmelze ebenfalls ein sehr ähnliches Verhalten, wie das feinkörnigere T8Y-Material ( $\sim 5 \mu m$ ). Hier verschlechtert sich das Benetzungsverhalten sogar geringfügig (Abb. 5.2-18). Somit hat der Effekt der Materialvergrößerung lediglich bis zu einem gewissen Grad einen Einfluss auf das Benetzungsverhalten. Möglicherweise existiert eine kritische Korngröße/Korngrenzphasenkonzentration, ab der es zu keiner Verbesserung des Benetzungsverhaltens mehr kommt.

Die MgO-stabilisierten Substrate SG10Mg und IBU10Mg wurden ebenfalls auf den Effekt der Materialvergrößerung untersucht. Im Ausgangszustand (nach 1530°C Brand) sind diese Materialien noch deutlich anfälliger für Schmelzinfiltration und Reaktion, als die  $Y_2O_3$ -stabilisierten Materialien. Dies belegen bereits die makroskopisch betrachteten Proben nach den Benetzungsversuchen (Abb. 5.2-16). Bis auf die NAS-Schmelze sind alle Schmelzen, bereits deutlich vor 1600°C, vollständig infiltriert und haben mit der Keramik reagiert. Von der NAS-Schmelze bleibt ein kleiner Schmelzrest zurück. Nach der Materialvergrößerung bei 1650°C kommt es nur zu einer leichten Verbesserung (vgl. Abb. 5.2-16). Teilweise verbleiben hauchdünne, glasige Filme auf der Oberfläche, aber auch hier ist immer die komplette Scheibenoberfläche benetzt und der Benetzungswinkel tendiert gegen 0°. Somit wurde die Infiltration der Schmelzen ins Substrat minimal eingeschränkt, was auch hier auf eine Verminderung der Korrosionsanfälligkeit durch Erhöhung der Korngröße bzw. die Reduzierung der Korngrenzphasenkontaktpunkte zurückzuführen ist. Da die gemessenen Benetzungswinkelunterschiede zu den  $Y_2O_3$ -stabilisierten Materialien sehr deutlich sind, ist von einer sehr hohen Reaktivität von allen untersuchten, silikatischen Schmelzen gegenüber der MSZ-Materialien auszugehen. Im Unterschied zum  $Y_2O_3$  ist das MgO in allen Schmelzen bis hin zu sehr hohen Werten löslich bzw. geht es mit der  $SiO_2$ - und der  $Al_2O_3$ -Komponente Verbindungen ein (siehe Kapitel 6.4.3.4), was für die erhöhte Reaktivität sorgt.

Auch die Tests mit den übrigen YSZ-Substraten haben die erste Einschätzung somit bestätigt. Eine Erhöhung der Korngröße ( $\cong$  Reduzierung der Korngrenzphase) hat im Kontakt zu basischen, siliziumarmen Schmelzen sehr wahrscheinlich einen weitaus größeren Effekt auf die Erhöhung der Grenzflächenenergie  $\gamma_{SL}$  zwischen YSZ-Substrat und Schmelze, als eine Erhöhung des  $Y_2O_3$ -Gehaltes. Wie groß der letztere tatsächlich ist, konnte anhand der zur Verfügung stehenden Materialien nicht analysiert werden. Hierzu wären Versuchsreihen mit mehreren Materialien mit identischem Korngefüge und unterschiedlichen  $Y_2O_3$ -Gehalten notwendig. Als Konsequenz aus den Benetzungsexperimenten mit erdalkalihaltigen, reaktiven Schmelzen ergibt sich somit eine Abhängigkeit der Schmelzinfiltration von der Korngröße bzw. von der Korngrenzphasenkonzentration. Bestätigt werden diese Einschätzungen durch in der Literatur veröffentlichte Studien, bei denen im Kontakt zu basischen, niedrigviskosen Schmelzen bevorzugt eine Korngrenzphasenkorrosion und eine damit verbundene erhöhte Infiltration beobachtet wurde<sup>[36, 41, 303]</sup>. Auch die eigenen Korrosionsstudien (siehe Kapitel 6.4) zeigen eine erhöhte Infiltration der erdalkalihaltigen Schmelzen. Eine detailliertere Diskussion zum Thema Infiltration und Viskosität in Abhängigkeit zur Korngröße findet sich in Kapitel 6.4.3.7.

Im Gegensatz dazu ist bei YSZ-Substrat im Kontakt zu sauren, alkalihaltigen und erdalkali-freien Schmelzen der  $Y_2O_3$ -Gehalt ausschlaggebend für eine Erhöhung der Grenzflächenenergie  $\gamma_{SL}$ . Bedingt durch deren meist hohe Viskosität und das Fehlen der mit  $ZrO_2$  hochreaktiven Erdalkalien ist die Reaktivität dieser Schmelzen sehr niedrig, was meist in hohen Benetzungswinkeln und geringer Infiltration resultiert.

Bei den MSZ-Substraten hat die Kornvergrößerung zwar in einigen Fällen die komplette Infiltration verhindern und auch die daraus folgenden zerstörerischen Materialquellungen un-

terbinden können, eine entscheidende Verbesserung des Benetzungsverhaltens konnte allerdings dadurch nicht erzielt werden. Hierfür ist die Reaktivität von silikatischen Schmelzen, ob alkalischen oder erdalkalisch, gegenüber der MSZ-Substrate, bedingt durch die sehr große Affinität des  $\text{SiO}_2$  gegenüber der MgO-Komponente im MSZ-Material, zu hoch.

### 5.2.6.3 Einfluss der Kornorientierung

Auch die Kornorientierung bzw. die kristallographische Orientierung des Gitters auf der zu benetzenden Oberfläche hat einen Einfluss auf das Benetzungsverhalten und somit auf die Materialkorrosion. VITOS et al.<sup>[304]</sup> haben dies für verschiedene Kristallstrukturen anhand von reinen Metallen nachgewiesen. Dabei wurde u.a. die kubisch-flächenzentrierte Struktur (fcc), wie sie auch in den YSZ-SC-Materialien vorliegt, untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass die Metalle mit fcc-Struktur unterschiedliche Oberflächenenergien je nach Orientierung aufweisen. Dabei spielt die Atomdichte in der jeweiligen Oberfläche eine große Rolle. Aber auch die Elektronenschalenkonfiguration bzw. die Valenz des jeweiligen Metalls haben z.T. einen großen Einfluss auf die errechneten, orientierungsabhängigen Oberflächenenergien, weshalb eine verallgemeinernde Aussage hier nicht zulässig ist. Nach VITOS et al.<sup>[304]</sup> ist die Oberflächenenergie pro Atom in [eV] für die fcc-Struktur, unabhängig von der Elektronenschalenkonfiguration, in der (110)-Ebene am größten und in der (111)-Ebene am kleinsten. Die Atome auf der jeweiligen Oberfläche stellen mögliche Verbindungspunkte zu der angrenzenden Phase dar und je mehr Atome pro Fläche vorhanden sind, desto höher ist die Oberflächenenergie der Fläche. Die (110)-Ebene hat in der einfachen fcc-Struktur mit 2 Atomen pro Elementarzelle zwar die geringste Atomdichte, Durch die höchste Oberflächenenergie pro Atom, in Abhängigkeit von den Zellparametern und der Elektronenschalenkonfiguration kann sie aber dennoch die höchste Oberflächenenergie pro Fläche aufweisen. Somit hängt die Reihenfolge Oberflächenenergie der jeweiligen Orientierung maßgeblich an der Atomdichte, kann aber auch in Fällen gleicher Atomanzahl je Ebene durch die Valenz und die Zellparameter bzw. die Atomgröße beeinflusst werden (siehe VITOS et al.<sup>[304]</sup>).

In der Fluoritstruktur (fcc), in der das c-ZrO<sub>2</sub> kristallisiert, treten zusätzlich interstitielle Atome in Form der O-Atome auf. Im c-ZrO<sub>2</sub>-Gitter mit einer Gitterkonstante  $a$  von  $\sim 0,514$  nm und den Ionenradii von  $\text{Zr}^{4+\text{VIII}}$  ( $0.84 \text{ \AA}$ ) und  $\text{O}^{2-\text{IV}}$  ( $1.38 \text{ \AA}$ )<sup>[142]</sup> hat die (110)-Ebene, bedingt durch die interstitiellen O-Atome, die höchste Atomdichte pro Fläche und die höchste Flächenpackungsdichte, gefolgt von der (111)- und der (100)-Ebene (siehe Abb. 5.2-19). Somit stellt die (110)-Schnittlage die größte Anzahl an potentiellen bindungsbildenden Atomen und folglich die höchste Oberflächenenergie, gefolgt von der (111)- und der (100)-Schnittlage und gewährleistet dadurch auch die beste Benetzbarkeit durch die aufliegenden Schmelzen. Ein gewisser Unsicherheitsfaktor verbirgt sich allerdings darin, dass die orientierungsabhängige Oberflächenenergie pro Atom für Sauerstoff und Zirconium in der fcc-Struktur nicht genauer bekannt sind. Im Sinne von Gl.5.1-5 gilt unter der vereinfachenden Annahme  $\gamma_{\text{SL}}$  bleibt konstant, dass der Spreitdruck einer Flüssigphase steigt, wenn die Differenz zwischen der Oberflächenenergie  $\sigma_{\text{S}}$  der zu benetzenden Festphase und der Oberflächenspannung  $\sigma_{\text{L,Bulk}}$  der benetzenden Flüssigphase steigt. Somit ist im (fcc) c-ZrO<sub>2</sub> der postulierte Benetzungswinkel für die (110)-Ebene maximal und für die (100)-Ebene minimal.

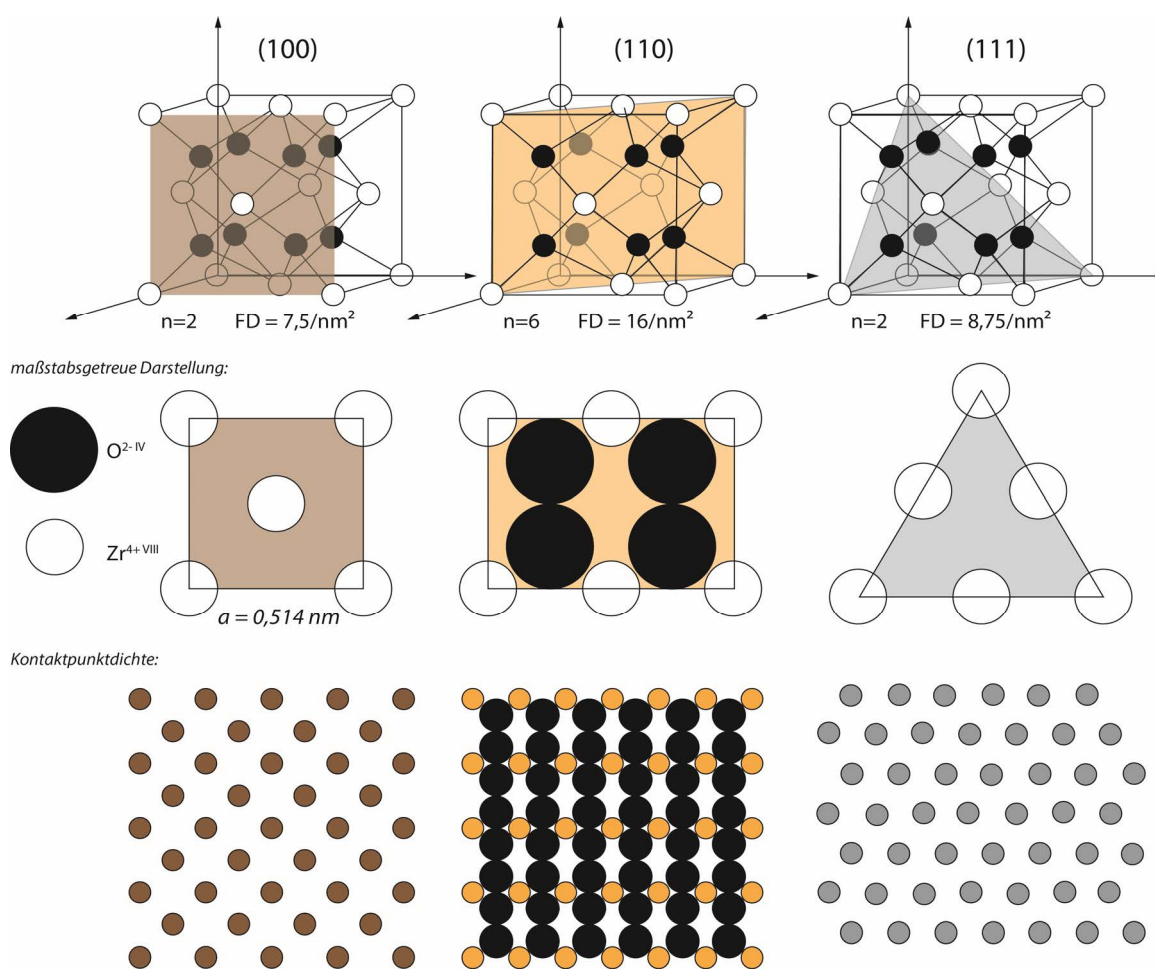


Abb. 5.2-19: Für die Benetzungsexperimente verwendeten SC-Schnittlagen (100), (110) und (111) im kubisch-flächenzentrierten Kristallsystem mit der Atomanzahl  $n$  je Ebene und der Atom-Flächendichte  $FD$  für die jeweilige Schnittlage.

Die folgenden Experimente wurden anhand von Einkristallplättchen durchgeführt. Dabei kamen Plättchen aus unterschiedlich orientierte Schnittlagen eines kubischen 13 mol%  $Y_2O_3$ -stabilisierten Einkristalls zum Einsatz.

Für die Benetzungsversuche wurde die CAS-Schmelze gewählt, da sich bei den vorangegangenen Benetzungsversuchen gezeigt hat, dass eine gute Reaktivität gegenüber  $ZrO_2$  gegeben ist, die Benetzungswinkel dabei aber nicht zu klein werden, sodass geringfügige Unterschiede im Benetzungsverhalten gut analysiert werden können.

Abb. 5.2-20 zeigt das Benetzungsverhalten der unterschiedlichen Schnittlagen gegenüber der CAS-Schmelze. Die Unterschiede im Verlauf der  $\theta/T$ -Kurven von der  $SC_{(100)}$ - zur  $SC_{(110)}$ - bzw.  $SC_{(111)}$ -Probe im Temperaturbereich von ca. 1520-1550°C sind nicht auf Unterschiede im Benetzungsverhalten zurückzuführen. Es handelt sich hierbei um Messartefakte. Die schmelzcharakteristischen Punkte A, B, C und D belegen, dass es sich um keine vorzeitige Schmelzbildung handeln kann. Diese liegen für alle drei Proben (A=1550°C und D=1560°C) im gleichen Bereich (vgl. auch Tab. 5.2-1). Somit ist das vorzeitige Abknicken der Kurve nicht auf Unterschiede im Benetzungsverhalten zurückzuführen. Die Erklärung ist im Verkippen der Pulverpresstablette auf dem  $SC_{(100)}$ -Substrat zu suchen (siehe Abb. 5.2-20). Dadurch kommt es zu einer Fehlinterpretation der Kontaktwinkel, die im Temperaturbereich vor der ersten

Schmelzbildung eigentlich - vergleichbar der beiden anderen Proben -  $\pm 90^\circ$  betragen muss. Durch die asymmetrische Erweichung und die daraus resultierende Verkippung sinkt der Benetzungswinkel der einen Seite auf deutlich unter  $90^\circ$  und steigt dementsprechend auf der anderen Seite auf  $>90^\circ$  an. Dazu kommt der Störeinfluss von losen Pulverpartikeln, die sich beim Aufheizen von der Wand der Presstablette gelöst haben und sich im Bereich des zu messenden Kontaktwinkels befinden. Die Kombination aus den beiden Effekten erzeugt bei der  $SC_{(100)}$ -Probe bereits deutlich vor Erreichen des Schmelzpunktes eine scheinbare Senkung des Kontaktwinkels. Ab ca.  $1550^\circ\text{C}$ - $1560^\circ\text{C}$ , wenn die Pulvertablette vollständig aufgeschmolzen ist und somit auch die Kontaktwinkel sich angeglichen haben, spielt die vorherige Verkippung keine Rolle mehr und die Kontaktwinkelentwicklung gleicht sich wieder der auf dem (110)- bzw. (111)-Substrat an (siehe Abb. 5.2-20 oben).

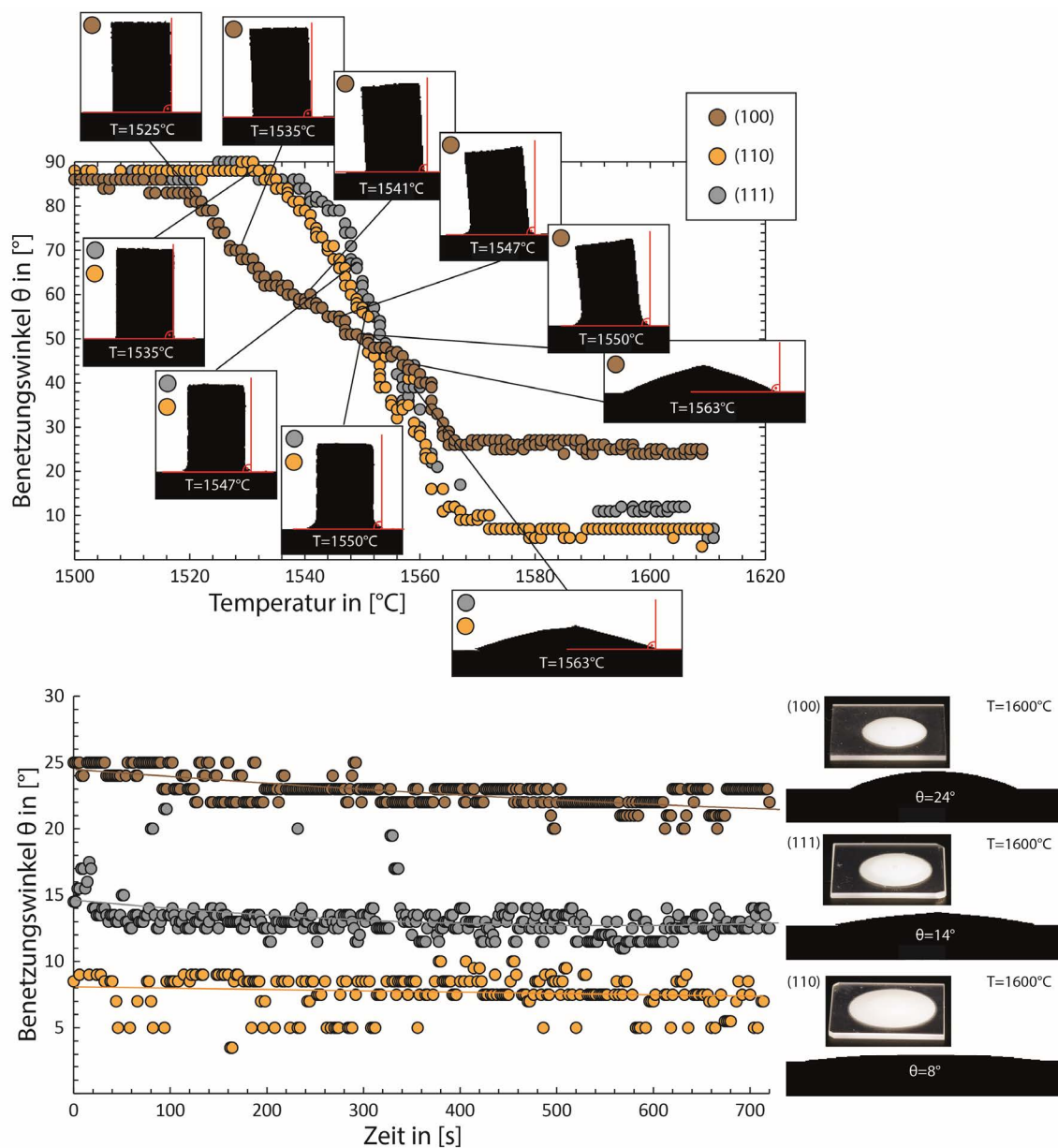


Abb. 5.2-20: Aufschmelzverhalten und Entwicklung des Benetzungsverhaltens der CAS-Schmelze auf den SC-Schnittlagen (100), (110) und (111) von  $1500^\circ\text{C}$  bis  $1600^\circ\text{C}$  (oben). Benetzungsverhalten der CAS-Schmelze bei  $1600^\circ\text{C}$  nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes auf unterschiedlich orientierten SC-Schnittlagen (unten).

Die Kontaktwinkelunterschiede nach dem vollständigen Aufschmelzen ab 1560°C sind auf tatsächliche Unterschiede in der Substrat-Schmelz Interaktion und somit auf orientierungsbedingte Unterschiede in der Oberflächenenergie  $\sigma_s$  bzw. der Grenzflächenenergie  $\gamma_{SL}$  zurückzuführen. Abb. 5.2-20 (unten) zeigt, dass es bei 1600°C deutliche Unterschiede im Benetzungsverhalten gibt. Während nach Erreichen der 1600°C die (100)-Schnittlage mit  $\sim 24^\circ$ , im Verhältnis zu den auf den polykristallinen Keramiken gemessenen  $\theta$  ( $\sim 8-10^\circ$ ), deutlich schlechter benetzt, zeigt die (110)-Schnittlage ähnlich niedrige Benetzungswinkel ( $\sim 8^\circ$ ) wie die polykristalline Keramik. Die (111)-Schnittlage liegt mit  $\sim 14^\circ$  wieder deutlich über dem polykristallinen Durchschnitt. Mit zunehmender Haltezeit bei 1600°C sinken diese Werte noch leicht auf etwa  $20^\circ$  (100),  $13^\circ$  (111) bzw.  $7^\circ$  (110). Dieser leichte Abfall deutet auf eine Ungleichgewichtssituation hin, die sich nach ca. 12 min bei 1600°C ausgeglichen hat und stabile Werte annimmt.

Da bei den Einkristallplättchen kein Korngrößen-/Korngrenzphaseneinfluss zu erwarten ist, die gleiche Schmelze verwendet wurde, eine identische chemische Grundzusammensetzung von ca. 13 mol%  $Y_2O_3$  gegeben ist, in der identischen Gasphase (Luft) gemessen wurde und es sich um hochglanzpolierte Plättchen, ohne jegliche Oberflächenrauigkeit handelt, sind die beobachteten Unterschiede ausschließlich auf Unterschiede in der Oberflächenenergie der unterschiedlichen Schnittlagen und dadurch auf Unterschiede in der Grenzflächenenergie  $\gamma_{SL}$  zwischen der Schmelzphase und der  $ZrO_2$ -Einkristalle zurückzuführen. Auf das Benetzungsverhalten der polykristallinen Substrate hat dies keinen Einfluss, da bei den polykristallinen Materialien keine Vorzugsorientierung der Domänen vorliegt und eine statistische Verteilung der einzelnen Schnittlagen angenommen werden kann.

Aus diesen Erkenntnissen ergeben sich neue Ansatzpunkte zur Verbesserung der Korrosionsresistenz im Anwendungsbereich von YSZ-Materialien. Mit Hilfe dieser Einkristallbenetzungsversuche konnte der Beweis erbracht werden, dass die Kristallorientierung des  $c$ - $ZrO_2$  einen Einfluss auf das Benetzungsverhalten und somit auch auf die Oberflächenenergie der Festphase hat. Dies biete einige interessante Ansatzpunkte zur Verbesserung von beispielsweise TBCs in Turbintriebwerken. Durch eine gezielte Steuerung des Kristallwachstums während der Abscheidung auf den Turbinenschaufeln über die Gasphase über physikalische (PVD) oder chemische Prozesse (CVD) können orientierte  $ZrO_2$ -Schichten aufgebracht werden, die das Minimum an Benetzbarkeit bieten und somit die Betriebszeiten der Triebwerke deutlich verlängern, was wiederum einen enormen finanziellen und ökonomischen Vorteil durch geringere Standzeiten der Maschinen und geringere Wartungskosten mit sich bringt.

### 5.2.6.4 Einfluss der Ofenatmosphäre

Die Ofenatmosphäre kann ebenfalls einen Einfluss auf das Benetzungsverhalten und somit auch auf die Korrosion eines Feuerfestmaterials durch eine Schmelze haben. Dabei sind generell zwei verschiedene Mechanismen zu unterscheiden. (1) Das Benetzungsverhalten wird direkt durch die Gasphase und deren Interaktion mit dem Substrat ( $\gamma_{sv}$ ) und der Schmelze ( $\gamma_{LV}$ ) beeinflusst. (2) Der Sauerstoffpartialdruck  $p_{O_2}$  hat indirekten Einfluss auf die Oberflächenspannung  $\sigma_{L,Bulk}$  der Schmelze.



- (1) Nach Gl.5.1-1 wird ersichtlich, dass sich die Atmosphäre direkt auf den Benetzungswinkel  $\theta$  in Form der Grenzflächenenergie  $\gamma_{LG}$  zwischen Flüssig- und Gasphase und der Grenzflächenenergie  $\gamma_{SG}$  zwischen Fest- und Gasphase auswirkt. Dabei kommt es im Kontaktbereich zu Wechselwirkungen zwischen den Molekülen der einzelnen Phasen und somit zu einer Beeinflussung der Grenzflächenenergien  $\gamma_{LG}$  zur Flüssigphase bzw. der Grenzflächenenergie  $\gamma_{SG}$  zur Festphase. Je nach Stärke der Wechselwirkungen können sich deutliche Unterschiede in den Benetzungsverhalten der einzelnen Schmelzphasen auf den verschiedenen Substraten ergeben. BACHILLER-BAEZA et al.<sup>[305]</sup> konnten anhand von  $ZrO_2$ -Materialien in  $CO_2$ -Atmosphäre zeigen, dass es zu unterschiedlich starken Anbindungen von  $CO_2$  und auch zu unterschiedlich starker und unterschiedlich gearteter Bildung von Karbonatspezies auf den Oberflächen der m- und t- $ZrO_2$ -Phase kommt. POKROVSKI et al.<sup>[306]</sup> konnten zeigen, dass m- $ZrO_2$  das bis zu 50-fache an  $CO_2$  und bis zu 5-fache an  $CO$  gegenüber t-/c- $ZrO_2$  adsorbieren kann. Somit ist die Grenzflächenenergie  $\gamma_{SG}$  der m- $ZrO_2$ -Phase um ein vielfaches geringer als die von t-/c- $ZrO_2$ , was theoretisch ein deutlich besseres Benetzungsverhalten/niedrigere  $\theta$ -Winkel zur Folge hat. Auf diese Weise wird in einer  $CO_2/CO$ -Atmosphäre das Benetzungsverhalten von m- $ZrO_2$  gegenüber t-/c- $ZrO_2$  stark beeinflusst.
- (2) Durch den  $p_{O_2}$  der Gasphase wird auch der Oxidationszustand von einzelnen Elementen beeinträchtigt. So kommt es aufgrund des niedrigen  $p_{O_2}$  zu einer partiellen Reduzierung des  $Fe^{3+}$  zu  $Fe^{2+}$ . Dies hat wiederum einen Einfluss auf die Oberflächenspannung der betroffenen eisenhaltigen Schmelzen (siehe Kapitel 5.1.2). Nach KUCUK et al.<sup>[298]</sup> und MILLS et al.<sup>[186]</sup> sorgt die Reduktion von  $Fe^{3+}$  zu  $Fe^{2+}$  für einen Anstieg der Oberflächenspannung  $\sigma_L$  und dadurch für eine tendenzielle Erhöhung des Kontaktwinkels.

Da die vorangegangenen Experimente bei oxidierenden Bedingungen in Luft-Atmosphäre durchgeführt wurden, die anwendungsrelevanten Atmosphäre in den Einsatzfeldern der untersuchten  $ZrO_2$ -Feuerfestmaterialien im Hochtemperaturbereich aber bei zumeist sehr stark reduzierenden Bedingungen (z.B. TBC in Turbintriebwerken oder in der metallschmelzenden Industrie) in  $CO/CO_2$  Atmosphäre liegen, wurden ebenfalls Versuche bei niedrigeren  $p_{O_2}$  durchgeführt. Da es bei der Durchführung von Experimenten mit  $CO$  sehr strenge und hohe Sicherheitsanforderungen gibt, die in den Laborräumen und am vorhandenen Erhitzungsmikroskop nicht gegeben sind, musste auf  $CO/CO_2$ -Gasgemische verzichtet und auf reines  $CO_2$ -Gas ausgewichen werden.

Dafür wurde der, in Abb. 5.2-2, dargestellte Versuchsaufbau leicht modifiziert. Zum Einsatz kam eine  $CO_2$ -Druckflasche mit 99,995 Vol% reinem  $CO_2$ -Gas (45 ppm  $N_2 + O_2$ , 5 ppm Feuchte, 5 ppm  $CO$  und 1 ppm Kohlenwasserstoffe = Herstellerangaben), dessen  $p_{O_2}$  in einer Blindmessung direkt aus der Flasche auf 0,0001 bis 0,0004 mbar bestimmt wurde. Für die Benetzungsversuche wurde das Gas über einen Druckminderer auf ca. 1,5 bar herunter reguliert und über gasdichte Polyamidleitungen (PA 11) an den Gasspülstützen der Ofenkammer angeschlossen. Dabei wurde ein stetiger Gasstrom von ca. 10 l/h eingestellt. Dieser Gasfluss war ausreichend um den kleinstmöglichen  $p_{O_2}$  zu halten, der durch den Versuchsaufbau (Undichtigkeiten in Ofenverschluss und Leitungsanschlüssen) vorgegeben wird, ohne die Probe dabei

entscheidend abzukühlen. An den Gasauslass (nach der Ofenkammer) wurde eine externe Lambdasondeneinheit angeschlossen, um den  $p_{O_2}$  über den gesamten Temperaturbereich messen zu können (Abb. 5.2-21).

Der  $p_{O_2}$  schwankt über den gesamten Temperaturbereich sehr stark. Zu Beginn liegt er bei teilweise über 0,4 mbar und sinkt dann sehr schnell auf ca. 0,04-0,07 mbar, welche bei ca. 700-800°C in allen Versuchen erreicht werden (Abb. 5.2-21). Eine mögliche Erklärung für die erhöhten Werte im niedrigen Temperaturbereich sind Undichtigkeiten im Bajonettverschluss zwischen Ofenrohr und Flansch, die mit steigender Temperatur und zunehmender Wärme- dehnung der Verschlusseinheit und des  $Al_2O_3$ -Ofenrohres geschlossen werden. Im hohen Temperaturbereich von 800-1600°C ist der  $p_{O_2}$  als konstant bis leicht steigend zu betrachten (siehe Abb. 5.2-21). Somit liegt unter Versuchsbedingungen ein um ca. 100 bis 700-fach erhöhter  $p_{O_2}$  im Vergleich zum Ausgangsgas vor, was bei 0,1-0,4 ppm Ausgangsgehalt einen Anstieg von ca. 40-70 ppm bedeutet.

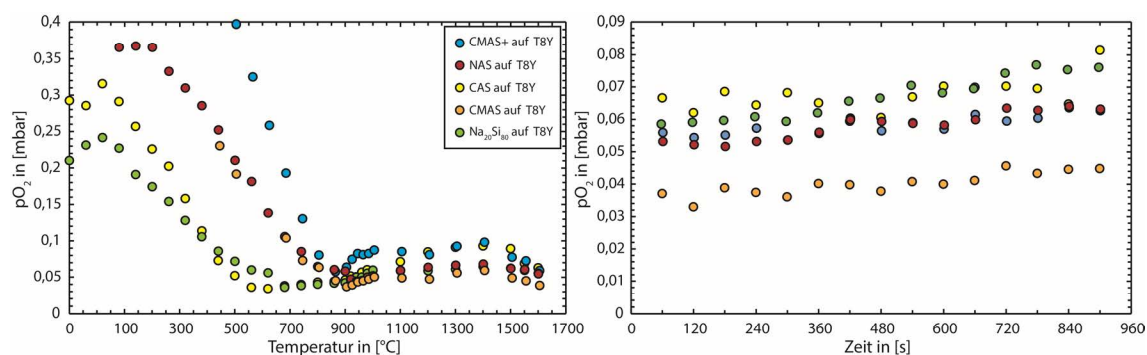


Abb. 5.2-21: Gemessener Sauerstoffpartialdruck  $p_{O_2}$  während des Benetzungsexperiments der verschiedenen Schmelzen auf dem T8Y-Substrat von 0-1600°C (links) und für 15 min bei 1600°C (rechts).

Um den Einfluss der Ofenatmosphäre auf die Benetzungswinkels gut ablesen zu können, ist es notwendig die Versuche im Kontakt zu einem schlecht infiltrierbaren, dichten, wenig reaktiven Substrat durchzuführen, auf dem die zu untersuchenden Schmelzen auch bei 1600°C noch messbar sind. Darum wurden die Benetzungsversuche in  $CO_2$ -Atmosphäre ausschließlich auf dem T8Y-Material durchgeführt.

Abb. 5.2-22 zeigt die ermittelten Benetzungswinkel  $\theta$  (siehe auch Tab. 5.2-2) aus den Versuchsreihen in Luft (schwarze Schraffur) und in  $CO_2$  (rote Schraffur). Es sind keine wesentlichen Unterschiede zwischen den beiden Versuchsreihen festzustellen. Im Rahmen der Messungenauigkeit liegen die Benetzungseigenschaften zwischen den verschiedenen Schmelzen und der T8Y-Keramik in Luft-Atmosphäre bei den gleichen Werten wie in  $CO_2$ -Atmosphäre.

Die Grenzflächenenergien  $\gamma_{SG}$  bzw.  $\gamma_{LG}$  haben sich somit nicht entscheidend geändert, um sich auf das Benetzungsverhalten auszuwirken, auch wenn es zu einer theoretischen Senkung der Grenzflächenenergie  $\gamma_{SG}$  durch eine verstärkte Reaktion des  $CO_2$  mit den  $ZrO_2$ -Substratoberflächen kommt. Der in der Literatur<sup>[305, 306]</sup> beschriebene Effekt der  $CO_2$ -Sorptions hat im Kontakt zum t-/c- $ZrO_2$  Material im Vergleich zu normaler Luft-Atmosphäre bei den durchgeführten Experimenten keinen messbaren Einfluss.

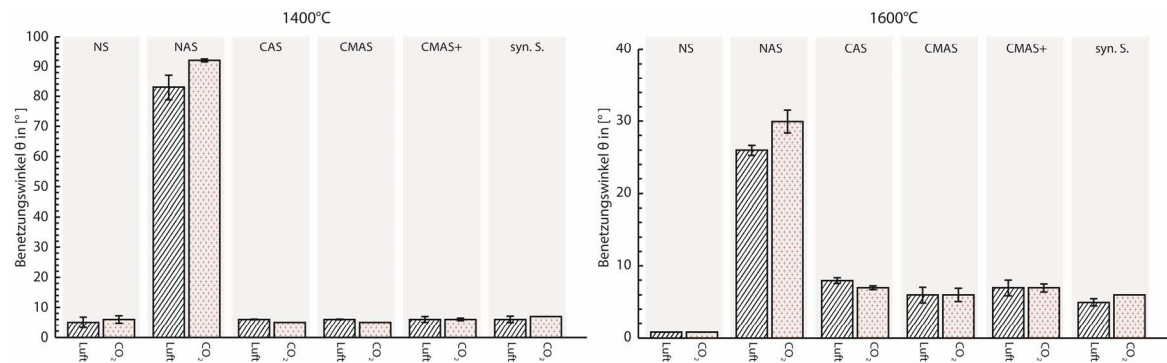


Abb. 5.2-22: Vergleich der Benetzungswinkel der synthetisierten Schmelzen auf dem T8Y-Material in Luft und CO<sub>2</sub> bei 1400°C (links) und 1600°C (rechts).

Möglicherweise wird dieser aber erst sichtbar, wenn die Versuche mit einem sehr viel stärker adsorbierenden m-ZrO<sub>2</sub> Substrat durchgeführt werden. Der in der Literatur berichtete Einfluss der CO<sub>2</sub>-Atmosphäre auf die Oberflächenenergie der m-ZrO<sub>2</sub>-Phase konnte allerdings aus Mangel an geeignetem, rein monoklinen Probenmaterial nicht näher untersucht werden.

Während der Versuche in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre ist es in den eisenhaltigen Proben zu einer leichten farblichen Änderung gekommen. Die eisenhaltigen Schmelzen CMAS+ und syn.S. zeigen nach Versuchsende eine leichte Grünfärbung (vgl. Abb. 5.2-23). Das thermodynamische Gleichgewicht der Reaktion (Gl.5.2-1) liegt bei 1 bar Umgebungsdruck bei ca. 1530°C.

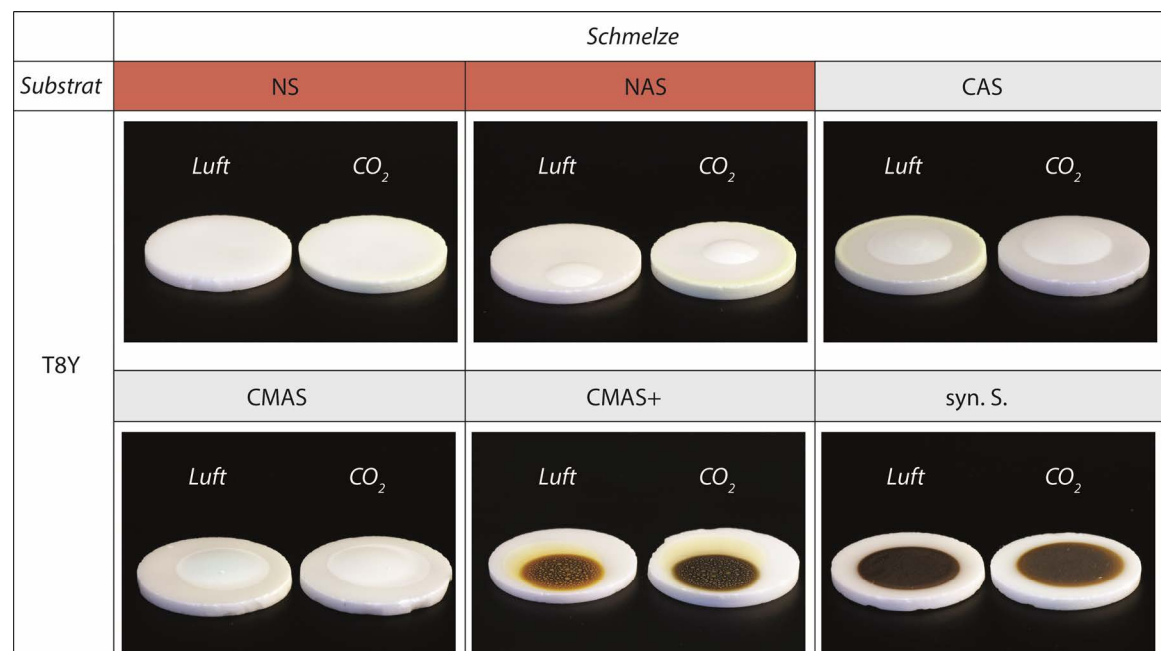
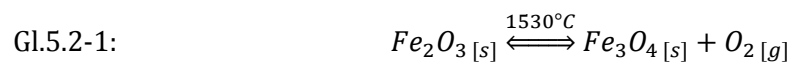


Abb. 5.2-23: Vergleich der in Luft und CO<sub>2</sub> aufgeschmolzenen Schmelzen auf dem T8Y-ZrO<sub>2</sub>-Substrat. Bei den eisenhaltigen Proben ist eine leichte farbliche Änderung zu erkennen, die vermutlich auf die Fe<sup>3+</sup> → Fe<sup>2+</sup> Reduktion zurückzuführen ist.

In Abhängigkeit vom  $p_{O_2}$  verschiebt sich dieses Gleichgewicht. In synthetischer Luft (0,8 bar  $N_2$  mit 0,2 bar  $O_2$ ) liegt es bei ca. 1378°C und in reiner  $CO_2$ -Atmosphäre bei ca. 1065°C. Gemessen wurden während der Versuche ein  $p_{O_2}$  von ca. 0,04 mbar, was eine Gleichgewichtstemperatur von ca. 1102°C zur Folge hat. Somit startet bei den  $CO_2$ -Experimenten bereits ab ca. 1102°C die Reduktion des  $Fe_2O_3$ -Anteils ( $Fe^{3+}$ ) zu  $Fe_3O_4$  ( $Fe^{2+}$ ). Bis Versuchsende steht somit deutlich mehr Zeit für den Ablauf der Reaktion (Gl.5.2-1) zur Verfügung, als bei den Versuchen in Luft und es kann mehr  $Fe_2O_3$  in  $Fe_3O_4$  umgesetzt werden. Die dargestellten Gleichgewichtstemperaturen wurden anhand von thermodynamischen Berechnungen mittels FactSage® 7.0 ermittelt. Unter der Annahme, dass zu Beginn des Experiments sämtliches Fe als  $Fe^{3+}$  vorlag, wird bei der Reaktion nach Gl.5.2-1 ~33,5 % des Gesamt-Fe zu  $Fe^{2+}$  reduziert.

Die partielle Reduktion des  $Fe^{3+}$  und die damit verbundene theoretische Erhöhung der Oberflächenspannung  $\sigma_{L,Bulk}$  der eisenhaltigen Schmelzen (siehe Kapitel 5.1.2) zeigt kaum einen messbaren Einfluss auf das Benetzungsverhalten. Lediglich die eisenreichste Schmelze (syn.S.:  $Fe_2O_3 \sim 17,5$  wt%) zeigt einen tendenziellen Anstieg in  $\theta$  gegenüber den Messungen in Luft. Möglicherweise ist dies auf die Erhöhung der Oberflächenspannung durch die Bildung von  $Fe^{2+}$  zurückzuführen.

Da es insbesondere bei den hochkorrosiven erdalkali- und teilweise eisenhaltigen Schmelzen in der  $CO_2$ -Atmosphäre zu keiner Änderung des Benetzungsverhaltens gekommen ist, kann abschließend festgehalten werden, dass eine reine  $CO_2$ -Atmosphäre im Kontakt zu t-/c- $ZrO_2$  keinen merklichen Einfluss auf das Benetzungsverhalten gegenüber reiner Luft hat. Es sind somit keine Unterschiede im Korrosionsverhalten zu erwarten. Dies bestätigt sich durch die makroskopisch erkennbaren Korrosionserscheinungen der Probenscheiben nach den Versuchen. Diese zeigen keine Unterschiede im Vergleich zu den in Luft-Atmosphäre analysierten Proben (Abb. 5.2-23).

Eine stark reduzierende Atmosphäre, um das gesamte  $Fe^{3+}$  nach  $Fe^{2+}$  zu reduzieren und damit den Einfluss auf die Oberflächenspannung  $\sigma_{L,Bulk}$  zu maximieren, konnte auf diese Weise nicht eingestellt werden. Für spätere Versuchsreihen ist es daher ratsam direkt mit CO-Gas zu arbeiten, oder ein Sauerstoffgetter (z.B. Wolframblech) in der Ofenkammer zu platzieren, um stark reduzierende Bedingungen zu gewährleisten. Wolfram hat gegenüber Graphit den entscheidenden Vorteil, dass es erst bei höheren Temperaturen in größerem Maße mit Sauerstoff reagiert und somit nicht bereits beim Aufheizen vollständig oxidiert.

### 5.2.7 Zusammenfassung

Die vorliegenden Ergebnisse der im Rahmen dieser Studie durchgeführten Benetzungsexperimente von silikatischen Schmelzen auf unterschiedliche stabilisierten  $ZrO_2$ -Substraten haben gezeigt, dass das Benetzungsverhalten und die daraus resultierenden Korrosionseigenschaften der  $ZrO_2$ -Materialien von mehreren Faktoren abhängig sind.

Beim Vergleich der unterschiedlichen Stabilisatorotypen (MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ergab sich, dass die benetzte Fläche (Spreitung) aller untersuchten Schmelzen auf den MgO-stabilisierten Materialien deutlich größer ist, als auf den Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisierten Substraten, was auf die höheren Oberflächenenergien  $\sigma_S$  der MSZ bzw. niedrigere Grenzflächenenergien  $\gamma_{SL}$  und damit erhöhte Reaktivitäten mit den silikatischen Schmelzen zurückzuführen ist. Konsequenterweise halten die mit Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisierten Substrate einer Infiltration durch die verschiedensten Schmelzen deutlich länger stand als die mit MgO-stabilisierten Materialien. Dies lässt den Schluss zu, dass die Reaktivität silikatischer Schmelzen gegenüber MSZ- deutlich höher ist als bei YSZ-Substraten.

Des Weiteren wurden die Einflüsse von Stabilisatorgehalt und Korngrößeneinfluss auf das Benetzungsverhalten untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass sich eine Änderung des Stabilisatorgehalts nicht zwangsläufig auf das Benetzungsverhalten der YSZ-Materialien gegenüber silikatischer Schmelzen auswirkt. Meist spielt die Korngröße bzw. die Korngrenzphasenkonzentration eine weitaus wichtigere Rolle. Erst bei höherviskosen, schlecht infiltrierenden, weniger reaktiven, erdalkalifreien Schmelzen macht sich auch eine Erhöhung des Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalts positiv bemerkbar. Sobald der verwendete Stabilisator allerdings sehr gute Löslichkeit in den Schmelzen zeigt, wie es bei MgO in jeder der untersuchten Schmelze der Fall ist, zeigen auch hochviskose Schmelzen, wie die NAS-Schmelze, ein sehr gutes Benetzungsverhalten und folglich eine hohe Korrosivität. Eine Materialvergrößerung, bei gleichem Stabilisatorgehalt, hat dagegen generell zu deutlich infiltrationsresistenteren ZrO<sub>2</sub>-Keramiken (sowohl MgO- als auch Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisiert) und teilweise auch zu messbaren Unterschieden im Benetzungsverhalten geführt. So konnten gerade bei den sehr fein gekörnten Keramiken SG3Y und IBU3Y Erhöhungen im Benetzungswinkel und folglich deutliche Verbesserungen in der Infiltrations- bzw. Korrosionsresistenz erzielt werden, was auf eine Senkung der Korngrenzphasenkontaktpunkte zum aufliegenden Schmelztropfen und eine dadurch verbundene Erhöhung der Grenzflächenenergie zwischen Flüssig- und Festphase zurückzuführen ist.

Als dritter substratseitiger Faktor wurde der Einfluss der ZrO<sub>2</sub>-Kristallorientierung auf das Benetzungsverhalten gegenüber der angreifenden Schmelze untersucht. Es konnte anhand von kubischen SC-Schnittlagen gezeigt werden, dass es einen deutlich messbaren Unterschied in dem Benetzungsverhalten der unterschiedlichen Schnittlagen gegenüber der angreifenden Schmelze gibt. So ergibt sich für (100) ein bis zu 3-fach höherer  $\theta$  gegenüber (110) und folglich eine starke, orientierungsabhängige Korrosionsanfälligkeit.

Als weiterer Faktor wurde der Einfluss der Atmosphäre/Gasphase auf das Benetzungsverhalten der unterschiedlichen silikatischen Schmelzen gegenüber der ZrO<sub>2</sub>-Substrate untersucht. Die Versuche haben gezeigt, dass es zwischen einer reinen CO<sub>2</sub>- und einer Luft-Atmosphäre keinen Unterschied im Benetzungsverhalten der einzelnen Schmelzen gegenüber der ZrO<sub>2</sub>-Materialien gibt. Die Oberflächenspannung der Flüssigphase aber auch die Grenzflächenenergie  $\gamma_{SG}$  wird folglich nicht entscheidend beeinträchtigt, sodass messbare Unterschiede in  $\theta$  ausbleiben.



## 6 Korrosionsexperimente

Eines der Hauptziele dieser Arbeit ist es das Korrosionsverhalten von YSZ im Kontakt zu silikatischen Schmelzen zu untersuchen und mit den Korrosionserscheinungen von den häufiger verwendeten MSZ zu vergleichen. Die vorangegangenen Analysen der Ausgangsmaterialien und deren Eigenschaften wie Korngröße, chemische Zusammensetzung und Porenverteilung sowie die Berechnungen und Abschätzungen der korrosionsbeeinflussenden schmelzseitigen Faktoren wie Viskosität, Basizität und Oberflächenspannung sind grundlegende Faktoren, die das Korrosionsverhalten einer Feuerfestkeramik in Kontakt zu einer aggressiven Schmelze bei hohen Temperaturen beeinflussen. Nur über die Kenntnis dieser Faktoren lassen sich fundierte Aussagen über das Korrosionsverhalten von Feuerfeststoffen im Kontakt zu Schmelzen tätigen. So haben POIRIER & GEIGER<sup>[43]</sup> in ihrem Modell einen Zusammenhang zwischen den schmelzseitigen Faktoren Viskosität  $\eta$  und Oberflächenspannung  $\sigma_{L,Bulk}$  der Schmelze, die beide die chemische Zusammensetzung widerspiegeln, und der offenen Porosität  $\omega$  in einem Material hergestellt, um die Zeit  $t$  abzuschätzen, die eine infiltrierende Schmelze benötigt, um eine gewisse Infiltrationstiefe  $L$  zu erreichen.

vgl. Gl.1-1

$$t \sim \left[ \frac{k_t}{8D_c} \left( \frac{1-\omega}{\omega} \right)^2 L^2 \right] \frac{\eta}{\sigma_{LV}}$$

wobei  $k_t$  der Porenkontinuität und  $D_c$  dem Kapillardurchmesser entsprechen.

Auch das Benetzungsverhalten der Schmelzen auf den Keramiken spiegelt das Zusammenspiel dieser schmelzseitigen bzw. substratseitigen Faktoren wider. So konnten erste Abschätzungen über die Korrosionsbeständigkeit bereits anhand der Benetzungsexperimente getroffen werden. Eine intensive Benetzung ist Voraussetzung für eine starke Material-Schmelz-Interaktion und somit für den Korrosionsprozess.

Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor ist die  $ZrO_2$ -( $Y_2O_3$ )-Löslichkeit in der zu untersuchenden Schmelzen. Die Korrosion eines Materials durch den Angriff eines flüssigen Mediums findet in der Regel nur statt, solange ein chemisches Ungleichgewicht zwischen Schmelze und Material besteht, die Schmelze durch Auflösung und Auslaugungsprozesse also nicht an aufgelöstem Material oder dessen Einzelkomponenten gesättigt ist. Das Erreichen des Sättigungswertes bedeutet das Einstellen eines chemischen Gleichgewichts und folglich das Einstellen einer weiteren Materialauflösung. Die chemische Triebkraft kommt zum Erliegen und die Korrosion stoppt.

An dieser Stelle kommt ein weiterer Faktor, die Diffusion des aufgelösten Materials in angrenzende ungesättigte Schmelze, zum Tragen. Diese kann unterschiedlich stark ausgebildet sein. So kann es im Extremfall und je nach Beschaffenheit der angreifenden Schmelze (z.B. bei hoher Viskosität) zur Ausbildung einer gesättigten Grenzschicht kommen, die als passivierende Schutzschicht vor weiterer Korrosion und Materialauflösung schützt. Zusätzlich zur Diffusion spielt auch die Schmelzkonvektion eine wichtige Rolle bei der Schmelzhomogenisierung, wie

anhand der folgenden Tiegeltests gezeigt werden konnte (6.3.2.1). Beides sind wichtige Motoren für den Korrosionsprozess. Um die  $ZrO_2$ - bzw. die  $Y_2O_3$ -Löslichkeit in den angreifenden Schmelzen zu untersuchen, wurden vor den eigentlichen Korrosionsexperimenten extreme Langzeitversuche in einer speziellen Versuchsanordnung durchgeführt, die im Folgenden (Kapitel 6.2) genauer dargestellt sind.

Ein weiterer Punkt, der die Korrosion der stabilisierten  $ZrO_2$  Keramiken beeinflusst, ist die Bildung von Sekundärphasen unter Einsatzbedingungen, die als Reaktionsprodukt aus dem gelösten Stabilisator bzw.  $ZrO_2$  und Komponenten der angreifenden Schmelze entstehen. Trotz einer erreichten Schmelzsättigung an  $ZrO_2$  und dessen Stabilisator, wird die Korrosion/Auslaugung/Zersetzung der  $ZrO_2$ -Keramik weitergeführt, da die sich bildende Sekundärphase einen Sink für die ausgelaugten/aufgelösten Stoffe darstellt und somit die Korrosion nicht stoppen lässt.

Um einen ersten Eindruck über die Korrosionserscheinungen von stabilisiertem  $ZrO_2$  im Kontakt zu einer metallurgischen Schlacke unter Einsatzbedingungen bei der Stahlerzeugung zu erhalten, wird im folgenden Kapitel 6.1 ein Beispiel einer korrodierten MgO-stabilisierten  $ZrO_2$ -Keramik nach dem Kontakt zu einer metallurgischen CAS-Schlacke vorgestellt.

## 6.1 $ZrO_2$ -Korrosion nach industriellem Einsatz

In der metallschmelzenden Industrie werden MSZ-Materialien hauptsächlich aus Kostengründen gegenüber den YSZ bevorzugt. Anahnd einer MSZ-Schieberplatte, die unter realen Einsatzbedingungen über einen längeren Zeitraum unter zyklischer Belastung in einer Schieberverschlusseinheit zum Einsatz kam, werden die zu erwartenden Korrosionsphänomene veranschaulicht, die bei der Interaktion mit vorwiegend CaO-,  $Al_2O_3$ - und  $SiO_2$ -haltigen Schmelzen (Schlacken) auftreten. Abb. 6.1-1 zeigt eine Schemazeichnung eines Schieberplattenverschlusses, wie er in der metallschmelzenden Industrie zur Regulierung des Schmelzflusses eingesetzt wird.

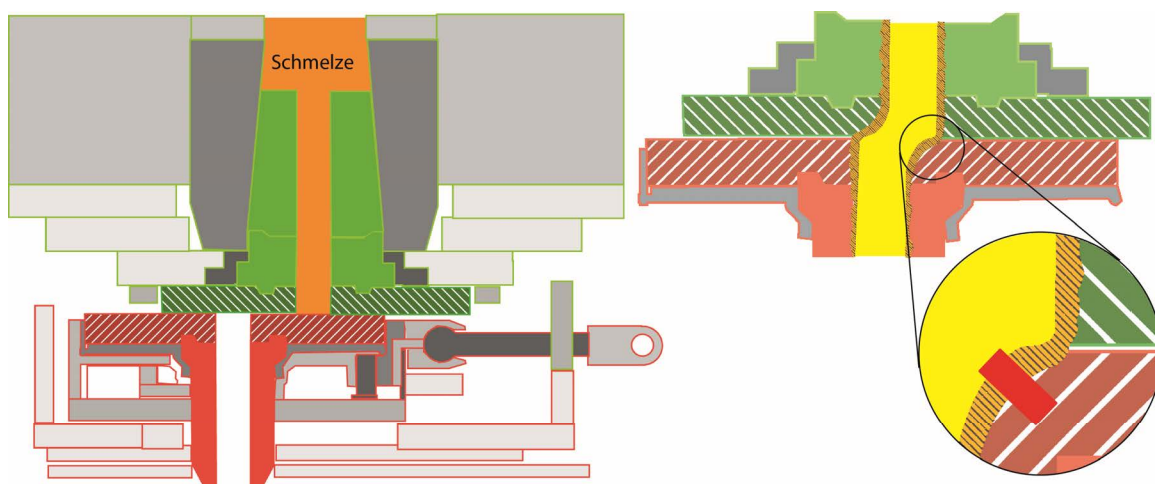


Abb. 6.1-1: Skizze eines Schieberplattenverschlusses zur Regulierung des Schmelzflusses, modifiziert nach UGALDE & IBARRA<sup>[330]</sup> (links), im korrodierten Zustand mit Probenentnahmestelle (rechts). Das rote Feld markiert die Stelle aus der das Querpräparat (Abb. 6.1-2) entnommen wurde.



Durch gegenseitiges Verschieben der beiden Platten mit azentrischer Bohrung wird der Schmelzfluss geregelt, der maximal wird, wenn die beiden Bohrungen deckungsgleich übereinander liegen. Dabei entstehen die höchsten Flussgeschwindigkeiten und folglich der höchste erosive Beitrag zum Korrosionsprozess. Im verschlossenen Zustand steht die Schmelze/Schlacke am Plattenmaterial an und es kommt zu Austauschreaktionen des  $ZrO_2$ -Materials mit der bis zu  $1600^\circ C$  heißen Schmelze/Schlacke ohne erosiven Einfluss. Nach Unterschreitung einer festgelegten Mindestdicke, werden die Platten gegen neue ersetzt. Eine solche korrodierte Platte wird im Folgenden analysiert.

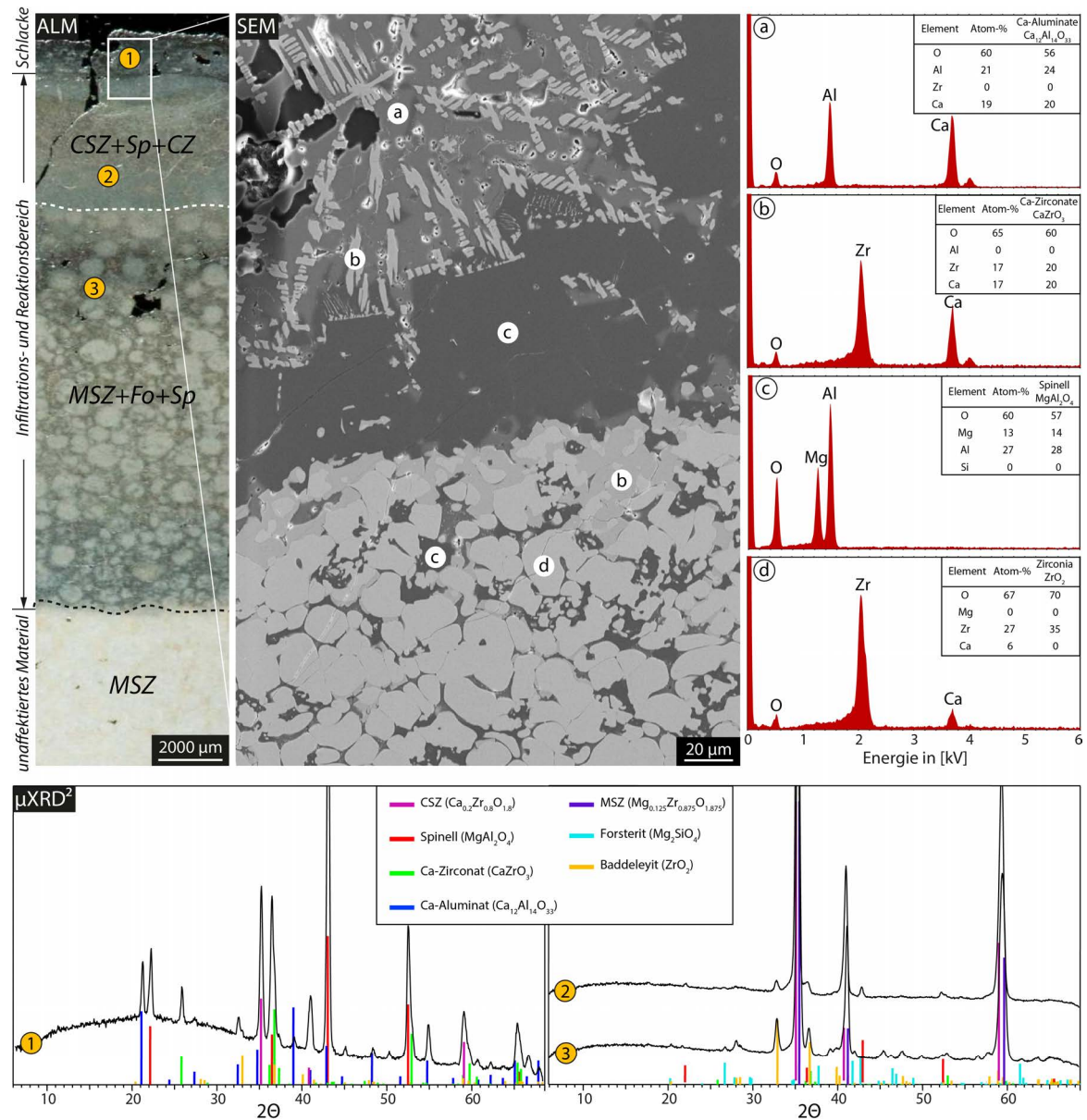


Abb. 6.1-2: Querpräparat einer korrodierten MSZ-Schieberplatte (oben links) mit SEM-Detaillaufnahme des Schlackenansatzes (oben Mitte) und den zugehörigen EDS-Punktmessungen der verschiedenen Reaktionsprodukte Ca-Aluminat (a), Spinell (b), Ca-Zirconat (c) und Ca-ZrO<sub>2</sub> (d) (oben rechts). Die zu (1)-(3) zugehörigen  $\mu$ -XRD<sup>2</sup>-Messungen sind unten dargestellt.

Aus der Schieberplatte wurde ein Querpräparat hergestellt, das den korrodierten Bereich bis hin zum unbeeinflussten MSZ-Material abdeckt. Eine Aufnahme des Querschnitts ist in Abb.

6.1-2 (links) dargestellt. Abb. 6.1-2 (Mitte) zeigt eine SEM-Detailaufnahme des Schlackenansatzes. Wie die  $\mu$ -XRD<sup>2</sup>- und EDS-Messungen belegen, ist es zu Phasenneubildungen in Folge einer heftigen Reaktion des MSZ-Materials mit der CAS-Schlacke gekommen. Das Ca-Aluminat  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  (① & a), das erst bei ca. 1450°C stabil wird<sup>[307]</sup>, stellt dabei eine Phase reinen Schlackenursprungs dar, die während des Abkühlvorgangs auskristallisiert ist. Dies ist auch anhand des Phasengefüges nachzuvollziehen. Demnach muss sich die  $\text{CaZrO}_3$ -Phase (① & b), die in Form von Dendriten gewachsen ist, zuvor bei hoher Temperatur gebildet haben, bevor das Ca-Aluminat beim Abkühlen ausgefallen ist. Die  $\text{CaZrO}_3$ -Phase ist nach der ebenfalls nachgewiesenen Spinell-Phase ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) entstanden, da das Dendritenwachstum zum Material-Schmelz-Kontakt hin durch die Kristallflächen der  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -Phase (① & c) begrenzt wird, bzw. von letzteren ausgehen. Die  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -Phase hat sich als direktes Korrosionsprodukt (Sekundärphase) unter Einsatzbedingungen aus dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil der Schlackenphase und dem MgO des MSZ bei hohen Temperaturen gebildet. Im Austausch mit dem MgO haben die  $\text{ZrO}_2$ -Körner CaO (② & d) aus der Schlacke aufgenommen, wobei die CSZ-Körner ein riesenhaftes Kornwachstum aufweisen und in keinem geschlossenen Korngefüge mehr vorliegen. Sie sind von Fremdphasen/Schmelze umgeben. Im intergranularen Raum hat das CaO der Schlacke mit dem gelösten  $\text{ZrO}_2$  reagiert und  $\text{CaZrO}_3$  gebildet. Die  $\text{CaZrO}_3$ -Phase ist allerdings stark auf den kontaktnahen Bereich beschränkt. Im Inneren ist die  $\text{CaZrO}_3$ -Phase nicht mehr vorhanden, da das CaO der Schlacke durch den Austausch mit dem MgO der  $\text{ZrO}_2$ -Körner verbraucht ist. Die  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -Phase ist hingegen noch bis weit ins Materialinnere im intergranularen Raum stabil, nimmt aber auch immer weiter ab, so dass sie in den  $\mu$ -XRD<sup>2</sup>-Messungen kaum mehr nachweisbar ist (③). Die infiltrierte Schmelze ist an diesem Punkt bereits so stark an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verarmt, dass sich  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  nicht mehr bildet. Möglicherweise spielt hierbei auch die Temperatur eine Rolle. Aufgrund der schlechten thermischen Leitfähigkeit des  $\text{ZrO}_2$ -Materials bildet sich innerhalb der Schieberplatte ein Temperaturgradient aus, der vermutlich ausreicht um die Spinellbildung kinetisch zu unterdrücken. Weiter im Materialinneren sind die  $\text{ZrO}_2$ -Körner noch MgO-reicher und somit näher am Ausgangsmaterial, wie der Vergleich der beiden  $\mu$ -XRD<sup>2</sup>-Messung (② & ③) zeigt. Durch den ständigen Verlust von CaO und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entsteht eine  $\text{SiO}_2$ -angereicherte Restschmelze. Das MgO aus den  $\text{ZrO}_2$ -Körnern reagiert nun bevorzugt mit dem  $\text{SiO}_2$  aus der infiltrierte Schmelze unter der Bildung einer silikatischen, MgO-haltigen Phase, die eine Forsteritzusammensetzung aufweist, wie die  $\mu$ -XRD<sup>2</sup>-Messung (③) belegt. Somit wird das MgO durch die Bildung kristalliner Sekundärphasen ständig aus den  $\text{ZrO}_2$ -Körnern ausgelaugt.

Eine hilfreiche Methode zur Analyse der Phasen-stabilitätsfelder von Spinell- und Forsteritphase stellt die optische Kathodolumineszenzmikroskopie (KLM) dar. Abb. 6.1-3 zeigt eine KLM-Aufnahme des Querpräparats der Schieberplatte. Die während des Einsatzes neugebildeten, kristallinen Korrosionsprodukte sind z.T. sehr deutlich durch ihre unterschiedlichen Kathodolumineszenzfarben zu unterscheiden. Die im unteren Teil dominierende blaue Lumineszenz kann größeren m- $\text{ZrO}_2$ -Anteilen zugeordnet werden. Im oberen Teil dominiert eine grüne Lumineszenzfarbe. Diese ist nach KARAKUS<sup>[115]</sup> typisch für die Spinell-Phase. Anders als Spinell zeigt die Forsterit-Phase eine leuchtend rote Lumineszenz<sup>[115]</sup>, weshalb sie im Querschnitt des korrodierten Materials sehr einfach von der Spinell-Phase zu unterscheiden und generell gut zu lokalisieren ist. In beiden Phasen wird die Lumineszenz durch geringste

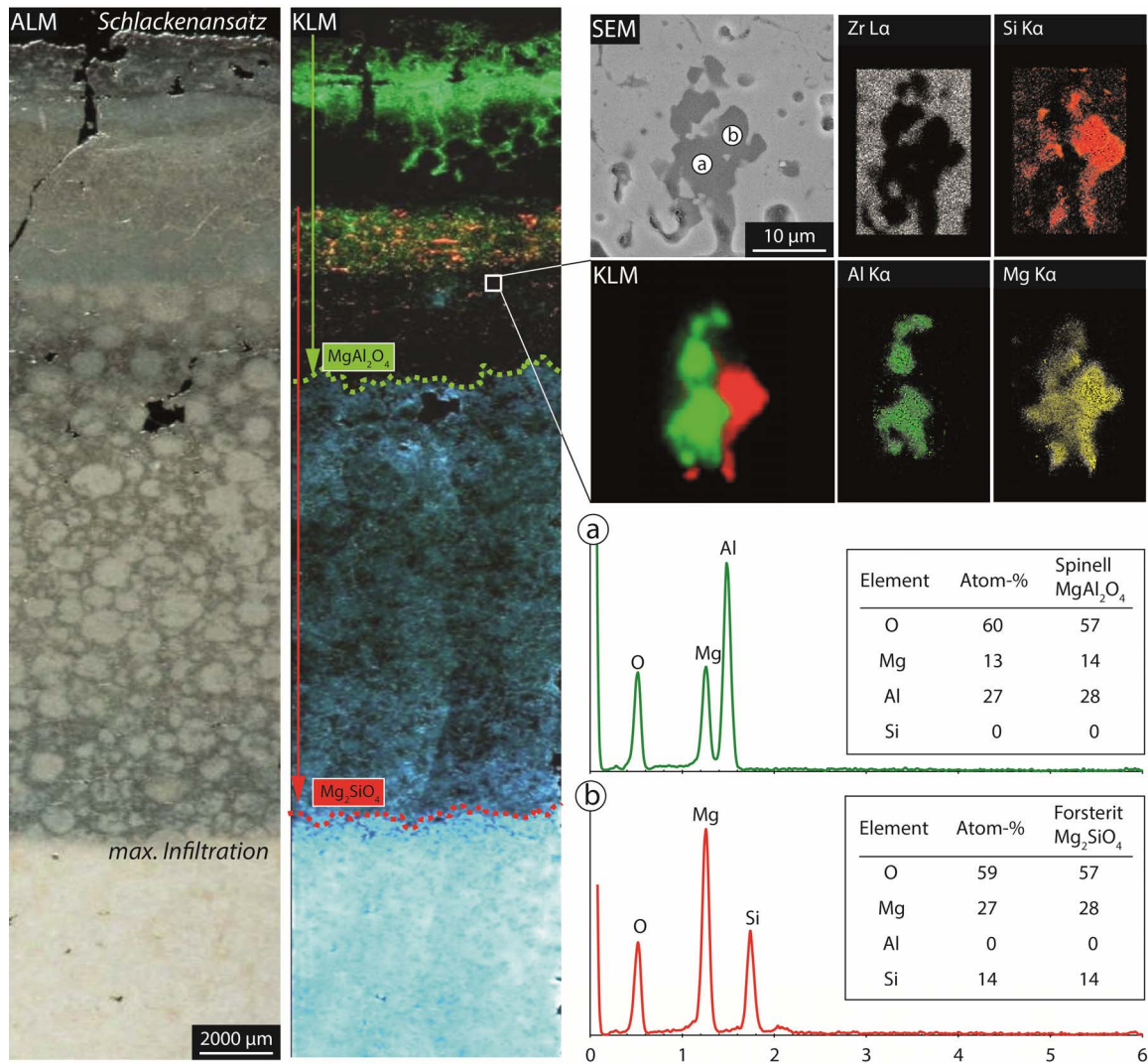


Abb. 6.1-3: Auflichtmikroskopische (ALM) Aufnahme der Schieberplattenprobe (links) mit der zugehörigen KLM-Aufnahme (Mitte links). SEM-Detailaufnahme eines Schmelzeinschlusses mit zugehöriger KLM-Aufnahme und den EDS-Elementverteilungsmappings für Zr, Si, Al und Mg (oben rechts). Energiedispersive Spektren der Punkte (a) und (b) mit quantitativer Auswertung in [Atom%] und den idealen Phasenzusammensetzungen (unten rechts).

Mn<sup>2+</sup>-Verunreinigungen verursacht, wobei das Mn<sup>2+</sup> im Spinell tetraedrisch und im Forsterit oktaedrisch koordiniert ist. Durch die unterschiedliche Kristallfeldaufspaltung kommt es zu den Unterschieden in der Lumineszenzfarbe der beiden Phasen. Wie die EDS-Elementverteilungsmappings und die aufgeführten Punktanalysen in Abb. 6.1-3 belegen, handelt es sich bei den rot bzw. grün lumineszierenden Phasen tatsächlich um kristalline Forsterit- bzw. Spinell-Phasen, die als Reaktionsprodukt bei der Korrosion von MSZ-Materialien unter hohen Temperaturen durch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und SiO<sub>2</sub>-haltige Schmelzen entstanden sind. Wie die REM-bzw. KLM-Bilder belegen, ist es zu einer vollkommenen Umsetzung der Schmelzphase in kristalline Phasen gekommen. Eine Restschmelze ist nicht nachweisbar. Mit Hilfe der KLM lassen sich Prädominanzbereiche einzelner Phasen sehr leicht auskartieren, wie am Beispiel von Spinell und Forsterit dargestellt. Die Phasen Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>, CaZrO<sub>3</sub> und das MSZ- bzw. CSZ-Material zeigen hingegen keine sehr starke bis keine Lumineszenz, wie anhand der sehr dunklen MSZ- bzw. CSZ-dominierten Bereiche zu erkennen ist. Erschwerend kommt hinzu, dass schwach

lumineszierende Phasen oft von starken Lumineszierern überlagert werden.  $\text{CaZrO}_3$  lumineszieren eigentlich tief-blau <sup>[115]</sup>, wird aber vermutlich durch die sehr starke grüne Lumineszenzfarbe der Spinell-Phase überlagert. Zur Analyse bestimmter nicht-lumineszierender Phasen bzw. Phasenvergesellschaftungen mit starken Lumineszenzunterschieden ist die KLM somit ungeeignet.

Wie am Beispiel der Schieberplatte aus dem industriellen Einsatz anschaulich dargestellt, kommt es während der Infiltration der Schlacke durch die partielle Kristallisation von bestimmten Phasen mit fortschreitender Infiltrationstiefe zu einer Schmelzfraktionierung und somit auch zu starken Schwankungen der Schmelzeigenschaften wie Viskosität/Basizität/Betzungsverhalten, die einen großen Einfluss auf das Korrosionsverhalten der  $\text{ZrO}_2$ -Keramik haben können. Als besonders kritisch wird die Bildung von Sekundärphasen aus dem Stabilisator der  $\text{ZrO}_2$ -Feuerfestkeramik und Komponenten der Schmelzphase unter Einsatzbedingungen angesehen. Diese führt dazu, dass der Destabilisierungsprozess und die damit einhergehenden Phasentransformation mit Volumenexpansion und Rissbildung die Materialkorrosion verstärken. Diese korrosionsfördernden Einflüsse werden in den durchgeführten Tiegelexperimenten mit unterschiedlich zusammengesetzten silikatischen Schmelzen analysiert.

Erste Vorversuche mit einer ähnlich zusammengesetzten Kupolofenschlacke (60 wt%  $\text{SiO}_2$ , 25 wt%  $\text{CaO}$ , 7 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4 wt%  $\text{Fe}_x\text{O}$ , 2 wt.%  $\text{MgO}$  and 2 wt%  $\text{MnO}$ ) wurden im Kontakt zu einer YSZ-Keramik durchgeführt<sup>[42]</sup>. Diese dienten dazu eine Übertragbarkeit der zuvor dargestellten Korrosionserscheinungen, die im Kontakt zum MSZ-Material aufgetreten sind, auf die YSZ-Keramik zu überprüfen. Hierzu wurde ein mit ~9 wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  stabilisierter  $\text{ZrO}_2$ -Tiegel (FZY, Friatec) mit 1,5 g der Kupolofenschlacke gefüllt, aus Schutzgründen in ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel gestellt und für 6 h bei 1500°C gehalten. Um den Zustand bei 1500°C einzufrieren und eine abkühlungsbedingte Kristallisation sekundärer Phasen zu verhindern, wurde die Probe innerhalb weniger Minuten in Luft auf RT abgeschreckt. Die Tiegelprobe wurde anschließend für die Analysen halbiert und feinpoliert (Abb. 6.4-1 links).

Wie die Raman-Untersuchungen zeigen, ist es am Kontakt von Schmelze und t- $\text{ZrO}_2$  zu einer Transformation in die m- $\text{ZrO}_2$ -Phase gekommen. Durch die KLM-Aufnahmen kann der m- $\text{ZrO}_2$ -Anteil aufgrund seiner blauen Lumineszenz sehr einfach von dem unbeeinflussten t- $\text{ZrO}_2$  unterschieden werden. Letzteres zeigt hier, entgegen der gängigen Lehrmeinung, eine rote Lumineszenzfarbe. Diese wird allerdings nicht dem t- $\text{ZrO}_2$  zugeschrieben, sondern wird durch die sehr fein verteilten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel (vgl. Abb. 3.3-6) verursacht, die dem FZY-Material bei der Produktion zugegeben werden. Im korrodierten Kontaktbereich ist dieses  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nicht mehr vorhanden, da es in der eindringenden Schmelze gelöst und wie das  $\text{Y}_2\text{O}_3$  aus dem Material ausgelaugt wird. Die Stabilisatorauslaugung sowie die Schmelzinfiltration kann anhand von  $\mu$ -RFA Untersuchungen nachvollzogen werden (siehe Abb. 6.1-3).

Während der Korrosion ist es zu keiner messbaren Phasenneubildung gekommen. Mittels  $\mu$ -XRD<sup>2</sup> Messungen konnten lediglich das tetragonale Ausgangsmaterial und das monokline Korrosionsprodukt nachgewiesen werden. Ein Grund hierfür ist das schnelle Abschrecken auf RT nach dem Versuch, wodurch eine Kristallisation von Sekundärphasen unterbunden

wurde. Ein weiterer Grund für die ausgebliebene Neuphasenbildung ist die Tatsache, dass das  $Y_2O_3$  im Gegensatz zum  $MgO$  unter den gegebenen Bedingungen keine kristalline Phase ausbildet.

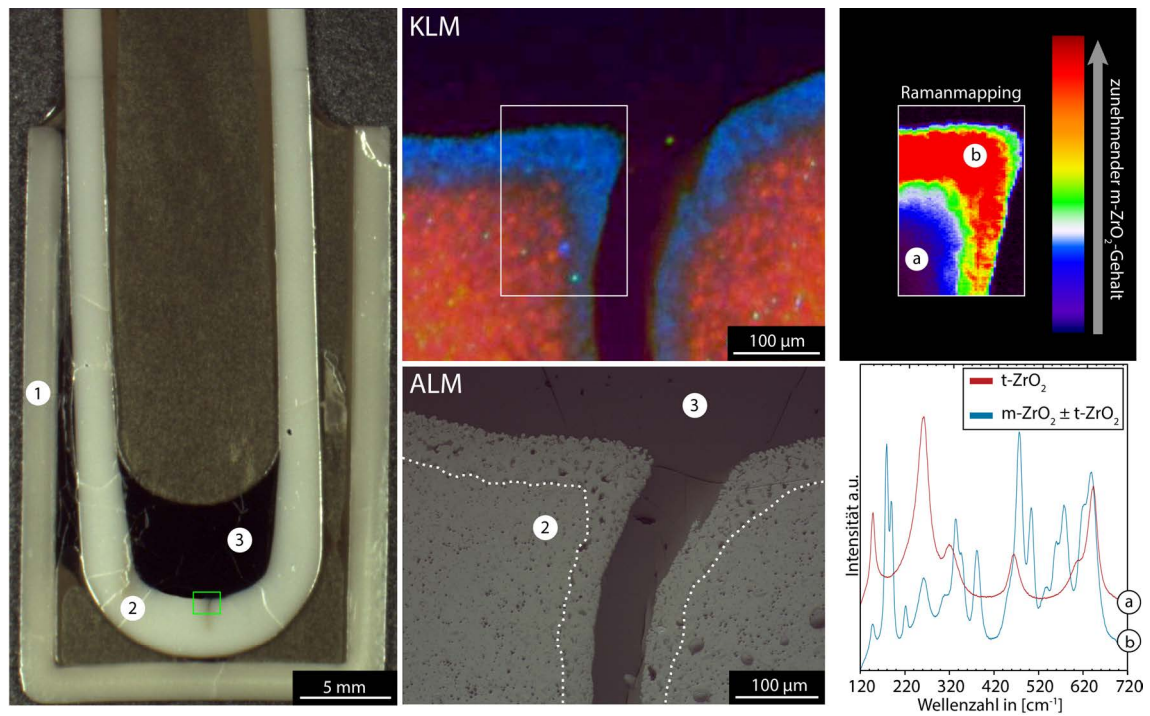


Abb. 6.1-4: Querschnitt der Tiegelprobe nach 6 h bei 1500°C mit  $Al_2O_3$ -Schutztiegel ①, FZY-Tiegel ② und der Kupolofenschlacke ③ (links), ALM-Aufnahme der Korrosionsfront (Mitte unten) und zugehöriger KLM-Aufnahme (Mitte oben). Rechts ist ein Raman-Phasenmapping von der gekennzeichneten Stelle dargestellt, wobei zwei Einzelpunktmessungen (a) und (b) mit angegeben sind, um die genaue Phasenzusammensetzung besser einschätzen zu können. Modifiziert nach HEMBERGER et al.<sup>[42]</sup>.

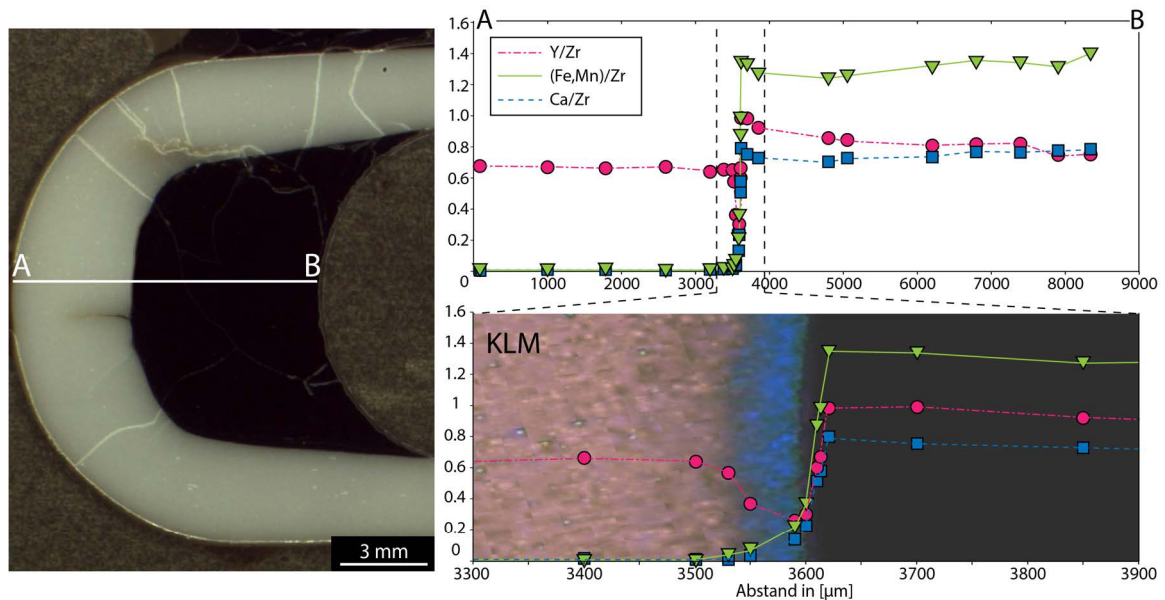


Abb. 6.1-5:  $\mu$ -RFA-Messungen anhand des FZY-Tiegelprobenquerschnitts (A-B). An den angegebenen Punkten wurden die jeweiligen Elementintensitäten von Y, Fe, Mn und Ca gemessen und im Verhältnis zur gemessenen Zr-Intensität aufgetragen. Modifiziert nach HEMBERGER et al.<sup>[42]</sup>.

Eine detaillierte Diskussion zum Thema findet sich in Kapitel 6.4.3.4 „Einfluss Stabilisator-typ“. Somit gibt es deutliche und messbare Unterschiede im Korrosionsverhalten zwischen MSZ und YSZ im Kontakt zu silikatischen Schmelzen. Die genauen Unterschiede werden in den nachfolgenden Korrosionstest erarbeitet, wie auch die allgemeinen, stabilisatorauslaugungsbedingten Korrosionsvorgänge von stabilisierten  $ZrO_2$ -Materialien.

Ein wesentlicher Punkt, der zur Modellierung der Korrosionsprozesse notwendig ist, ist die Aufnahmekapazität bzw. die Schmelzsättigung an den jeweiligen Komponenten aus dem  $ZrO_2$ -Material. Da der Fokus dieser Arbeit auf der Korrosion von YSZ-Keramiken liegt, müssen zu Beginn der Studie die Sättigungswerte von  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$  der verwendeten Schmelzen (NS, NAS, CAS, CMAS, CMAS+ und syn.S.) experimentell bestimmt werden.

## 6.2 Schmelzsättigung

Da es für die hier untersuchten Schmelzen in der Literatur keine experimentell ermittelten Sättigungswerte für  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$  gibt, wurden diese Werte mittels Sättigungsexperimenten in Anlehnung an das experimentelle Verfahren nach KATO & ARAKI<sup>[308]</sup> in geschlossenen Platinfalttiegeln durchgeführt.

### 6.2.1 Versuchsdurchführung

Hierzu wurden Falttiegel (L x B x H: 10 x 10 x 5 mm) aus einem Platinblech hergestellt, mit einem gesinterten  $ZrO_2$ -Würfel (ca. 5 x 5 x 5 mm) aus 8 mol%-YSZ (T8Y) bestückt, mit den Glaspulvern der zu untersuchenden Schmelzen aufgefüllt und anschließend mit einem Faltdeckel verschlossen. Dieser diente dazu, ein übermäßiges Abdampfen von leicht flüchtigen Elementen, wie z.B. Natrium zu verhindern. Abb. 6.2-1 zeigt eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus.

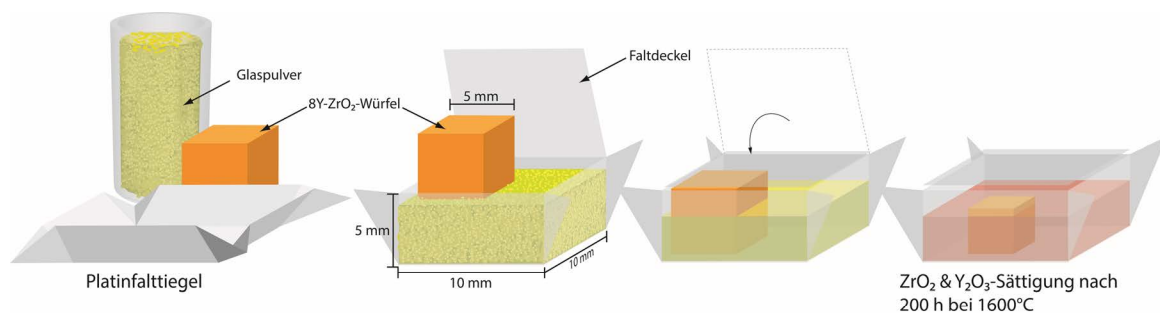


Abb. 6.2-1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Ermittlung der  $ZrO_2$ - und  $Y_2O_3$ -Sättigung in den verschiedenen synthetisierten Schmelzen.

Die Proben wurden anschließend auf einer  $Al_2O_3$ -Scheibe, die als Unterlage zum Schutz vor Ofeninnerraumverunreinigungen durch evtl. überlaufende Schmelzen dient, in einem BLF 1700 Bottomloader-Ofen der Firma Carbolite (Carbolite, Hope, Hope Valley, UK) auf  $1600^\circ C$  erhitzt und für 100 h gehalten. Danach wurde eine Probe des Glases entnommen, um den

ZrO<sub>2</sub>- bzw. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt zu überprüfen. Die übrige Probe wurde anschließend für weitere 100 h bei 1600°C ausgelagert, um eine gleichmäßige Verteilung der in der Schmelze gelösten Keramikkomponenten zu gewährleisten. Diese Zeit war notwendig, da es durch die z.T. erheblichen Unterschiede in den Viskositäten mitunter zu starken Unterschieden in den Diffusionsraten von ZrO<sub>2</sub> und Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus der Keramik in die Schmelzphase kommt. Im Anschluss wurden die Proben in einem Luftstrom von 1600°C auf RT innerhalb weniger Sekunden abgeschreckt, um etwaige Ausfällungsreaktionen zu verhindern. Abb. 6.2-2 zeigt die Proben nach 200 h bei 1600°C in der Draufsicht bzw. im Querprofil.

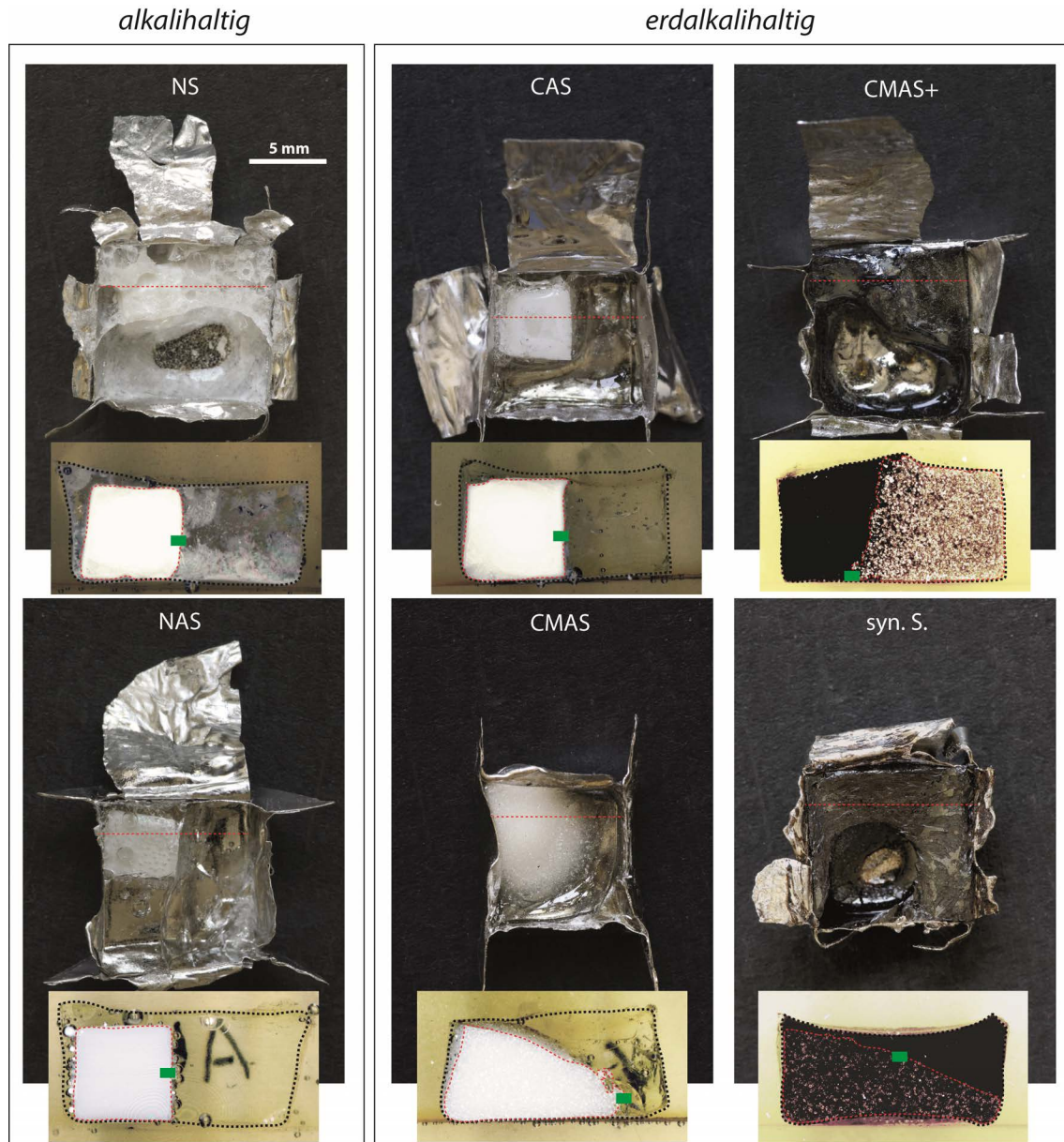


Abb. 6.2-2: Sättigungsproben in den Platinfalttieglern nach 200 h bei 1600°C und den dazugehörigen Querpräparaten. Die grünen Rechtecke markieren die Aufnahmepositionen aus Abb. 6.2-3.

## 6.2.2 Probencharakterisierung

Die anschließende mikroskopische Untersuchung ergab z.T. deutliche Unterschiede im Korrosionsbild der Proben. Wie sich anhand der jeweiligen Querschnittspräparate bereits makroskopisch erkennen lässt, sind die T8Y-Würfel in den mit NS-, der NAS- und der CAS-Schmelze gefüllten Tiegel noch in ihrer ursprünglichen würfelförmigen Form vorhanden, während die CMASs-Schmelzen und die syn.S.-Schmelze ein deutlich unterschiedliches Korrosionsbild aufweisen. Die  $ZrO_2$ -Keramik ist sehr stark aufgequollen und hat ihre ursprüngliche Form verloren. Die einzelnen Körner haben keinen Kontakt mehr zueinander und ein Korngefüge ist nicht mehr vorhanden. Die Keramik hat keine Stabilität mehr und beginnt zu zerfließen. Diese Phänomene sind auf die sehr niedrigen Viskositätswerte (Kapitel 4.6) und das sehr gute Benetzungsverhalten der Schmelzen (Kapitel 5.2.4) zurückzuführen. Die Kombination aus den genannten Eigenschaften führt zu einer sehr stark kriechenden Schmelze, die das  $ZrO_2$ -Material, wie in Abb. 6.2-2 dargestellt, entlang der Korngrenzen zersetzen und den Kornverbund vollständig auflösen.

Die nachfolgenden REM-Aufnahmen (Abb. 6.2-3) der einzelnen Proben geben einen Überblick über die jeweilige „Struktur“ der Keramik am Material-Schmelz-Kontakt nach 200 h bei  $1600^\circ C$ .

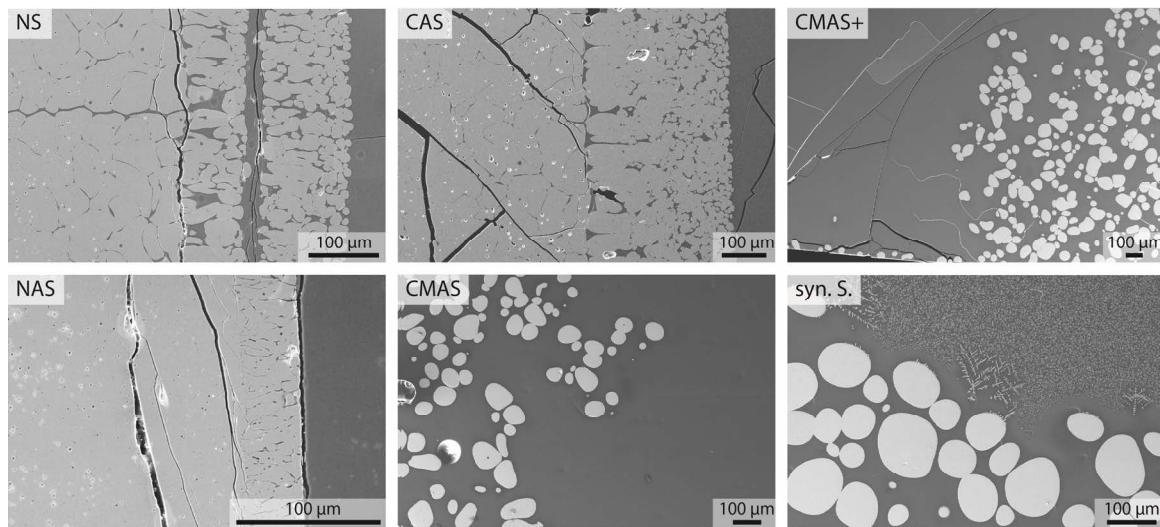


Abb. 6.2-3: REM-Aufnahmen der Sättigungsproben im Kontaktbereich zu den jeweiligen Schmelzen nach 200 h bei  $1600^\circ C$ .

Bei der NS-, NAS- und CAS-Probe ist am Material-Schmelz-Kontakt eine Reaktionszone zu erkennen, die sich durch Schmelzinfiltration und Korngefügeänderungen (Schichtbildung) auszeichnet. In einiger Entfernung zum Material-Schmelz-Kontakt liegt das Material in einem ungestörten Zustand vor, sodass nach dem Experiment bei der NS-, NAS- und CAS-Probe ein unbeeinflusster Kernbereich zurückbleibt. Die Infiltrationstiefen/Korrosionstiefen unterscheiden sich z.T. erheblich. Die NAS-Schmelze erreicht lediglich eine Tiefe von ca.  $50\ \mu m$  wohingegen die CAS- und die NS-Schmelze Infiltrations-/Korrosionstiefen von  $>800\ \mu m$  erreichen. Der Grund hierfür ist das Zusammenspiel mehrerer Faktoren. Vor allen Dingen spielen hier die Reaktivität, das Benetzungsverhalten und die Viskosität eine große Rolle. In allen drei



Faktoren unterscheidet sich die NAS-Schmelze von den anderen Schmelzen deutlich. Durch die höhere Reaktivität (besseres Benetzungsverhalten) und die deutlich niedrigere Viskosität ist die Interaktion der CAS- und der NS-Schmelze mit der Keramik deutlich höher und das Kriechverhalten sehr viel besser. Ein sehr auffälliges Merkmal der Korrosionsprozesse zwischen CAS- bzw. NS-Schmelze und Keramik ist die Ausbildung verschiedener Korrosionsschichten. Wie im späteren Verlauf dieser Arbeit dargestellt, ist dieses Phänomen spezifisch für FSZ-Materialien und dabei auf Auflösungs- und Wiederausfällungsprozesse zurückzuführen. Eine ausführliche Analyse und Diskussion zu diesem Thema folgt in Kapitel 6.3. Die Korngröße der NS- und CAS-Probe - in den tieferen Infiltrationsschichten gut zu erkennen - ist bei beiden Proben mit ca. 50 µm gegenüber dem Ausgangsmaterial sehr stark vergrößert. Durch die lange Versuchsdauer bei 1600°C ist es zu einer deutlichen Nachsinterung des Materials mit übermäßigem Kornwachstum gekommen. Die infiltrierte Schmelzphase spielt dabei eine entscheidende Rolle. Durch Auflösungs- und Wiederausfällungsprozesse wird das übermäßige Kornwachstum begünstigt.

Die mikroskopischen Aufnahmen der CMASs-Proben und der syn.S.-Probe bestätigen die makroskopischen Beobachtungen. Es liegt in allen drei Fällen kein intaktes Korngefüge mehr vor. Die einzelnen ZrO<sub>2</sub>-Körner, die einem erheblichen Kornwachstum unterlegen sind, sind gut gerundet und „schwimmen“ frei in der erstarrten Schmelze. Die mittlere, abgeschätzte Korngröße beträgt bei den drei Proben ca. 100 µm, was der 20-fachen Größe des Ausgangsmaterials entspricht. Damit hat sich die Korngröße im Vergleich zu der CAS- bzw. der NS-Schmelze nochmals verdoppelt. Diese Tatsache in Kombination mit den stark abgerundeten, frei schwimmenden Körnern sprechen eindeutig für ein Flüssigphasen-gestütztes Sintern der einzelnen ZrO<sub>2</sub>-Körner, das ebenfalls durch den Vergleich der jeweiligen GADDs-Aufnahmen (µ-XRD<sup>2</sup>-Beugungsbildern) verdeutlicht wird.

Abb. 6.2-4 zeigt die Beugungsbilder des T8Y-Materials nach den Sättigungsexperimenten. Um bewusst den teilweise vorhandenen, stabilisatorauslaugungsbedingten Kornzerfall in die monokline Phase am Material-Schmelzkontakt der Proben CAS und NS nicht mit abzubilden, sondern gezielt den Kornvergrößerungseffekt aufzuzeigen, wurden die Messungen anhand der infiltrierten, grobkörnigen inneren Korrosionsschicht (NS & CAS) bzw. des infiltrierten Kernbereichs (CMASs & syn.S) durchgeführt. Da es aufgrund der langen Haltezeit von 200 h bei 1600°C, auch ohne die Beteiligung einer Flüssigphase, zu einem beachtlichen Kornwachstum bzw. zu einer Kristallitvergrößerung kommt, wurde als Referenzmessung der uninfiltierte Kernbereich der Sättigungsprobe in der NAS-Schmelze gemessen. Aufgrund des von der Schmelze unbeeinflussten Korngefüges, kann diese Messung als Referenz (Nullprobe) ohne Flüssigphasen-gestützte Kornvergrößerung nach 200 h bei 1600°C gewertet werden. Die Unterschiede zu den Beugungsbildern der übrigen Sättigungsproben sind dadurch rein auf den Flüssigphasen-gestützten Sinterungs-/Reifeprozess zurückzuführen. Als weitere Vergleichswerte sind in Abb. 6.2-4 (schwarzes Feld) zusätzlich die Beugungsbilder des Ausgangsmaterials nach 2 h bei 1530°C bzw. 4 h bei 1650°C dargestellt.

Die Unterschiede des uninfiltrierte Referenzmaterials zu den durch NS- und der CAS-Schmelze infiltrierte Materialien sind bereits deutlich erkennbar. Sie äußern sich in einer

Vergrößerung der Beugungsringe, was auf eine Korn- bzw. Kristallitvergrößerung zurückzuführen ist.

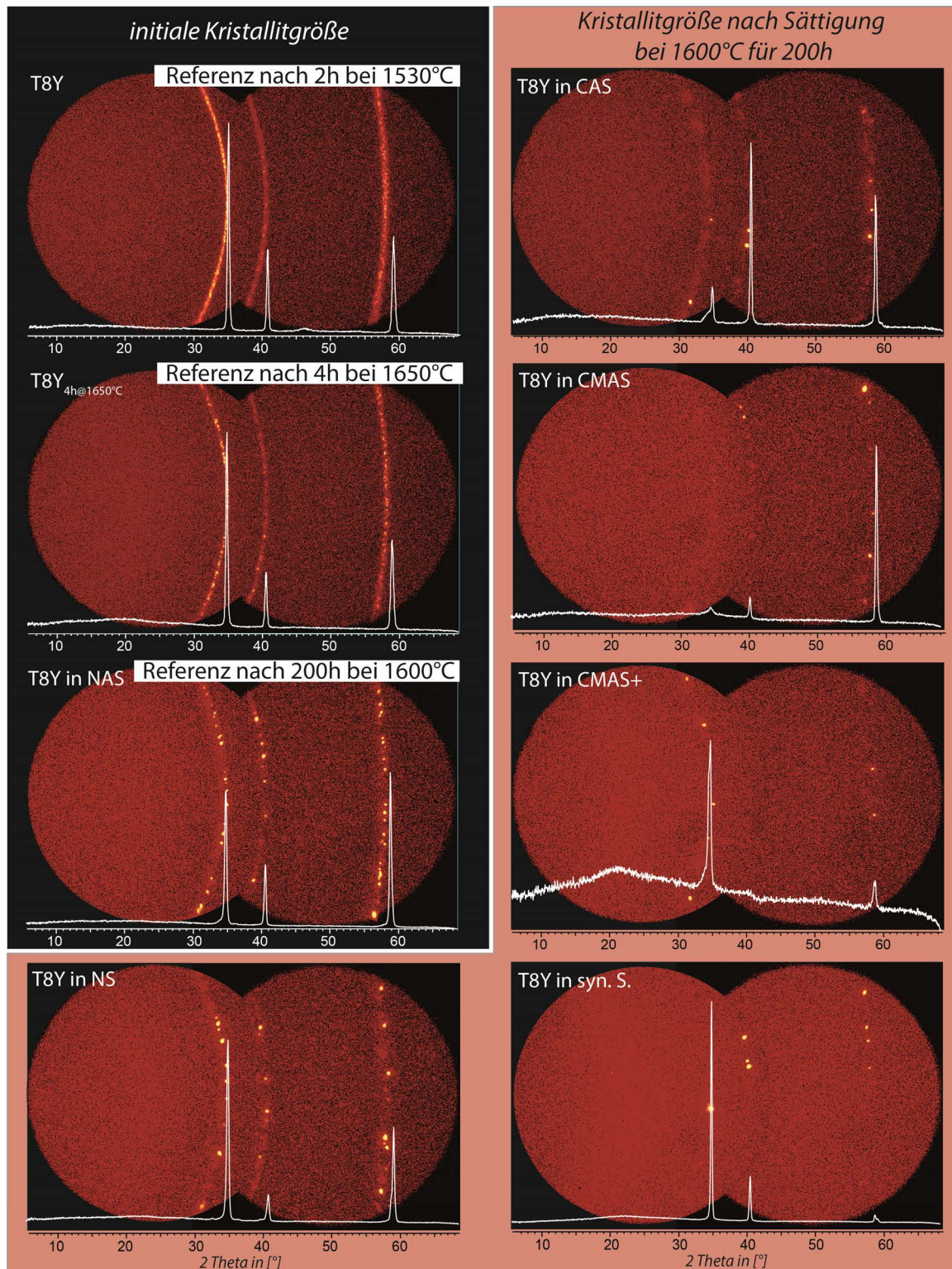


Abb. 6.2-4: Vergleich der Kristallitgrößen anhand der Beugungsbilder des T8Y-Materials nach den Sättigungsexperimenten bei 1600°C für 200 h in den verschiedenen Schmelzen (rot hinterlegt). Die Beugungsbilder des T8Y Ausgangsmaterials ohne Einfluss eines Flüssigphasen gestützten Sinterprozesses nach 2 h bei 1530°C, 4 h bei 1650°C sowie 200 h bei 1600°C sind als Referenz angegeben (schwarz hinterlegt).

Allerdings ist auch eine feinkörnigere Fraktion vorhanden, was anhand des diffusen Anteils der Beugungsringe zu erkennen ist. Durch den Anteil der feinkristallinen Phase werden die  $c\text{-ZrO}_2$ -Reflexe im Diffraktogramm asymmetrisch verbreitert. Eine exakte Bestimmung dieser feinverteilten Phase war nicht möglich. Eine Erklärung für das Auftreten dieser Phase im Beisein der grobkristallinen Y-FSZ-Phase ist eine pseudo-rhomboedrische  $\text{ZrO}_2$ -Phase, die durch mechanisches Bearbeiten von  $c\text{-ZrO}_2$  entsteht<sup>[125]</sup>. Dabei wird das Kristallgitter durch Spannungen verzerrt und es kommt zu einer asymmetrischen Reflexverbreiterung hin zu größeren  $d$ -Werten bzw. kleineren Beugungswinkeln. Dies ist ansatzweise an den Schultern des kubischen (111)-Hauptreflexes bei ca.  $34^\circ 2\theta$  ( $\text{CoK}_\alpha$ ) zu beobachten. Dieser Vorgang wurde auch bei der Analyse der Ausgangsmaterialien beobachtet (siehe Kapitel 3.3.4).

Im Kontakt zu den beiden CMAS-Schmelzen und der synthetische Schlacke erfolgt ein noch stärkeres Kornwachstum, wie es bereits anhand der REM-Aufnahmen zu erkennen war. In den Beugungsbildern sind nur noch vereinzelt, punktuelle Beugungssignale weniger großer Kristallite zu erkennen. Auch hier kommt es teilweise zu einer asymmetrischen Reflexverbreiterung. Bei der kristallinen, grobkörnigen Phase handelt es sich um kubisches  $\text{ZrO}_2$ , jedoch von Korn zu Korn mit leichten Varianzen im Stabilisatorgehalt. Im Vergleich zum Ausgangsmaterial ist diese kubische Phase an  $\text{Y}_2\text{O}_3$  verarmt und an  $\text{CaO}$  angereichert, was auf den Austausch mit den Schmelzphasen zurückzuführen ist. Die  $\text{CaO}$ -Aufnahme ins  $\text{ZrO}_2$ -Gitter hängt dabei mit der „Basizität“ bzw. der Konzentration an „freiem“  $\text{CaO}$  der Schmelzphase zusammen. Eine detaillierte Diskussion zum Thema  $\text{CaO}$ -Aufnahme ins  $\text{ZrO}_2$ -Gitter in Abhängigkeit von der Schmelzbasizität findet sich in Kapitel 6.4.3.9 „Einfluss Basizität“.

Eine Besonderheit zeigen die Sättigungsproben der NS-Schmelze und der synthetischen Schlacke. In beiden Fällen ist es während der Versuchsdurchführung zu einer dendritischen Kristallbildung in der Schmelzphase gekommen. Die gebildeten Kristallite unterscheiden sich morphologisch etwas voneinander (vgl. Abb. 6.2-5). Die Kristalle in der NS-Schmelze sind deutlich größer und nutzen hauptsächlich die Platintiegelwandung (Abb. 6.2-5 a) und in der Schmelzphase aufsteigende Luftblasen (Abb. 6.2-5 b) als Kristallisationskeim und wachsen dendritisch in die Schmelzphase hinein. Erstaunlicher Weise fungieren die vorhandenen  $\text{ZrO}_2$  Körner nicht als Kristallisationskeim. Die Struktur und Größe der Dendriten weisen auf ein langsames und stetiges Wachstum aus der übersättigten Schmelzphase hin. In der synthetischen Schlacke gibt es diese großen dendritisch wachsenden Kristalle ebenfalls. Auch hier nutzen sie die Platintiegelwand (Abb. 6.2-5 c), aber auch die  $\text{ZrO}_2$ -Körner (Abb. 6.2-5 d) als Kristallisationskeim. Zusätzlich zeigt die syn.S-Probe eine weitere, sehr fein verteilte Form der Kristallneubildung. Diese flockenartigen Kristalle durchziehen nach dem Abkühlen der Sättigungsprobe die gesamte Schmelzphase, mit Ausnahme der in direkter Nachbarschaft zu den  $\text{ZrO}_2$ -Körnern bzw. Dendriten befindlichen intergranularen Schmelze (Abb. 6.2-5 c & d). Die flockenartigen Kristalle zeigen, entgegen der Dendriten, keinen offensichtlichen Bezug zu irgendwelchen Kristallisationskeimen. Die Struktur, Größe und gleichmäßige Verteilung der flockenartigen Kristalle spricht für ein sehr plötzliches Ausfällen aus der Schmelzphase, wie es in einer stark übersättigten, abkühlenden Schmelze der Fall ist.

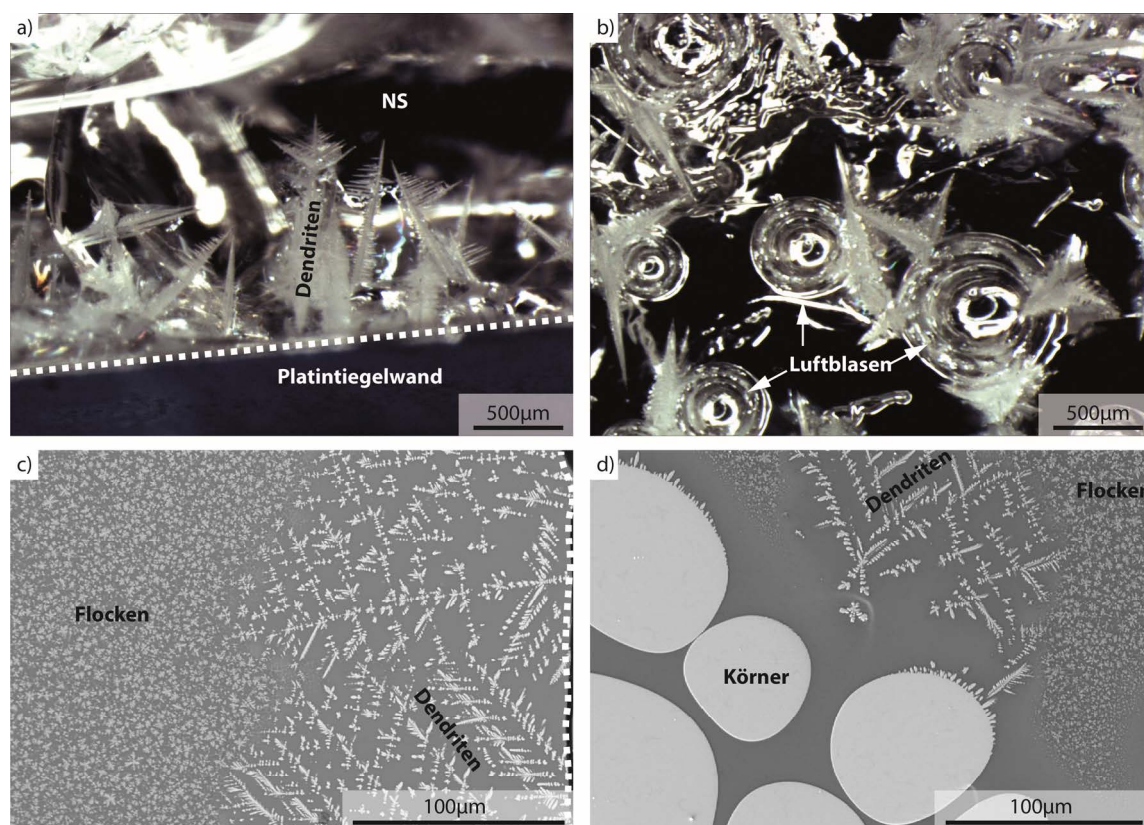


Abb. 6.2-5: Kristallneubildungen während des Sättigungsexperiments. Bild a) & b) sind Makrofotografien, die ein dendritisches Wachstum der Kristalle in der NS Schmelze, ausgehend von der Tiegelwand bzw. den Luftblasen, nach den ersten 100 h zeigen. Bild c) & d) zeigen REM-Aufnahmen des Querschnitts der Probe mit der synthetischen Schlacke nach 200 h. Hier sind deutliche Unterschiede in der Kristallmorphologie zu erkennen.

Das Fehlen der flockenartigen Kristalle in direkter Umgebung zu den großen  $ZrO_2$ -Körnern hängt womöglich direkt mit den Kornwachstumsprozessen während des Versuchs bei  $1600^\circ C$  zusammen. Entweder fehlen die Kristallisationskeime in der näheren Umgebung zu den großen Körnern, oder die  $ZrO_2$ -Konzentration im Umfeld um die Körner ist aufgrund des stetigen Wachstums zu niedrig für eine Ausfällung beim Abkühlvorgang. Die  $ZrO_2$ -Körner stellen einen Sink für das gelöste  $ZrO_2$  dar, aufgrund dessen die Schmelzphase in den angrenzenden Bereichen nicht an  $ZrO_2$  übersättigt ist. Dadurch wird in diesen Bereichen beim Abkühlen der Probe das Ausfällen der flockenartigen Kristalle verhindert.

Mittels Raman-Spektroskopie und  $\mu$ -XRD<sup>2</sup> wurden die Dendriten auf ihren Phasenbestand hin untersucht. So konnte nachgewiesen werden, dass es sich bei der NS-Probe nach dem Abkühlen um m- $ZrO_2$ -Kristalle handelt (Abb. 6.2-6). Da nicht die monokline sondern die tetragonale Phase bei den Versuchstemperaturen von  $1600^\circ C$  stabil ist, muss es beim Abkühlen unter ca.  $1100^\circ C$  zu einem Phasensprung, verbunden mit einem positiven Volumensprung von ca. 5 % gekommen sein. Dieser sorgt für Spannungen in der die  $ZrO_2$ -Körner umgebenden Glasphase. Da die NS-Schmelze aber bis deutlich unter  $1000^\circ C$  duktil ist, können diese Spannungen kompensiert werden ohne eine Rissbildung zu verursachen. Aus diesem Grund gehen keine Spannungsrisse von den dendritischen Kristallen aus. Im Zentrum der Dendriten in der NS-Schmelze wurde vereinzelt eine Mischphase aus monoklinem und tetragonalem  $ZrO_2$  nachgewiesen (Abb. 6.2-6 türkis-rotes Mapping, mittlere Spalte), was dafür spricht, dass vereinzelt auch stabilisiertes  $ZrO_2$ -aus der Schmelze ausfällt.

Zusätzlich zur Phasenanalyse kann als Nebeneffekt der Raman-spektroskopischen Untersuchung die Orientierung der m-ZrO<sub>2</sub>-Phase aufgezeigt und somit die Domänenverteilung nach der martensitischen Transformation aus der t-ZrO<sub>2</sub>-Phase sichtbar gemacht werden. Je nach Ausrichtung der an der Raman-Schwingung beteiligten Atombindungen, kommt es im Raman-Spektrum zu unterschiedlichen Intensitätsverteilungen der Raman-Banden. Auf diese Weise können Unterschiede in der Domänenausrichtung sichtbar gemacht werden. So zeigt das Domänenmapping der m-ZrO<sub>2</sub>-Phase in Abb. 6.2-6 (rechte Spalte) zwei dominierende monokline Vorzugsorientierungen m1 & m2, die auf ein Domänenumklappen während der martensitischen Phasentransformation zurückzuführen sind.

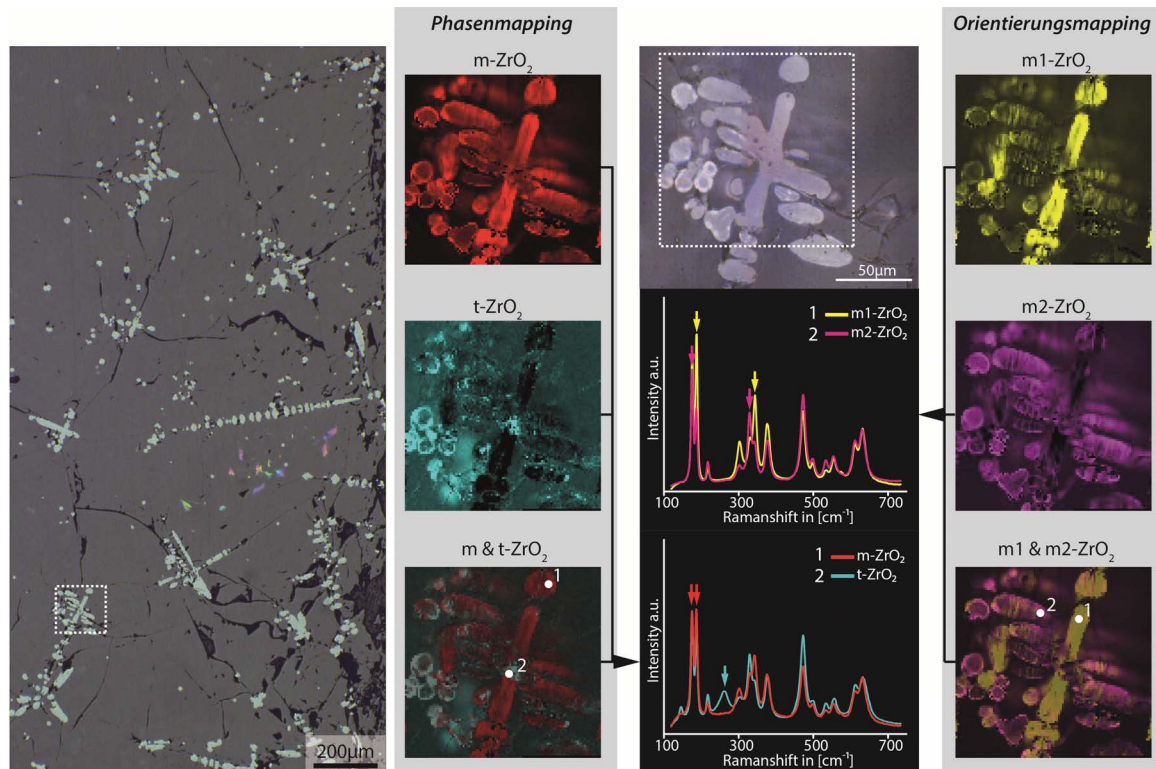


Abb. 6.2-6: Raman-Phasenmapping anhand eines dendritischen Kristallisats in der NS-Sättigungsprobe nach 200 h. Die Pfeile markieren die für jeweilige Mapping relevante Raman-Bande.

Die Dendriten aus der syn.S.-Probe bestehen hingegen aus c-ZrO<sub>2</sub>, wie die  $\mu$ -XRD<sup>2</sup>-Messungen belegen (Abb. 6.2-7). Dabei handelt es sich wohl um eine durch Y+Ca+Mg-stabilisierte Phase, da das Diffraktogramm nicht eindeutig einer YSZ, MSZ bzw. CSZ-Phase zugeordnet werden kann. Die flockenartigen Kristalle konnten mittels  $\mu$ -XRD<sup>2</sup> der gleichen Phase zugeordnet werden (siehe Abb. 6.2-7). Die Reflexpositionen dieser kubischen Phase unterscheidet sich jedoch von denen der groben, kubischen ZrO<sub>2</sub>-Körner, was auf unterschiedliche Gitterkonstanten bzw. Unterschiede im Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO und MgO-Gehalt zurückzuführen ist.

Der Unterschied im Dendritenphasenbestand zwischen der syn.S.-Probe und der NS-Probe besteht darin, dass es in der NS-Schmelze keine Stabilisatoren gibt, die anstelle des Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> das c-ZrO<sub>2</sub>-Gitter bis auf RT zu stabilisieren. Der niedrige Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt in den Dendriten in der NS-Probe zeigt, dass aufgenommene Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nicht wieder aus der Schmelze an die sich bildenden ZrO<sub>2</sub>-Kristalle abgegeben wird. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Einbindung des Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ins Glasnetzwerk stärker bzw. energetisch günstiger ist als der Einbau ins ZrO<sub>2</sub>-Gitter.

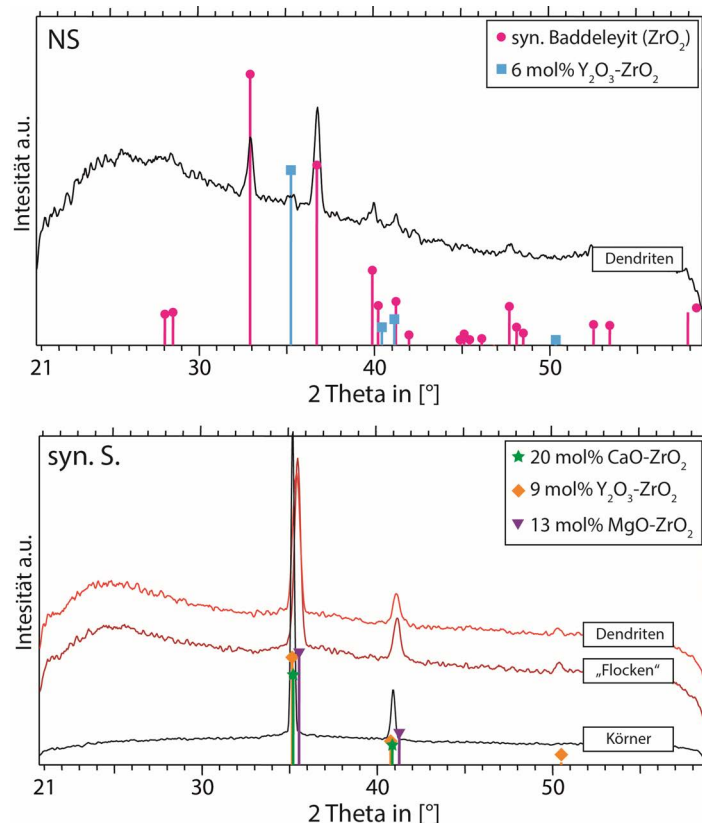


Abb. 6.2-7:  $\mu$ -XRD<sup>2</sup>-Analysen der rekristallisierten Phasen aus der NS-Schmelze (oben) und der syn.S.-Schmelze (unten).

Änderung des  $ZrO_2$ -Gehalts aber vermutlich auch des  $Y_2O_3$ , CaO und MgO-Gehalts in der residualen Schmelzphase zur Folge. Die maximale erreichte Löslichkeit von  $ZrO_2$  bzw.  $Y_2O_3$  in der syn.S.-Schmelze bei 1600°C kann somit anhand der auf RT abgekühlten Proben nicht exakt bestimmt werden (siehe Kapitel 6.2.3).

### 6.2.3 $ZrO_2$ - und $Y_2O_3$ -Aufnahmekapazität & Schmelzentwicklung bei 1600°C

Die Sättigungswerte für  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$  wurden für die NAS-, CAS-, CMAS und CMAS+-Schmelze durch statistisch verteilte Punktanalysen mit Hilfe von EMPA bestimmt (Abb. 6.2-8 gefüllte Symbole). Die EMP-Analysepunkte in der NS-Probe wurden so gewählt, dass ein ausreichend großer Abstand zu den neugebildeten Dendriten eingehalten wurde, um Fehlinterpretationen, hervorgerufen durch kristallisationsbedingten  $ZrO_2$ - bzw.  $Y_2O_3$ -Verlust, zu vermeiden. Da EMPA aufgrund der sehr fein verteilten flockigen Kristallite in der syn.S.-Schmelze nicht möglich war, wurden zur Ermittlung der Bulkzusammensetzung (Tab. 6.2-1) mehrere großflächige EDS-Messungen durchgeführt, wobei die flockenähnlichen Kristallite und die Schmelzphase gleichermaßen analysiert werden. Ein Problem stellt dabei die Mischanalyse von Schmelzphase und kristalliner Phase dar. Hierfür ist keine adäquate Matrixkorrektur durchführbar. Entsprechend ist der Fehler der quantitativen Analyse deutlich höher, als bei den matrixkorrigierten (ZAF-Korrektur) WDS-Analysen mittels EMPA. Ein weiteres Problem bei der Quantifizierung von Zr und Y mittels EDS stellt die schlechte energetische

Daraus schlussfolgernd lässt sich sagen, dass die dendritisch gewachsenen Kristallite in den Sättigungsproben NS und syn.S. sehr wahrscheinlich während des Experiments bei 1600°C aus einer  $ZrO_2$  übersättigten Schmelzphase gewachsen sind und somit im chemischen Gleichgewicht mit der koexistierenden Schmelze standen. Demnach ist davon auszugehen, dass der  $ZrO_2$  bzw.  $Y_2O_3$ -Gehalt der Schmelze nach 200 h bei 1600°C in etwa den Sättigungswert darstellt. Dagegen sind die flockenartigen Kristallite in der syn.S.-Probe auf einen Ausfällungsprozess aus einer übersättigten, unterkühlten Schmelzphase, während des Abkühlens zurückzuführen. Die Ausfällung hat wenigstens eine

Differenzierung der  $Y_{L\alpha 1}(1,9 \text{ keV})/L_{\beta 1}(2,0 \text{ keV})$  und der  $Zr_{L\alpha 1}(2,0 \text{ keV})/L_{\beta 1}(2,1 \text{ keV})$  Linien, in Kombination mit der Limitation auf max. 20 kV Beschleunigungsspannung beim verwendeten LEO® VP 1450 (Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland) dar. Dadurch kommt es zu Überlagerungseffekten beim Zr- und Y-Signal, welche eine gewisse Über- bzw. Unterbewertung der  $ZrO_2$ - und  $Y_2O_3$ -Anteile nach sich zieht. Durch Messungen mit deutlich höherer Beschleunigungsspannung (30-40 kV) hätte dieses Problem durch die Analyse der deutlich besser differenzierbaren  $K_{\alpha 1,2}(14,9 \text{ keV bei Y bzw. } 15,8 \text{ keV bei Zr})$  Linien kompensiert werden können, was allerdings aus technischen Gründen nicht möglich war. Die Abweichung zu den EMPA-Werten wurde, basierend auf Vergleichsmessungen von bekanntem, kristallinem Y-ZrO<sub>2</sub>, auf ca. ±10 % des Messwertes abgeschätzt. Die fehlende Matrixkorrektur wurde dabei noch nicht berücksichtigt. Der Fehlerbalken der EDS-Messungen ist in Abb. 6.2-8 deshalb als offene Linie angegeben.

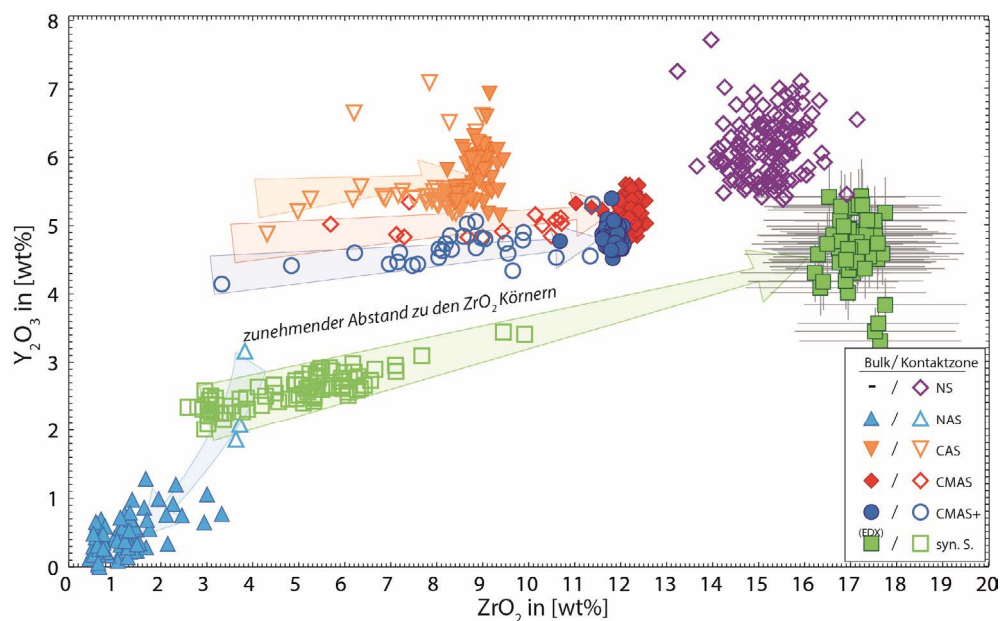


Abb. 6.2-8:  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ -Aufnahmekapazitäten der untersuchten Schmelzen nach 200 h bei 1600°C. Die ausgefüllten Symbole beziehen sich auf die freie Schmelzphase (Bulk) und die leeren Symbole repräsentieren die Schmelzphase in näherer Umgebung zu den  $ZrO_2$ -Körnern der T8Y-Keramik (Kontaktzone). Der  $ZrO_2$ - bzw.  $Y_2O_3$ -Gehalt ändert sich mit dem Abstand zu den  $ZrO_2$ -Körnern der T8Y-Keramik.

Wie die Analysen zeigen, ist der  $ZrO_2/Y_2O_3$ -Gehalt in der freien Schmelze am höchsten. In nächster Umgebung zu den  $ZrO_2$ -Körnern zeigen die Schmelzen meist deutlich niedrigere Werte für  $ZrO_2$  als in der Bulkschmelze. Diese Differenz steigt mit schwindendem Abstand zum  $ZrO_2$ -Material. Dies ist auf Diffusionsprozesse zurückzuführen, die beim Flüssigphasen-gestützten Sinterprozess bzw. dem  $ZrO_2$ -Kornwachstum ablaufen. Die  $Y_2O_3$ -Konzentration ist davon nur leicht betroffen. Dieses Verhalten wird vor allen Dingen in der CAS- und den beiden CMASs-Schmelzen und der syn.S-Schmelze beobachtet, da diese bei 1600°C eine sehr geringe Viskosität aufweisen und somit die nötigen Diffusionsprozesse sehr viel einfacher ablaufen können. Als Folge dessen wurden zur Bestimmung der tatsächlichen Sättigungswerte in der CAS-, CMAS sowie CMAS+-Probe (Tab. 6.2-1) ausschließlich Messpunkte in der Glasphase mit Abstand >500 µm vom  $ZrO_2$ -Material herangezogen.

Die NAS-Schmelze zeigt ein gegenläufiges Verhalten. Hier sind die kontaktnahsten Messpunkte am  $ZrO_2$ - und  $Y_2O_3$ -reichsten. Die hohe Viskosität, in Verbindung mit dem relativ schlechten Benetzungsverhalten der NAS-Schmelze auf YSZ, verhindert eine  $ZrO_2$ - bzw.  $Y_2O_3$ -Diffusion in die freie Schmelzphase und es kommt zu einer Ausbildung einer passivierenden gesättigten Schmelzschicht, die eine tiefgreifendere Korrosion sowie eine Anreicherung von  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$  in der Bulkschmelze unterbindet. Eine detaillierte Analyse folgt in Kapitel 6.4.3.7 „Einfluss Viskosität und (Benetzungsverhalten)“. Folglich wurde in der NAS-Probe auch kein flüssigphasengestütztes, übermäßiges Kornwachstum beobachtet. Zur Bestimmung des Sättigungswerts (Tab. 6.2-1) wurden bei der NAS-Probe die kontaktnächsten Messpunkte ausgewertet.

Tab. 6.2-1: Gemittelte Analysewerte der Schmelzen/Gläser nach 200 h bei 1600°C.

	Sättigung in [wt%]					
	NS	NAS	CAS	CMAS	CMAS+	syn.S.*)
SiO <sub>2</sub>	70,9 ±0,7 (81,7)	66,6 ±0,2 (75,4)	37,5 ±0,3 (47,3)	40,7 ±0,4 (45,3)	35,1 ±0,2 (42,0)	21,7 ±1,2 (27,7)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2 ±0,0 (0,1)	18,8 ±0,4 (12,5)	30,6 ±0,2 (22,7)	10,3 ±0,1 (6,8)	17,8 ±0,1 (12,5)	10,4 ±0,6 (7,8)
CaO	---	---	21,7 ±1,2 (21,9)	25,6 ±0,3 (30,6)	20,5 ±0,2 (26,2)	24,0 ±1,0 (32,8)
MgO	---	---	---	5,4 ±0,1 (8,9)	4,5 ±0,1 (8,1)	3,9 ±0,4 (7,3)
Na <sub>2</sub> O	6,6 ±0,2 (7,3)	8,4 ±0,1 (9,2)	---	---	---	---
MnO	---	---	---	---	---	5,8 ±0,3 (6,3)
NiO	---	---	---	---	0,5 ±0,0 (0,5)	---
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---	---	---	---	4,6 ±0,1 (2,1)	11,2 ±0,7 (5,4)
HfO <sub>2</sub>	0,5 ±0,1 (0,3)	0,2 ±0,1 (0,1)	0,2 ±0,1 (0,1)	0,3 ±0,1 (0,2)	0,2 ±0,1 (0,1)	1,7 ±0,7 (1,0)
ZrO <sub>2</sub>	15,4 ±0,3 (8,7)	3,7 ±0,1 (2,1)	9 ±0,1 (5,5)	12,2 ±0,2 (6,6)	11,8 ±0,1 (6,9)	17 ±1,7 (10,6)
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,3 ±0,2 (1,9)	2,4 ±0,6 (0,7)	5,9 ±0,2 (2,0)	5,2 ±0,1 (1,5)	4,9 ±0,1 (1,6)	4,7 ±0,5 (1,6)
ZrO <sub>2</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,44 (4,5)	1,54 (2,9)	1,53 (2,77)	2,35 (4,3)	2,41 (4,4)	3,62 (6,6)

\*) mittels EDX-Flächenanalyse ermittelte Werte  
Werte in Klammern () in [mol%]

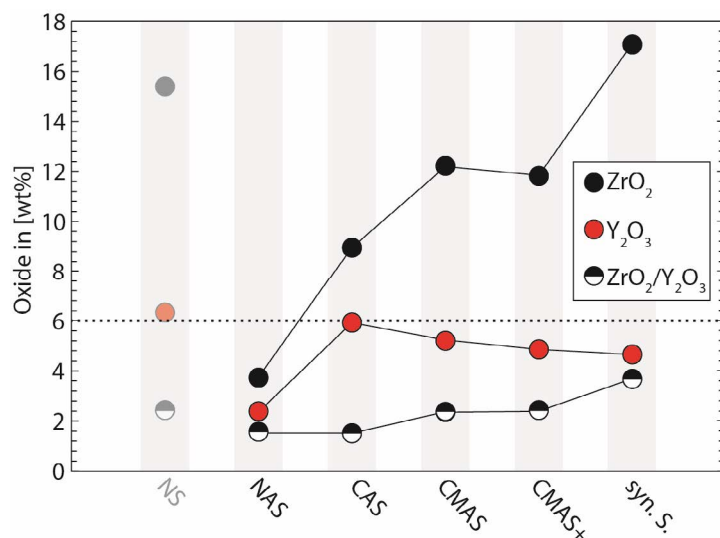


Abb. 6.2-9: Experimentell bestimmte  $ZrO_2$  bzw.  $Y_2O_3$  Sättigungswerte der unterschiedlichen Schmelzen und das resultierende  $ZrO_2/Y_2O_3$  Verhältnis. Das  $ZrO_2/Y_2O_3$  Verhältnis des T8Y-Ausgangsmaterials ist durch eine gestrichelte Linie markiert.

das  $ZrO_2/Y_2O_3$  Verhältnis des korrodierten T8Y-Ausgangsmaterials ( $ZrO_2/Y_2O_3 \approx 6$ ) gegenüber dem der Schmelzen, wird deutlich, dass anteilig erheblich mehr  $Y_2O_3$  aus der Keramik

Wie aus Tab. 6.2-1 und Abb. 6.2-9 zu entnehmen ist, gibt es deutliche Unterschiede in der  $ZrO_2$ -, aber weniger deutliche Unterschiede in der  $Y_2O_3$ -Löslichkeit der Schmelzen. Die Löslichkeit hängt in erster Linie vom chemischen Ungleichgewicht zwischen der  $ZrO_2$ -Keramik und der jeweiligen Schmelze ab. Dieses Ungleichgewicht ist somit der Antrieb für die  $ZrO_2$ -Korrosion.

Die Absolutgehalte an gelöstem  $ZrO_2$  übersteigen dabei in jedem Fall die des aufgenommenen  $Y_2O_3$ . Betrachtet man allerdings



ausgelaugt wird als  $ZrO_2$  aufgelöst. Somit ist klar, dass in allen untersuchten Proben eine Destabilisierung der YSZ-Keramik durch Stabilisatorauslaugung der Komplettauflösung des Materials vorangestellt ist.

Die maximale  $ZrO_2$ -Löslichkeit variiert sehr stark mit der chemischen Zusammensetzung und somit mit der Basizität der Schmelzen (Abb. 6.2-10). Diese Abhängigkeit gilt für alle, in Kapitel 4.5 aufgeführten Basizitätsberechnungsmodelle.

Für  $Y_2O_3$  gilt diese Abhängigkeit nicht (Abb. 6.2-9). Da es in allen untersuchten Schmelzen, zu sehr ähnlichen  $Y_2O_3$ -Werten kommt, liegt die Vermutung nahe, dass dies mit dem verwendeten T8Y-Material im Zusammenhang steht und eine weitere  $Y_2O_3$ -Auslaugung durch das begrenzte Angebot der 8 mol% ( $14,5 \text{ wt}\%$ ) stabilisierten  $ZrO_2$ -Keramik limitiert

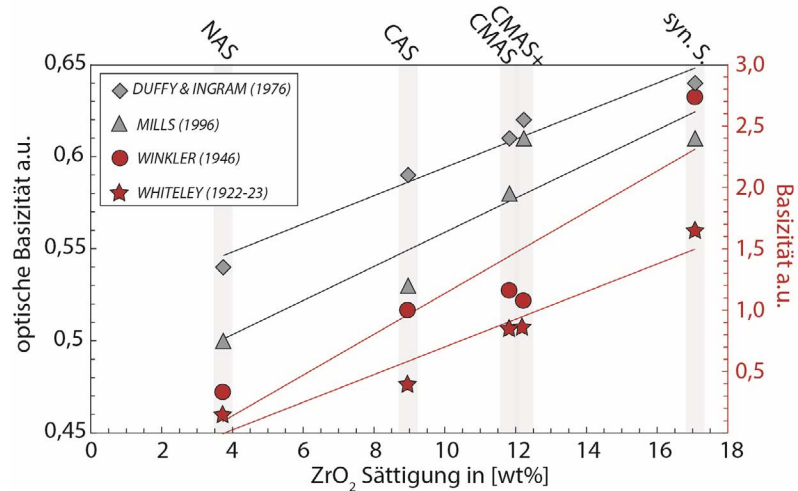


Abb. 6.2-10:  $ZrO_2$ -Aufnahmevermögen der analysierten Schmelzen in Abhängigkeit von der Basizität nach den gegebenen Berechnungsmodellen.

wird. Deshalb wurden entsprechende Tests mit höher  $Y_2O_3$ -stabilisiertem Material (GTS mit 17 wt%) durchgeführt. Hierfür wurden die CAS- und die NS-Schmelze gewählt, da sie die höchsten  $Y_2O_3$ -Werte aufweisen. Der Vergleich mit dem T8Y-Material zeigt, dass es keine Unterschiede in den ermittelten  $ZrO_2$ - und  $Y_2O_3$ -Werten gibt. Somit stellen die oben dargestellten Werte für  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$ , unabhängig vom verwendeten YSZ-Material, die tatsächlichen Sättigungswerte der jeweiligen Schmelze dar. Dies bedeutet wiederum, dass der scheinbare Grenzwert in der  $Y_2O_3$ -Auflösung einen anderen Ursprung haben muss.

Unter Nichtberücksichtigung der NAS-Probe zeigen  $Y_2O_3$  und  $ZrO_2$  in Abb. 6.2-9 gegenläufige Trends. Mit steigender Basizität steigt die Löslichkeit von  $ZrO_2$  und sinkt die Löslichkeit von  $Y_2O_3$ . Dies ist ein Hinweis auf unterschiedliche Rollen in der Glas-/Schmelzstruktur. Der starke Anstieg von gelöstem  $ZrO_2$  mit steigender Basizität spricht dafür, dass  $ZrO_2$  in den analysierten Schmelzen ausschließlich als saure Oxidkomponente fungiert und somit den netzwerkspaltenden Einfluss der netzwerk wandelnden Oxidkomponenten  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Na_2O$  durch die Kompensation der NBO-Ionen ausgleicht. Dagegen spricht der gleichzeitig leicht sinkende  $Y_2O_3$ -Gehalt für einen basischen Charakter der  $Y_2O_3$ -Komponente.

Für die Viskositätsentwicklung der Schmelzen wirkt sich die Aufnahme der Oxide somit unterschiedlich aus. Eine  $ZrO_2$ -Aufnahme hat somit eher eine Viskositätszunahme und eine  $Y_2O_3$ -Aufnahme eher eine Viskositätssenkung zur Folge. Dies wurde bereits durch die Glasstrukturuntersuchungen mittels Raman-Spektroskopie (siehe Kapitel 4.6.3) postuliert. Allerdings konnte dabei auch gezeigt werden, dass der Einbau von  $ZrO_2$  in die untersuchten Glasstrukturen, je nach Zusammensetzung, auch eine depolymerisierende Wirkung haben kann.

Um die initialen Oxidgehalte der Schmelzen nach 200 h bei 1600°C auf Konsistenz zu prüfen, wurde zusätzlich zum  $ZrO_2/Y_2O_3$ -Gehalt die Verteilung der Ausgangsoxide für jede Schmelze analysiert. Auf diese Weise kann eine Fraktionierung der Oxidkomponenten, hervorgerufen durch den Einbau in die kristallinen  $ZrO_2$ -Phasen bzw. ein Abdampfen während des Versuchs, untersucht werden. Insbesondere CaO und MgO, die in einigen Schmelzen als Hauptkomponenten vorliegen sind für den Einbau ins  $ZrO_2$ -Gitter bekannt.  $Na_2O$  dagegen zeigt bei hohen Temperaturen erhöhte Abdampfraten. Beide Prozesse sorgen für eine Änderung der Schmelzzusammensetzung und können daher Einfluss auf die Schmelzeigenschaften nehmen. Als Referenzkomponente für die initiale Zusammensetzung dient  $SiO_2$ , da es nicht im  $ZrO_2$ -Gitter löslich ist und somit den Wert der Ausgangszusammensetzung repräsentiert. Es wurden die Oxidverhältnisse  $CaO+(MgO)/SiO_2$  bzw.  $Na_2O/SiO_2$  der Gläser der Sättigungsproben mit der Ausgangszusammensetzung der Schmelzen verglichen.

Da  $Na_2O$  ebenfalls inkompatibel im  $ZrO_2$ -Gitter ist, können die beobachteten  $Na_2O$ -Verluste, insbesondere aus der NS-Schmelze, als Abdampfungsphänomen betrachtet werden. Abb. 6.2-11 zeigt die sich ändernden Oxidverhältnisse von  $Na_2O$  zum Referenzoxid  $SiO_2$  der Sättigungsproben gegenüber der theoretischen und der tatsächlichen Zusammensetzung vor Versuchsbeginn. Während das Glasnetzwerk der NAS-Zusammensetzung, durch die stabilisierende Wirkung der  $Al_2O_3$ -Komponente, sehr stabil und resistent gegen einen  $Na_2O$ -Verlust ist, kommt es bei der NS-Zusammensetzung, trotz des geschlossenen Platinfalttiegels, zu einem starken  $Na_2O$ -Verlust durch Abdampfen. In der NAS-Schmelze wird das  $Na_2O$  komplett vom  $Al_2O_3$  bzw. den  $AlO_4^{5-}$ -Tetraedern zum Ladungsausgleich gebunden und somit strukturell in das Glasnetzwerk eingebaut. In der NS-Schmelze fehlen Netzwerkstabilisatoren und das  $Na_2O$  bzw. die  $Na^+$ -Ionen liegen ungebunden vor und können somit das Netzwerk leichter verlassen. Durch die hohen Sintertemperaturen wird das  $Na_2O$  dem System entzogen und die Zusammensetzung verschiebt sich mit zunehmender Versuchsdauer hin zu niedrigeren  $Na_2O/SiO_2$ -Verhältnissen (siehe Abb. 6.2-11). Mit dem stetigen Verlust von  $Na_2O$  hingegen ändern sich die Schmelzstruktur und somit auch die Aufnahmefähigkeit

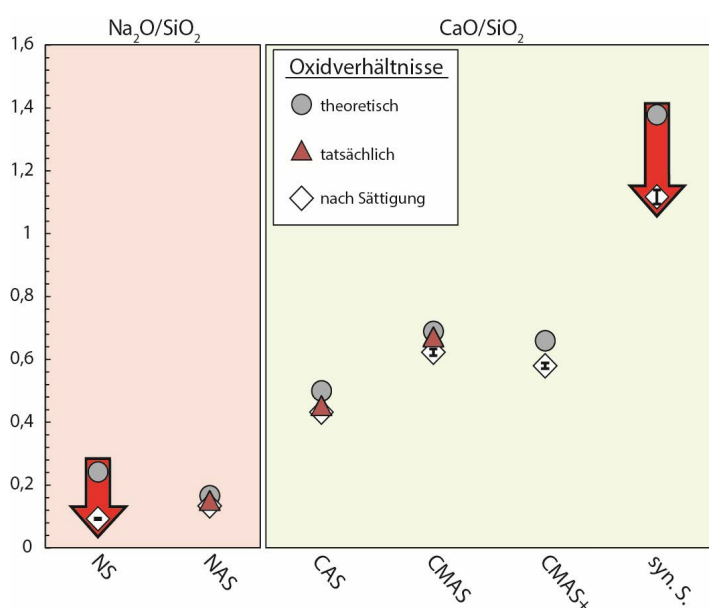


Abb. 6.2-11: Änderungen der Oxidverhältnisse  $Na_2O/SiO_2$  bzw.  $CaO/SiO_2$  während des Sättigungsexperiments bei 1600°C für 200 h.

ändern sich die Schmelzstruktur und somit auch die Aufnahmefähigkeit von  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$ . Für die ermittelten Sättigungswerte der NS-Schmelze (Tab. 6.2-1) bedeutet dies, dass sie vermutlich erst dann als konstant angenommen werden können, wenn kein  $Na_2O$  mehr das System verlässt und sich die chemische Zusammensetzung nicht weiter ändert. Im Hinblick auf das  $ZrO_2$ -Dendritenwachstum ist es somit wahrscheinlich, dass insbesondere die Aufnahmekapazität des netzwerkstabilisierenden  $ZrO_2$  durch den ständigen Verlust von  $Na_2O$  immer weiter gesenkt

wird, wodurch das zuvor bei höherem  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt aufgelöste  $\text{ZrO}_2$  bis zum Erreichen des momentanen Gleichgewichtswerts ausfällt und dadurch das stetige Dendritenwachstum bedingt.

Auch die Viskosität und die Basizität der NS-Schmelze ändern sich stetig durch den ständigen  $\text{Na}_2\text{O}$ -Verlust. Der  $\text{Na}_2\text{O}$ -Abdampfungsverlust beträgt bei der abgedecketen Sättigungsprobe nach 200 h bei  $1600^\circ\text{C}$  65 %! Nach BOCKRIS et al.<sup>[234]</sup> bewirkt bereits eine 50 %-ige Senkung des  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalts in einer NS-Schmelze eine Erhöhung der Viskosität von  $\sim 2,5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  ( $1600^\circ\text{C}$ ) auf  $27,5(!) \text{ Pa}\cdot\text{s}$  bei  $1600^\circ\text{C}$ . Gleichzeitig ändert sich die optische Basizität  $\Lambda$  von 0,55 auf 0,52 zu niedrigeren Werten. Daraus ergeben sich erhebliche Unterschiede in der Reaktivität und der Infiltrationsleistung. Berechnet man die Infiltrationstiefe für das gleiche Material, bei der gleichen Temperatur und der identischen Haltezeit mit den beiden Viskositätswerten nach dem Poirier-Geiger-Modell<sup>[43]</sup>, erhält man eine um 70 %! geringere Infiltrationstiefe. Für die nachfolgenden Korrosionsexperimente ist diese chemische Inkonsistenz ein Ausschlusskriterium für die NS-Schmelze, weshalb sie in der folgenden Arbeit nicht weiter berücksichtigt wird.

Wie die Auswertung des  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  Verhältnisses der jeweiligen Schmelzen zeigt (Abb. 6.2-11), kommt es in der CAS-Schmelze, den CMASs- und der syn.S.-Schmelze zu einem in dieser Reihenfolge ansteigenden  $\text{CaO}$ -Verlust. Die Gegenprobe liefern EMPA-Messungen der  $\text{ZrO}_2$ -Körner. Eine detaillierte Darstellung der Messergebnisse findet sich in Kapitel 6.4.3.9. In den  $\text{ZrO}_2$ -Körnern, welche im Kontakt zur CAS-, den CMASs- und der syn.S.-Schmelze standen, wurde ein  $\text{CaO}$  von ca. 0,4/1,4/1,9/4,4 wt% und ein  $\text{MgO}$  mit 0,0/0,4/0,4/0,5 wt% nachgewiesen.  $\text{SiO}_2$  konnte erwartungsgemäß in keinem der analysierten  $\text{ZrO}_2$  Körner nachgewiesen werden. Während das  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis in der CAS-Schmelze und den CMASs-Schmelzen, bedingt durch den nur geringen Einbau von  $\text{CaO}$  ins  $\text{ZrO}_2$ -Gitter, nur minimal absinkt, sinkt das  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis in der synthetischen Schlacke stark ab. Dies entspricht dem  $\text{CaO}$ -Verlust aus der Schmelze. Nach 200 h können die gemessenen  $\text{CaO}$ -Gehalte in den freischwimmenden  $\text{ZrO}_2$ -Körnern als konstant angesehen werden, da sie keinerlei Konzentrationsgefälle zum Schmelzkontakt hin zeigen. Die unterschiedliche  $\text{CaO}$ -Gehalte hängen indirekt mit der Basizität der jeweiligen Schmelze zusammen<sup>[309]</sup>. Eine ausführliche Diskussion zu diesem Thema findet sich ebenfalls in Kapitel 6.4.3.9 „Einfluss Basizität“.

Im Vergleich zum  $\text{Na}_2\text{O}$ -Verlust ist die  $\text{CaO}$ -Absenkung in den CMAS-Schmelzen und vor allem in der synthetischen Schlacke durch systeminterne Austauschprozesse bedingt. Die Bulksystemzusammensetzung ändert sich dabei nicht. Das System ist stabil. Daher ist bei den angestrebten Korrosionsexperimenten in Form von Tiegelversuchen davon auszugehen, dass es zu keinem Verlust einer Oxidkomponente kommt.

## 6.2.4 Zusammenfassung

Abb. 6.2-12 fasst die korrosionsbeeinflussenden Eigenschaften der analysierten Schmelzen auf YSZ im Einsatz als Feuerfestwerkstoff zusammen. In Abhängigkeit von der Schmelzzusammensetzung/-reaktivität/-basizität sind die Viskosität, das Benetzungsverhalten und die

ermittelten maximalen Aufnahmekapazitäten von  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$  aufgetragen. Eine steigende Basizität/Reaktivität bewirkt eine deutliche  $ZrO_2$ -Anreicherung und birgt somit ein hohes Korrosionspotential auf  $ZrO_2$ -Feuerfestmaterialien. Dieses hohe korrosive Potential wird durch eine sinkende Viskosität verstärkt, da der diffusive Materialabtransport weg von der Korrosionszone in die ungesättigte freie Schmelze stark erleichtert wird. Die Grundlage für diese intensiven Material-Schmelz-Interaktionen bildet eine gute Materialbenetzung (niedriger Benetzungswinkel), welche mit steigender Basizität auf den untersuchten  $ZrO_2$ -Substraten stark zunimmt. Somit kann folgende Korrosivitätsreihenfolge der untersuchten Schmelzen auf YSZ angegeben werden (NAS < NS < CAS < CMAS+ < CMAS < syn.S.).

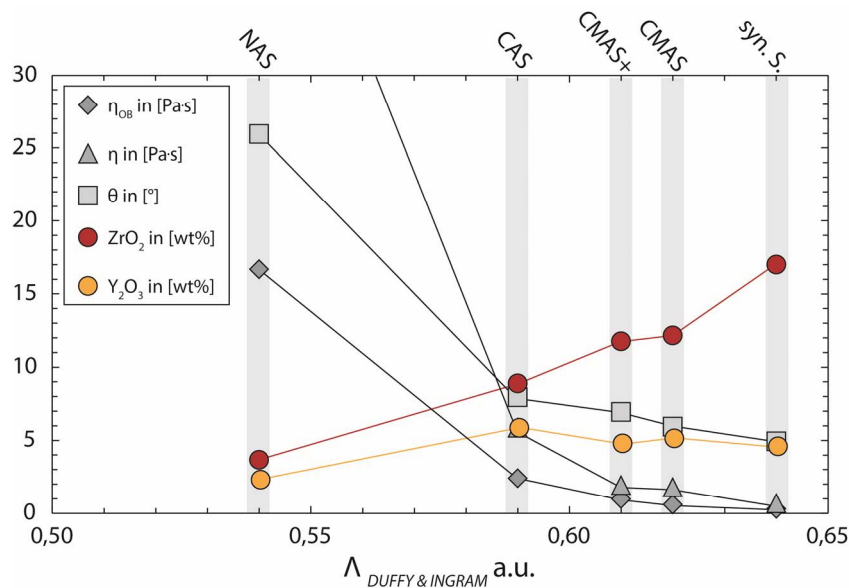


Abb. 6.2-12: Zusammenfassung der korrosionsbeeinflussenden Eigenschaften der untersuchten Schmelzen auf YSZ-Materialien.

Des Weiteren hat sich bei der Auswertung der Sättigungsexperimente gezeigt, dass nicht alle Schmelzen für die weiterführenden Korrosionsexperimente zur Bestimmung der Korrosionskinetik geeignet sind. Die NS-Schmelze ändert aufgrund des  $Na_2O$ -Verlusts während des Experiments bei hohen Temperaturen ihre Zusammensetzung und bietet somit keine konstanten Eigenschaften. Sie wird deshalb bei den folgenden Experimenten nicht berücksichtigt. Die syn.S-Schmelze wird ebenfalls nicht für die Korrosionsexperimente berücksichtigt. Hier kommt es zu starken  $ZrO_2$ -Ausfällungen während des Abkühlvorgangs. Dies wiederum verhindert die Ermittlung von  $ZrO_2$ -Diffusionsprofilen in der ans  $ZrO_2$ -Material angrenzenden Schmelzphase, was eine genauere Korrosionsmodellierung unmöglich macht.

Um die Korrosionskinetik der einzelnen Schmelzen auf  $ZrO_2$ -Materialien in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit zu analysieren, sind Korrosionsexperimente bei unterschiedlichen Temperaturen und verschiedenen Haltezeiten notwendig. Ebenso müssen Diffusionsprofile in Keramik und Schmelzphase erstellt und die Infiltrationstiefen der Schmelzen in die unterschiedlichen Keramiken ermittelt werden. Dies wird über Tiegelversuche anhand der FSZ-Materialien M10Y & T8Y und der PSZ-Materialien IBU3Y, SG3Y sowie IBU10Mg und SG10Mg im Kontakt zu den Schmelzen NAS, CAS, CMAS und CMAS+ realisiert. Weiterhin ungeklärt ist die genaue Korrosionskinetik von YSZ im Kontakt zu silikatischen Schmelzen. Dies wird anhand

von speziellen Tiegel-Einkristall-Experimente analysiert. Die Tiegel-Einkristall-Tests, sowie die Tiegeltestreihen werden in den beiden folgenden Kapiteln behandelt.

## 6.3 Kombinierte Tiegel-Einkristall-Tests im Kontakt zur CAS-Schmelze

In der Literatur beschränken sich die Arbeiten zu Korrosionsstudien von  $ZrO_2$ -Feuerfestmaterialien gegenüber silikatischen Schlacken und Schmelzen vor allen Dingen auf MSZ und CSZ<sup>[33-35, 37, 310]</sup>, da diese Stabilisatoren kostengünstiger als andere üblichen Stabilisatoren sind. Einige Studien von silikatischen Schmelzen und Schlacken im Kontakt zu ATZ (engl. alumina toughened zirconia) oder anderen stark  $ZrO_2$ -haltigen Kompositwerkstoffen wurden ebenfalls publiziert, u.a. von KATO & ARAKI (1986)<sup>[308]</sup>, die in Ihrer Studie die Korrosion von Zirkon ( $ZrSiO_4$ ) und einer Art ATZ-Keramik im Kontakt zu unterschiedlichen silikatischen Schmelzphasen vergleichen. Studien zum Thema Korrosion von YSZ-Feuerfestmaterialien gibt es nur wenige. Diese konzentrieren sich im Bereich der feuerfesten Anwendung hauptsächlich auf thermische Barriere Schichten (TBC), die auf Flugzeugturbinenschaufeln aufgebracht werden. Auf diesem Gebiet gab es in den letzten Jahren einige Neuveröffentlichungen u.a. von KRÄMER et al.<sup>[22]</sup>, RAI et al.<sup>[26]</sup>, WELLMAN et al.<sup>[27]</sup> und WU et al.<sup>[28]</sup>. Diese Arbeiten konzentrieren sich hauptsächlich auf die Analyse Bulkmaterialkorrosion, die vorrangig von der Mikrostruktur, dem Korngefüge bzw. der Korngröße abhängig ist. Der Korrosionskinetik einzelner Körner auf mikrostruktureller Ebene wird dabei eher weniger Beachtung geschenkt. Die genauen Korrosionsprozesse des eigentlichen YSZ-Materials sind daher weitestgehend unbekannt. Um jedoch präzise Vorhersagen zur Lebenszeit verschiedenster Bauteile treffen zu können, bedarf es einem genauen Verständnis der Vorgänge bei der Material-Schmelz-Interaktion, wie Fremdstabilisierung durch Schmelzkomponenten, Stabilisatorauslaugung, Destabilisierung, Phasentransformation, Volumenexpansion mit einhergehender Rissbildung und Kornzerfall. Auch Faktoren wie Korngefüge und Porosität sind entscheidende Einflussgrößen für die Korrosion, die für eine ganzheitliche Betrachtung beachtet werden müssen.

Um zum einen die Korrosionsvorgänge von Y-FSZ im Kontakt zu einer silikatischen Schmelze, unabhängig von Porosität und Korngröße/Kornrenzphasen, betrachten zu können und zum anderen aber auch den Einfluss dieser Größen abschätzen zu können, wurde für diese Arbeit ein spezieller Versuchsaufbau entwickelt, der sowohl die Reaktionen eines Einkristalls als auch die Reaktionen einer polykristallinen Keramik auf den korrosiven Angriff einer silikatischen Schmelze innerhalb einer Probe aufzeigt. Dies hat den Vorteil, dass die Versuchsbedingungen für beide Proben identisch sind, wodurch eine Vergleichbarkeit gewährleistet wird.

### 6.3.1 Experimentelle Durchführung

Die  $ZrO_2$ -Materialien für das kombinierte Tiegel-Einkristall-Experiment haben idealer Weise die gleiche chemische Zusammensetzung und wenigstens identische  $ZrO_2$ -Phasenbestände. Die Minimierung der korrosionsbeeinflussenden Unterschiede, zu denen auch der Phasenbestand und die chemische Ausgangszusammensetzung zählen, ist Voraussetzung für einen

problemlosen Vergleich der Materialien. Auch an das Test-Setup und die Probengeometrie werden für diese Zwecke besondere Bedingungen gestellt. Um die Korrosionskinetik beider Materialien über die gesamte Füllhöhe des Tiegels direkt miteinander vergleichen zu können, müssen die der angreifenden Schmelzphase zugewandten Seiten möglichst eben und senkrecht bzw. parallel zueinander stehen und einen ungehinderten Kontakt zur Schmelze aufweisen. Für den experimentellen Aufbau wurden deshalb dichtgesinterte, zylindrische FSZ-Tiegel mit  $\sim 8$  mol% (15 wt%)  $Y_2O_3$ , mit den durchschnittlichen Maßen  $\sim 36,4$  mm x  $\sim 20,5$  mm x  $\sim 15,8$  mm ( $H \times \varnothing_A \times \varnothing_i$ ) (Metoxit AG, Thayngen, Swiss) und doppelseitig polierte, nominell identisch zusammengesetzte (100)-Einkristallschnittlagen, im Weiteren als SC (engl. single crystal) bezeichnet, mit den Abmessungen 10 mm x 10 mm x 0,5 mm ( $L \times B \times H$ ) (MTI Corporation, Richmond, USA) verwendet. Wie sich allerdings bei der Ausgangsmaterialcharakterisierung herausstellte, zeigt das SC-Material im Stabilisatorgehalt im Vergleich zu den Herstellerangaben eine starke Abweichung (siehe Kapitel 3.3.3). Über WDS-Analysen konnte ein  $Y_2O_3$ -Gehalt von  $\sim 12$  mol% ( $\sim 21,5$  wt%) ermittelt werden. Somit konnte eine identische chemische Zusammensetzung für diese Testreihe nicht gewährleistet werden.

Als korrosives Medium wurde die CAS-Schmelze gewählt, da diese eine möglichst einfache Zusammensetzung aufweist (siehe Kapitel 4.4), deren Komponenten ebenfalls als Hauptkomponenten einer gängigen Schlacke bzw. silikatischen Schmelze aus der metallschmelzenden Industrie bzw. der Luft und Raumfahrt auftreten. Weiter ist diese Zusammensetzung bereits hinreichend auf ihre Viskosität untersucht worden, welche bei  $1600^\circ C$  Versuchstemperatur eine wichtige Rolle im Korrosionsprozess spielt. So wurde die Viskosität  $\eta$  bei  $1600^\circ C$  experimentell auf  $\sim 1,42$  Poise bestimmt<sup>[261-263]</sup>, was einem Wert von  $\sim 2,63$  Pa·s entspricht. Mit den im Rahmen dieser Arbeit evaluierten Viskositätsmodellen<sup>[213, 222, 223, 225, 226, 233]</sup> konnten Werte von 5,9-2,46 Pa·s (1,77-1,40 Poise) errechnet werden (Kapitel 4.6), welche den experimentellen Daten sehr nahe kommen. Bedingt durch gemäßigte Basizität ist die CAS-Schmelze zwar reaktiv gegenüber  $ZrO_2$ , das Benetzungsverhalten (siehe Kapitel 5.2.6) dabei aber nicht so gut, dass ein starkes Spreiten auf der Keramikoberfläche einsetzt, die zu einer kompletten Auflösung des Kornverbunds entlang der Korngrenzphasen führt (siehe Kapitel 6.2.2). Somit ist es möglich ein Korrosionsprofil im Kontaktbereich zwischen Material und Schmelze zu erstellen, um die Auslaugungs- bzw. Auflösungsraten von  $Y_2O_3$  bzw.  $ZrO_2$  genau zu studieren.

In Abb. 6.3-1 ist der schematische Versuchsaufbau dargestellt. Das SC-Plättchen wurde mit Hilfe einer Platinklammer in aufrechter Position in die Mitte des  $ZrO_2$ -Tiegels gestellt, welcher anschließend mit dem Glaspulver der CAS-Zusammensetzung gefüllt wurde. Als Schutz vor evtl. austretender Schmelze wurde die Probe in einen Platintiegel gestellt. Dieser bietet, gegenüber einem herkömmlichen Schutztiegel aus  $Al_2O_3$ , einige Vorteile. Er ist thermoschockresistent, die Probe kann nach dem Versuch einfach mittels Platinschuhzange aus dem Ofen genommen werden und er behindert den Abkühlvorgang beim Abschrecken nach dem Experiment durch die Dünnwandigkeit und hohe Wärmeleitfähigkeit nicht.

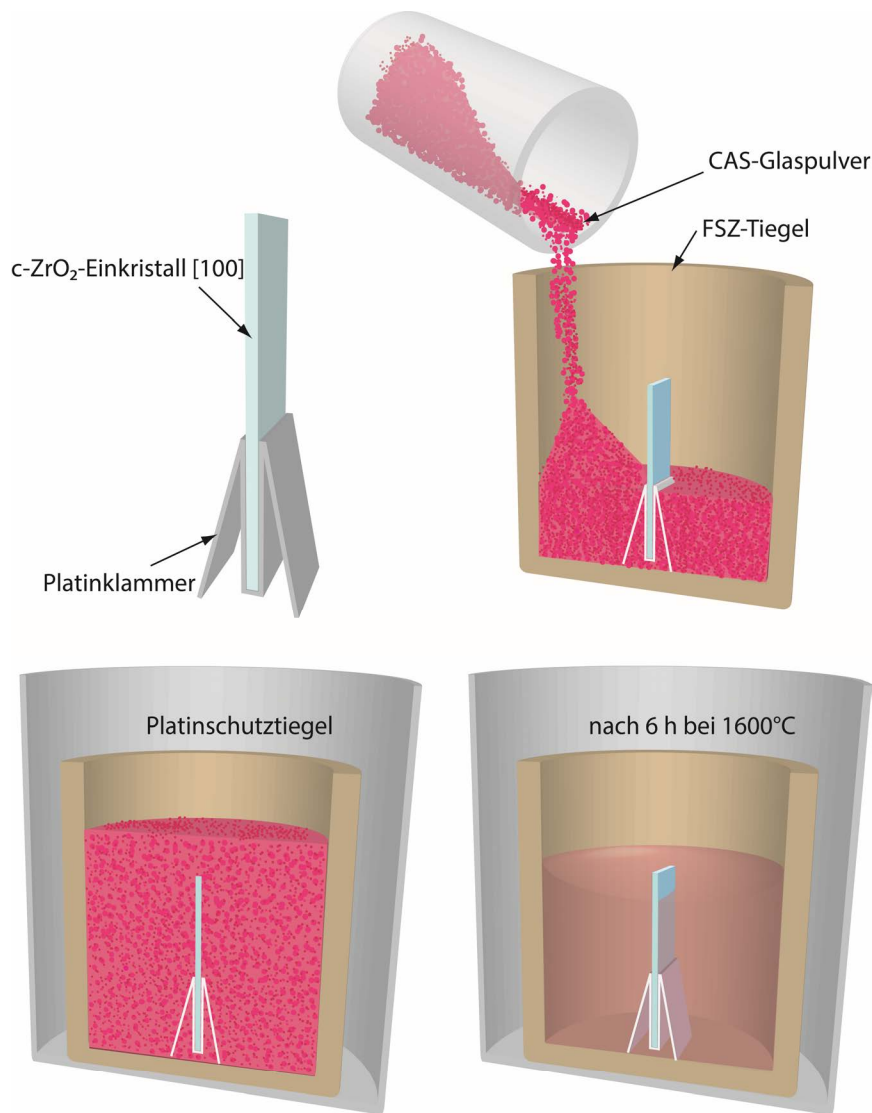


Abb. 6.3-1: Schematischer Aufbau des kombinierten Einkristall-Tiegel-Experiments mit Platinschutztiegel.

Die entsprechend präparierte Versuchsanordnung wurde in einem aufrecht stehenden Bottom-Loader-Rohröfen vom Typ BLF1700 (Carbolite, Hope, UK) für die Versuchszeit von 0,5 h, 1 h, 6 h bzw. 12 h bei 1600°C gehalten. Die Proben wurden danach in einem Luftstrom innerhalb weniger Minuten auf RT abgekühlt um einen Kristallisationsprozess kinetisch zu unterbinden. Anschließend wurden sie in der Hälfte geteilt und jeweils eine Scheibe herauspräpariert, die für die Untersuchungen mit einer 1 µm Diamantsuspension poliert wurde. Die folgende Abb. 6.3-2 zeigt eine detaillierte Übersichtskarte der vier präparierten Querschnitte nach den angegebenen Haltezeiten. Es wurde ein Koordinatensystem über die Probenskizzen gelegt, um im weiteren Verlauf eine Orientierung zu erleichtern und gezielt Probenstellen ansprechen zu können. So wird beispielsweise die SC-Spitze in der 1 h-Probe, die in Abb. 6.3-2 mit b) bezeichnet wird, mit den Koordinaten b-h6 beschrieben.



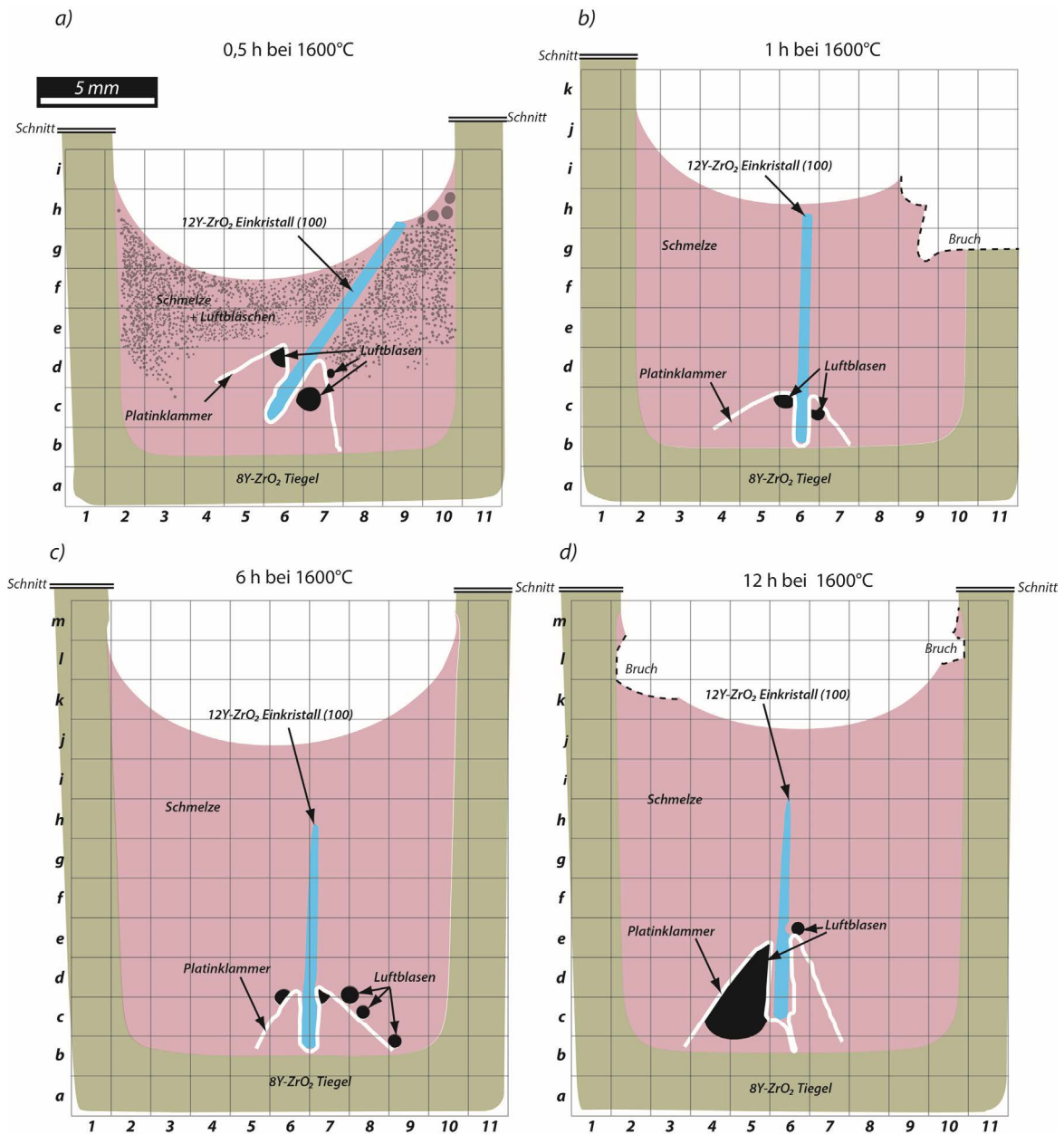


Abb. 6.3-2: Detaillierte Skizzen der präparierten Schlifflinien mit überlagertem Koordinatensystem zur besseren Orientierung. a) 0,5 h bei 1600°C, b) 1 h bei 1600°C, c) 6 h bei 1600°C und d) 12 h bei 1600°C. Beispiel der Koordinatenangabe, wie sie in der folgenden Arbeit Verwendung findet: Die Spitze des SC der 1 h Probe (b) hat demnach die Koordinaten b-h6.

## 6.3.2 Ergebnisse & Diskussion

Die makroskopischen bzw. mikroskopischen Korrosionserscheinungen, wie Materialabtrag (Kapitel 6.3.2.1) bzw. Änderungen im Korngefüge (Kapitel 6.3.2.2) wurden mit Hilfe der optischen Mikroskopie bzw. der Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt. Die chemischen Analysen der korrodierten ZrO<sub>2</sub>-Materialien und der angreifenden Schmelzphase erfolgte mittels EMPA (Kapitel 6.3.2.3) und die strukturelle Phasenanalyse der korrodierten ZrO<sub>2</sub>-Materialien mit Hilfe von  $\mu$ -XRD<sup>2</sup> und der Raman-Spektroskopie (Kapitel 6.3.2.4). Abschließend werden die erzielten Ergebnisse zur Korrosionsmodellierung herangezogen (Kapitel 6.3.3).

### 6.3.2.1 Makroskopische Beurteilung der Materialkorrosion

Die Schmelzen in den Tiegeln sind homogen ohne jegliche Schlierenbildung. Weiter sind die zu Glas erstarrten Schmelzen, mit Ausnahme der 0,5 h-Probe, komplett entgast. Lediglich vereinzelt und gerade unterhalb und auf der Platinklammer sind einige Luftblasen zu erkennen. Bei der 0,5 h-Probe ist es aufgrund der sehr geringen Haltezeit zu keiner vollständigen Entgasung gekommen. Die Luft, die durch das lose geschüttete Glaspulver ins System gelangt, benötigt eine gewisse Zeit, um an die Oberfläche des aufgeschmolzenen Glases zu gelangen. Die Zeit von 0,5 h hat dafür nicht ausgereicht, wodurch sich die sehr vielen, kleinen, feinverteilten Luftbläschen in der oberen Hälfte des Schmelzreservoirs erklären lassen. Wie auch bereits aus den Benetzungsversuchen mit der CAS-Schmelze bekannt ist (siehe Kapitel 5.2.4), zeigt die Schmelzphase am 3-Phasenpunkt zwischen Fest-, Flüssig- und Gasphase eine sehr gute Benetzung, was eine wesentliche Voraussetzung für intensive Material-Schlacke-Interaktionen darstellt. Diese werden auch bereits makroskopisch besonders an den Tiegelwänden der 6 h- und 12 h-Probe in Form einer Spülkantenbildung sichtbar (vgl. Abb. 6.3-2 c-m1 & m10 bzw. d-m2 & m10).

Auch anhand der SC-Profile, die mit zunehmender Haltezeit immer spitzer zulaufen und deutlich von ihrer ursprünglichen 500 µm Stärke verloren haben, lassen sich die starken Material-Schmelz-Interaktionen ablesen. Durch die Platinklammer wird der Material-Schmelzaustausch stark gehemmt, wodurch die ursprüngliche Stärke der SC-Plättchen überwiegend erhalten bleibt. Abb. 6.3-3 zeigt einige Aufnahmen der SC-Spitzen nach 0,5 h, 1 h, 6 h und 12 h und der Spülkante der 12 h-Probe. Es fällt auf, dass die Tiegelwand einem gewissen Materialverlust unterliegt, und dass die SC sich mit zunehmender Haltezeit immer stärker nach oben hin verjüngen (dolchartig zulaufen). Im Durchlicht (nicht dargestellt) ist zu erkennen, dass sich das SC-Material, vom Rand beginnend, von ursprünglich klar und transparent zu weißlich trüb ändert, was auf den Zerfall des SC in einzelne Domänen zurückzuführen ist.

Um den Materialabtrag, der durch die Korrosion und die Materialauflösung entstanden ist, quantifizieren zu können, wurden die Restdicken der SC-Proben und der Tiegelwände mit Hilfe mikroskopischer Aufnahmen und dem Programm TSVIEW (Tucsen Imaging Technology Co.,Ltd., Fujian, China) ermittelt. Für die SC-Proben ist dies problemlos möglich. Bei der Ausmessung der Tiegelwandungen kommt es allerdings zu Problemen. Dadurch dass es sich um zylindrische Körper handelt, die präparationsbedingt nicht exakt mittig und senkrecht aufgeschnitten werden konnten, kommt es selbst bei der Wandstärkenvermessung eines unbenutzten Tiegelquerschnittes zu erheblichen Schwankungen. Deshalb ist eine exakte Ermittlung der Restwandstärke bzw. des Materialverlusts anhand der Restwandstärkenvermessung nicht möglich.

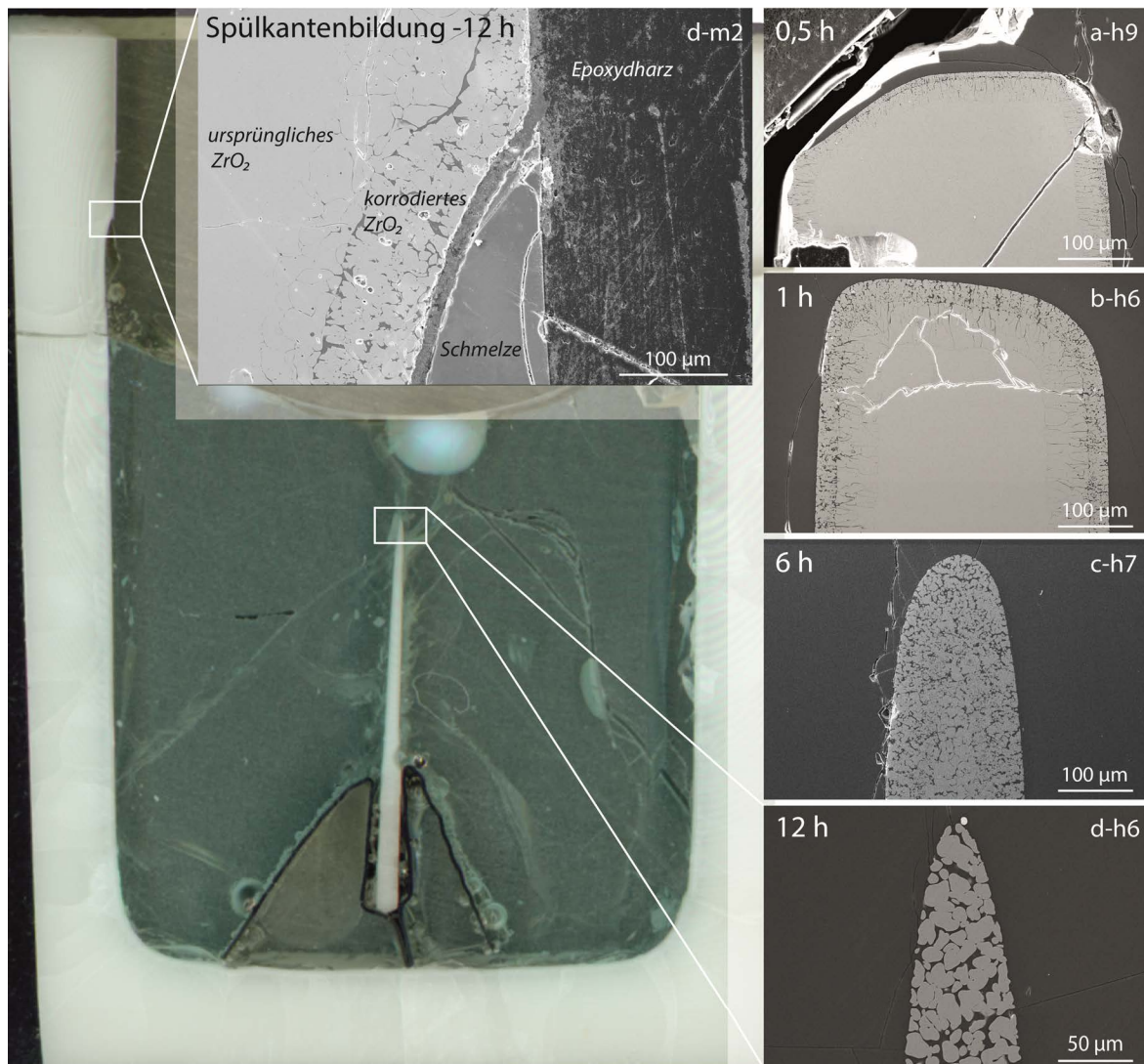


Abb. 6.3-3: Makroskopische Korrosionserscheinungen der Tiegelwandung und der SC-Probe.

Unter folgenden Annahmen ist eine grobe, relative Abschätzung des Materialverlusts an den Tiegelwänden dennoch durchführbar:

- 1) Alle Tiegel wurden mit demselben Grad an Schräglage, an identischer Position aufgeschnitten.
- 2) Sie besaßen vor dem Versuch alle eine einheitliche Wandstärke.

Hierfür wurden alle Proben anhand zweier Referenzflächen parallel zueinander ausgerichtet, um eine identische Messrichtung orthogonal zur ursprünglichen Tiegelkante zu gewährleisten. Der Tiegelboden und die innere ursprüngliche Kante der Tiegelwand, die bei allen Proben oberhalb der Spülkante noch in Resten vorhanden ist, dienen als Referenzflächen.

Die ausgewerteten, zu vergleichenden Flächen beschränken sich bei den Tiegelwandungen auf die gerade und parallel zu den SC verlaufenden, von Schmelze bedeckten Bereiche, die nach oben durch die Spülkante und nach unten durch den Eckenradius (ca. 2000 µm über dem Tiegelboden) begrenzt werden (siehe Skizze Abb. 6.3-4).

Bei den SC-Proben ist der auswertbare Bereich auf den freistehenden Teil oberhalb der Plattklammer bis zur ehemaligen Spitze begrenzt. Da die SC-Dicken mit 500  $\mu\text{m}$  konstant sind und die SC-Proben bei der Präparation  $\pm$ senkrecht angeschnitten wurden, kann die SC-Reststärke bzw. der sich daraus ergebende Materialverlust pro Seite (siehe Skizze Abb. 6.3-4) im Gegensatz zu den Tiegelwänden sehr genau bestimmt werden.

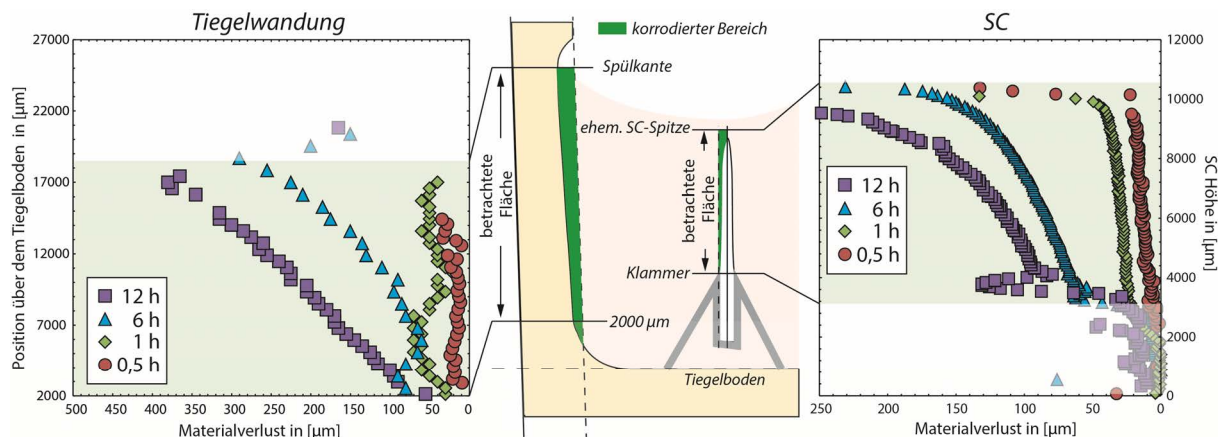


Abb. 6.3-4: Gemessener korrosiver Materialverlust anhand der restlichen Tiegelwandstärke und der SC-Reststärke der 0,5 h-, 1 h-, 6 h- und der 12 h-Probe. Das Schema (Mitte) illustriert die Sachverhalte in der Probe und zeigt die definierten auswertbaren Bereiche.

In beiden Plots fällt auf, dass der absolute Materialverlust mit der Zeit deutlich zunimmt. Dies gilt gleichermaßen für die SC- als auch die Tiegel-Proben. Des Weiteren bildet sich beim Tiegel, als auch beim SC, mit der Zeit eine levelabhängige Materialkorrosion aus. Zu Versuchsbeginn (0,5 h und 1 h) kann, besonders an den Tiegelwänden, über die gesamte Analysehöhe ein gleichmäßiger Materialabtrag gemessen werden. Dies ändert sich mit zunehmender Versuchsdauer. Bei 6 h und 12 h wird deutlich, dass die Korrosion mit zunehmender Höhe von unten (Tiegelboden) nach oben (Spülkante/SC Spitze) sehr stark zunimmt. Auch dies gilt sowohl für die SC- als auch die Tiegel-Proben. Bei den SC-Proben wird dies zusätzlich durch den Effekt der Kantenrundung verstärkt. Dabei wird der im Querschnitt rechteckige SC besonders an den Kanten durch die Schmelzphase angegriffen, was zu einer zunehmenden Abrundung der Kanten und somit gesteigerten Korrosionsraten führt. Die Kombination dieser Prozesse lässt die SC-Proben im Querschnitte eine dolchartige Form annehmen. Im Abb. 6.3-4 (rechts) äußert sich der hohe Materialverlust durch die zunehmende Abflachung des Kurvenverlaufs mit zunehmender Höhe. Besonders stark ist dies bei den fortgeschrittenen Versuchsdauern von 6 h und 12 h zu erkennen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es im oberen Teil von Tiegel und SC zu dem stärksten Materialverlust bzw. zur höchsten Korrosion kommt. Dies gilt besonders im Bereich des Tripelpunktes zwischen der Atmosphäre, der Schmelzphase und der Keramik, wo der Materialverlust am höchsten ist. Die Ausbildung einer Spülkante, die durch den Marangoni-Effekt erzeugt wird<sup>[311-313]</sup>, ist verantwortlich für den stark erhöhten Materialabtrag. Durch die Reaktion der Keramik mit der Schmelze und deren partielle Auflösung in der letzteren kommt es zu einer Änderung der Grenzflächenenergien und der Schmelzdichte am Trippelpunkt, was zu einer steigenden konvektiven Schmelzströmung führt, welche eine erhöhte Korrosion nach sich zieht.

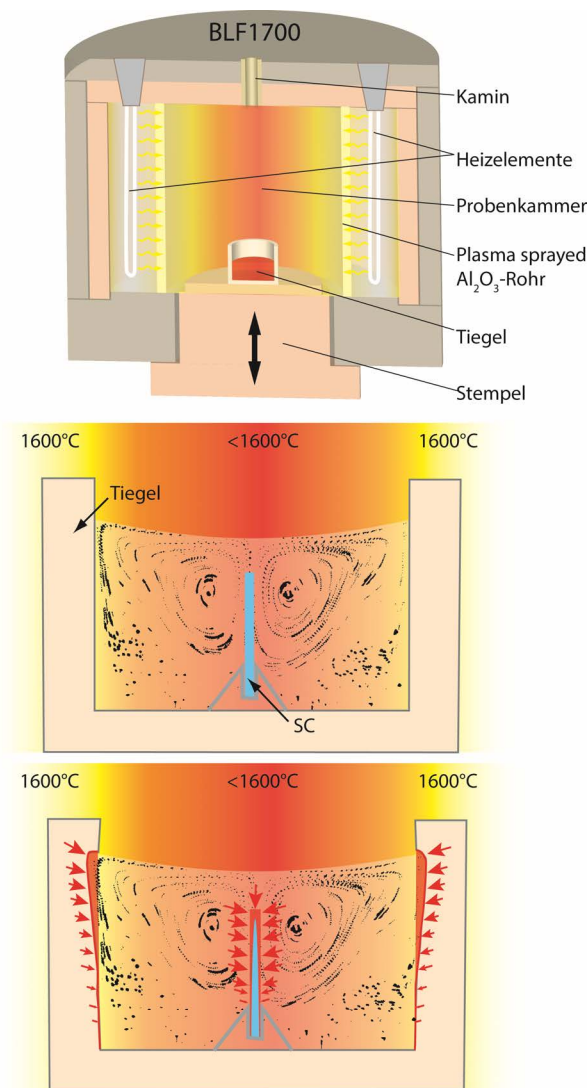


Abb. 6.3-5: Schematischer Aufbau des BLF1700-Ofens (oben). Konvektionsbasierte Korrosionserscheinungen an Tiegelwand und SC (Mitte und unten). Die eingezeichneten Konvektionszellen basieren auf Beobachtungen einer durch Temperaturdifferenz erzeugten Konvektionszelle (vgl. SCHWABE et al.<sup>[314]</sup>) in einem mit Schmelze gefüllten Tiegel. Die Größe der roten Pfeile gibt die Strömungsgeschwindigkeiten an, welche mit der Stärke des Materialabtrags korrelieren.

nicht ausgeschlossen werden. Diese geringen Unterschiede würden bereits ausreichen, um eine Konvektionszelle in der Schmelzphase im Tiegelinneren (Abb. 6.3-5), wie von SCHWABE et al.<sup>[314]</sup> und HINTZ et al.<sup>[315]</sup> nachgewiesen, zu erzeugen.

Die resultierenden Konvektionszellen konzentrieren sich aufgrund der Tiegelgeometrie auf die obere Hälfte des Schmelzreservoirs und erzeugen dort, durch die erhöhten Fließgeschwindigkeiten, einen höheren Materialabtrag. In der unteren Hälfte des Tiegels, in der Eckregion zwischen Wand und Boden und direkt über dem Boden, zeigt das Schwabe-Modell kaum Bewegung. Dadurch ist in diesen Bereichen ein schneller konvektiver Materialabtransport nicht gegeben. Dies führt zu einer Verlangsamung der Korrosion. Betrachtet man nun die in Abb. 6.3-4 dargestellten Materialverlust an Tiegelwand und SC, lassen sich folgende Aussagen treffen:

Aber auch unterhalb der Spülkante, im Speziellen bei der 6 h- und 12 h-Probe, kommt es an den Tiegelwandungen und den SC-Proben nachweislich zu erhöhten Korrosionsraten im Vergleich zur bodennahen Region, wie die Analyse der Materialverlusten (Abb. 6.3-4) belegen. Diese Korrosionsphänomene können auf das spezielle Konvektionsmodell zurückgeführt werden, das sich während der Durchführung der Tiegeltest aufgrund von leichten thermo-chemischen Varianzen bildet.<sup>[314-316]</sup>.

SCHWABE et al.<sup>[314]</sup> und HINTZ et al.<sup>[315]</sup> zeigten in ihren Arbeiten, dass bereits geringe thermische Unterschiede (<5°C) von der Außenseite zum Inneren eines mit Flüssigphase gefüllten Tiegels Konvektionszellen entstehen lassen, die in ihrem Ausmaß und ihrer Form die beobachteten Korrosionsphänomene erklären können. Der Aufbau des im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Bottom-Loader-Rohrofens lässt den Schluss zu, dass die Tiegelaußenwände aufgrund ihrer den Heizelementen parallel zugewandten Fläche eine um wenige °C höhere Temperatur erfahren, als die dazu senkrecht stehenden Flächen des Tiegelbodens und der Tiegeloberseite. Auch ein zum Tiegelinneren gerichteter Temperaturgradient von wenigen °C kann

- (1) Der konvektionsbedingte Korrosionsbeitrag ist bei der 0,5 h- und der 1 h-Probe (Tiegel & SC) nicht messbar bis sehr gering. Einen Beleg dafür bieten die steilen, beinahe senkrechten Verläufe der Materialverlustkurven (Abb. 6.3-4). Es herrscht auf der gesamten Analysehöhe  $\pm$  die gleiche Korrosionsrate von oben (Spülkante) nach unten (Tiegelboden). Die Korrosion ist hierbei zunächst durch die  $ZrO_2/Y_2O_3$ -Löslichkeit in der CAS-Schmelze gesteuert. Die deutliche Levelabhängigkeit der Korrosions- bzw. Materialverlustrate bei längeren Haltezeiten (6 h und 12 h), mit sehr hohen Raten im oberen Bereich und sehr niedrigen Raten im unteren Bereich, ist auf das Einsetzen der Schmelzkonvektion zurückzuführen. Der konvektive Materialabtransport vom Material-Schmelzkontakt bzw. die ständige Zuführung von ungesättigter Schmelze sorgt für einen erhöhten Materialabtrag. Mit zunehmender Sättigung der Bulk-schmelze verschwindet dieser Effekt.
- (2) Durch die fehlende Konvektion in Bodennähe sind die Korrosion und der Materialabtrag sehr gering und hauptsächlich diffusionsgesteuert. Durch die stetig zunehmenden Gehalte an  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$  (Sättigung) der Schmelze verlangsamt sich dieser Prozess zusätzlich.
- (3) Der sehr hohe Materialabtrag am Trippelpunkt ist auf die zusätzliche Marangoni-Konvektion zurückzuführen.

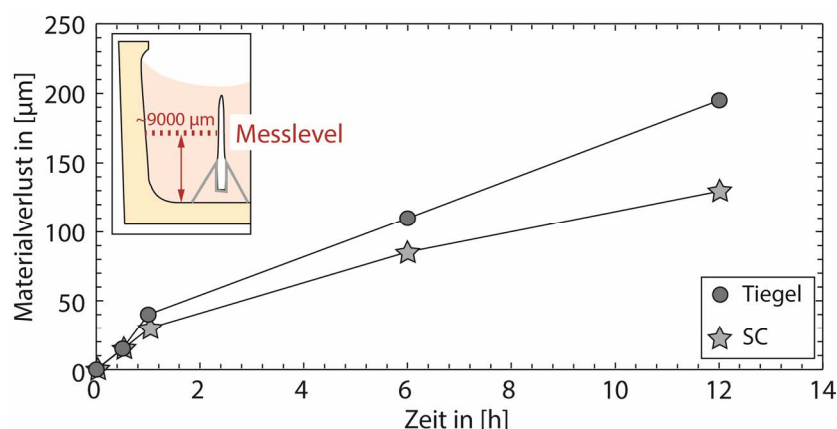


Abb. 6.3-6: Die nach obigem Prinzip ermittelten Materialverlustraten für das SC- und das Tiegelmaterial nach 0,5 h, 1 h, 6 h und 12 h ca. 9000  $\mu\text{m}$  oberhalb des Tiegelbodens.

Die absoluten Materialabtragswerte sind in Abb. 6.3-6 gegen die Zeit aufgetragen, um einen ersten abschätzenden Vergleich der Korrosions-/Materialverlustraten zwischen dem polykristallinen und dem monokristallinen Y-FSZ-Material anstellen zu können. An dieser Stelle sein nochmals darauf

hingewiesen, dass die absolute Korrosionsrate bzw. die Materialverlustrate aus geometrischen und präparationstechnischen Gründen lediglich bei den SC-Proben exakt bestimmt werden konnte, weshalb ein direkter Vergleich mit dem Tiegelmaterial fehlerbehaftet ist. Für den Vergleich wurde alle Proben auf identischer Höhe, bei  $\sim 9000 \mu\text{m}$  über dem inneren Tiegelboden (für Tiegelwandmessungen) und  $\sim 7000 \mu\text{m}$  SC-Höhe (für die SC-Proben), gemessen (vgl. Messlevel Abb. 6.3-6). Dies schließt etwaige Fehleinschätzungen durch den Effekt der levelabhängigen Materialkorrosion aus.

Bedingt durch die zunehmende Schmelzsättigung ist in Abb. 6.3-6 direkt ersichtlich, dass es sich beim Materialabtrag über die Zeit um keinen linearen Prozess handelt. Die Abtragsrate

lässt mit der Zeit nach. Eine deutliche Änderung erfolgt bei ca. 1 h. Der Grund hierfür ist die Ausbildung einer  $ZrO_2$ -gesättigten Schmelzschicht am direkten Material-Schmelz-Kontakt (detaillierte Diskussion siehe Kapitel 6.3.2.3). Weiter ist zu sehen, dass es zu Beginn (0,5 h) noch keine merklichen Unterschiede im Materialabtrag zwischen den polykristallinen Tiegel und den SC-Proben gibt. Nach 1 h werden erste Unterschiede sichtbar. Der Materialverlust durch die Materialauflösung in die Schmelzphase (Differenz von ursprünglicher Wandstärke zur Restwandstärke bzw. Differenz von der Hälfte der ursprünglicher SC-Dicke zur Hälfte der Restdicke) ist für das monokristalline Material niedriger, als für die polykristalline Keramik. Diese Unterschiede können mehrere Ursachen haben. Durch die vorherrschende Konvektionszelle ist ein Einfluss des Flussregimes in der Schmelze plausibel. Es ist nicht davon auszugehen, dass unter Versuchsbedingungen, bei den in Abb. 6.3-6 verglichen Probenstellen, eine identische Flussgeschwindigkeit herrscht und somit identische Voraussetzungen gegeben sind. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird darauf noch genauer eingegangen werden. Auch die Unterschiede in der chemischen Ausgangszusammensetzung der beiden YSZ-Materialien haben einen Einfluss auf die unterschiedlichen Abtragsraten, wie in Kapitel 6.3.2.3 anhand von chemischen Analysen aufgezeigt wird. Die Evaluierung der mikroskopischen Korrosionsphänomene und eine damit einhergehende, vergleichende Analyse der Korrosionskinetik auf Korngrößenebene zwischen einem monokristallinen und einem polykristallinen Material, sind davon jedoch weitestgehend unabhängig. Eine genaue Analyse der mikrostrukturellen Änderungen ist im folgenden Abschnitt dargestellt.

### 6.3.2.2 Mikroskopische Beurteilung der Materialkorrosion

Auf mikroskopischer Ebene sind die Korrosionserscheinungen sehr komplex. Während der Versuche ist es in allen Proben zur Ausbildung einer doppelten Korrosionsschicht gekommen, die anhand eindeutig zu definierender Grenzen voneinander zu unterscheiden sind. Im Folgenden wird deshalb von einer inneren, dem unbeeinträchtigten  $ZrO_2$ -Material zugewandten, und einer äußeren, der angreifenden Schmelzphase zugewandten Schicht gesprochen. Zur einfacheren Zuordnung wird eine Farbcodierung für die jeweiligen Schichten eingeführt. Im weiteren Verlauf des Kapitels 6.3 „Kombinierte Tiegel-Einkristall-Tests im Kontakt zur CAS-Schmelze“ wird deshalb die innere Korrosionsschicht in der Farbe Grau und die äußere Korrosionsschicht in der Farbe Orange schraffiert. Die Abbildungen Abb. 6.3-7 (Tiegel) und Abb. 6.3-9 (SC) zeigen die mikrostrukturellen Unterschiede bzw. Gemeinsamkeiten zwischen der inneren und der äußeren Schicht für das polykristalline Tiegelmateriale und für die SC-Proben.

#### Polykristalliner Tiegel

Durch die intensive Material-Schmelz-Interaktion ist es im korrodierten Bereich des Tiegelmateriale zu einer Änderung der Mikrostruktur/ des Korngefüges gekommen. Anhand mikrostruktureller Unterschiede kann zwischen zwei Teilschichten, wie in (Abb. 7.3 7) dargestellt, differenziert werden.

Die äußere Schicht (Abb. 7.3 7 b) zeichnet sich durch einen hohen Grad an schmelzgefüllter Porosität (Schwammstruktur) und eine relativ kleine durchschnittliche Korngröße von

<10  $\mu\text{m}$  aus. Innerhalb der Schicht gibt es eine graduelle Änderung der Mikrostruktur. Während im äußeren, kontaktnahen Bereich die Körner eine deutliche Rundung aufweisen, werden die Körner/Kornfragmente zum Inneren hin immer scharfkantiger (siehe Abb. 6.3-7 6 h-Probe) bis hin zu einer haifischzahnartigen Struktur, wobei die Spitze dieser „Zähne“ immer dem Materialinneren/der inneren Korrosionsschicht zugewandt ist (siehe Abb. 6.3-7 12 h-Probe). Die Mächtigkeit der äußeren Schicht wächst mit der Versuchszeit und erreicht maximal 120  $\mu\text{m}$  in der 12 h-Probe.

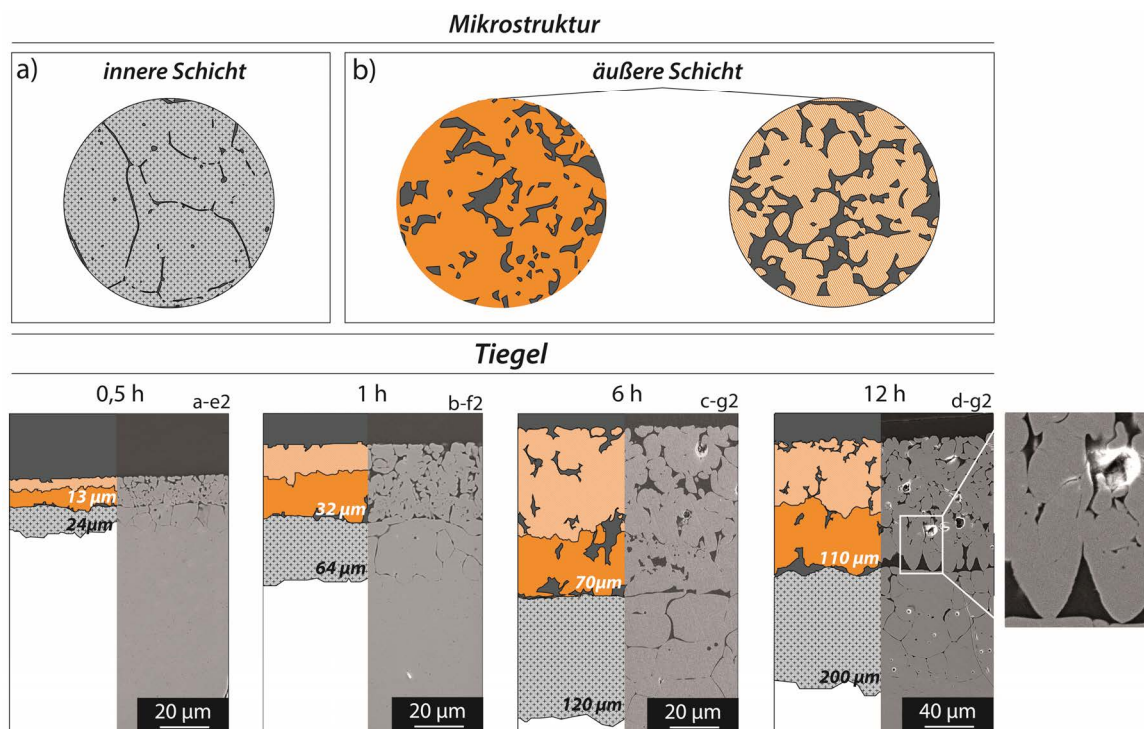


Abb. 6.3-7: Definition der mikrostrukturellen Änderungen des polykristallinen Tiegelmateriale basierend auf detaillierten REM-Aufnahmen und die sich daraus ergebende Auftrennung der Korrosionsschicht in eine innere und eine äußere Schicht. Äußere Korrosionsschicht (orange), innere Korrosionsschicht (grau) und unkorrodiertes Ausgangsmaterial (weiß). Für jede Probe sind jeweils die gemessenen Transformationstiefen in  $\mu\text{m}$  angegeben.

Die innere Korrosionsschicht (Abb. 6.3-7a) weist eine deutlich niedrigere Porosität und eine homogene Korngrößenverteilung auf. Das ursprüngliche Korngefüge der Keramik scheint noch vorhanden zu sein, wobei lediglich die Korngrenzphasen durch die infiltrierende Schmelze aufgelöst wurden. Die durchschnittliche Korngröße wächst dabei mit der Haltezeit von  $\sim 10 \mu\text{m}$  (0,5 h) bis  $\sim 30 \mu\text{m}$  (12 h), was auf einen Kornreifeprozess/Sinterprozess zurückzuführen ist, der durch die infiltrierte Schmelzphase begünstigt wird. Bereits die Sättigungsexperimente (Kapitel 6.2.2) haben diesen Flüssigphasen-gestützten Kornreifungsprozess gezeigt. Die innere Schicht wächst ebenfalls mit der Haltezeit. Am Kontakt zur äußeren Schicht zeigen die Körner eine starke Abflachung, die vermutlich auf einen verstärkten Auflösungsprozess zurückzuführen ist. Diese Kornabflachung, in Kombination mit den z.T. sehr stark ausgeprägten haifischzahnartigen Körnern der äußeren Schicht und der zunehmenden Menge an eingeschlossener Schmelze vermittelt den Eindruck einer scharfen Grenzfläche zwischen der inneren und der äußeren Korrosionsschicht. Dies ist ein erstes Anzeichen für Unterschiede im Entstehungsprozess der beiden Schichten.



Das Schichtdickenwachstum wurde für alle Proben gleichermaßen bestimmt. Hierfür wurden sowohl die Gesamtdicke, als auch die jeweiligen Dicken der beiden Korrosionsschichten gemessen. Die Messungen wurden mittels Bildanalysesoftware „TSView“ durchgeführt. Dabei wurden die Schichtdicken über die gesamte Tiegelwand orthogonal zum Material-Schmelz-Kontakt vermessen. Die Ergebnisse der Messungen für das Tiegelmaterial sind in Abb. 6.3-8 dargestellt.

Aus Abb. 6.3-8 ist zu entnehmen, dass sich das Verhältnis von innerer zu äußerer Schichtdicke mit der Zeit hin zu kleineren Werten ändert, da die äußere Schicht mit zunehmender Versuchsdauer schneller wächst bzw. auch langsamer abgetragen wird. Insbesondere bei der 6 h- und 12 h-Probe (Abb. 6.3-8) ist dies sehr gut zu beobachten. Des Weiteren ist in lateraler Richtung ein deutlicher Anstieg der Schichtdicken hin zum Tiegelboden zu erkennen. Vergleichbar der Materialverlustrate ist auch hier eine Levelabhängigkeit gegeben. Der Tiegelboden zeigt immer geringere Schichtdicken als die senkrechte Tiegelwand. Insbesondere die äußere Korrosionsschicht ist weniger stark ausgeprägt. Dies ist insbesondere auf das Fehlen der konvektiven Strömung im bodennahen Bereich zurückzuführen (vgl. Kapitel 6.3.2.1). Dadurch wird die Schmelze in diesem Bereich sehr schlecht durchmischt und eine Sättigung der Schmelze an  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$  tritt sehr schnell ein (siehe Kapitel 6.3.2.3). Möglicherweise spielt hierbei auch noch das gravitative Absinken der bereits an  $ZrO_2/Y_2O_3$  angereicherten, nominell schwereren Schmelze aus den darüber liegenden Regionen eine Rolle, was aber nicht nachgewiesen werden konnte. Bei der 0,5 h- und der 1 h-Probe gibt es keine levelabhängigen Unterschiede in den Schichtdicken, wie anhand des Plots in Abb. 6.3-8 zu erkennen ist. Dies stimmt mit den makroskopischen Korrosionserscheinungen überein.

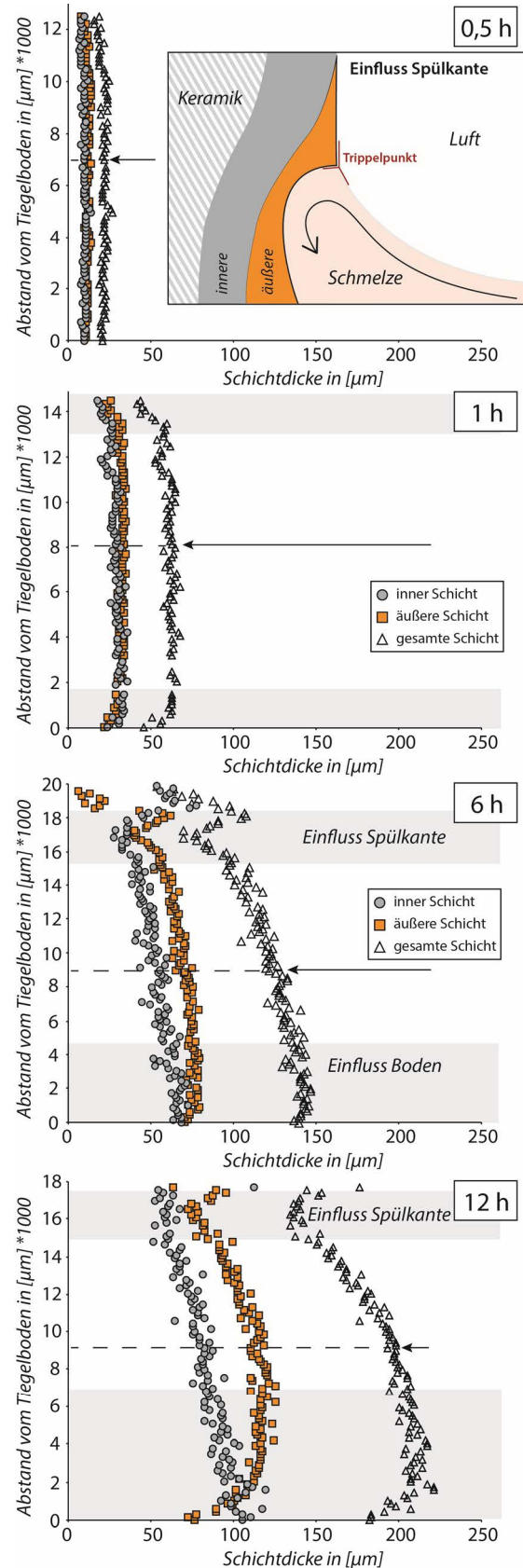


Abb. 6.3-8: Gemessenen Korrosionsschichtdicken der Tiegelwandungen und deren Levelabhängigkeit. Die Pfeile markieren das jeweilige Level, in dem die Aufnahmen aus Abb. 6.3-7 aufgenommen wurden.

Es konnte gezeigt werden, dass es in der 0,5 h- und der 1 h-Probe über die gesamte Analysehöhe zu einem einheitlichen Materialverlust gekommen ist, ohne jegliche Levelabhängigkeit. Die Schichtdicke von innerer und äußerer Schicht ist in diesen Proben sehr ähnlich. Die Korrosionsrate ist zu Beginn der Versuchsreihe konstant und hat sich von 0,5 h auf 1 h verdoppelt, was auf einen ungehinderten Korrosionsablauf schließen lässt. Auch dies ist im Einklang mit den Materialabtragsmessungen. Bei der 1 h-Probe fällt allerdings auf, dass es in Bodennähe einen leichten Rückgang, insbesondere der äußeren Schichtdicke, gibt. Ein erster Spülkanteneinfluss im oberen Bereich ist ebenfalls zu erahnen. Die Einflüsse verstärken sich zunehmend mit der Versuchszeit. Bei der 6 h-Probe ist der Einfluss der Spülkante und der schlecht durchmischten bodennahen Zone deutlich zu sehen. Im mittleren Bereich laufen die Plots der inneren und der äußeren Schichtdicken noch immer parallel, jedoch nehmen sie nun stetig in Richtung Tiegelboden zu. Diese Entwicklung passt ebenfalls zu dem zuvor gezeigten Modell der Konvektionszelle in der Schmelze. Bedingt durch die einsetzende Konvektion, die damit unterschiedlich starken Materialabtransport-/Durchmischungsraten und die zunehmende Schmelzsättigung, kommt es in vertikaler Richtung zu ungleichen Korrosionsraten. Die gleichen Phänomene, nur noch stärker ausgeprägt, zeigt die 12 h-Probe. Der Einfluss der bodennahen zunehmend gesättigten Schmelzschicht nimmt immer stärker zu und die Kurvenverläufe im mittleren Bereich verflachen zunehmend, da die Unterschiede zwischen gesättigter Bodenregion und stark zirkulierender Spülkantenregion zunehmen. Erst wenn die komplette Schmelze an  $ZrO_2/Y_2O_3$  gesättigt ist, ist mit der Einstellung dieser Entwicklung zu rechnen.

Zusammenfassend lässt sich zu den Schichtdickenanalysen sagen, dass das Wachstum der äußeren Schicht mit der Zeit stärker steigt als das der inneren Schicht. Dies könnte auf unterschiedliche Entstehungsprozesse hindeuten, aber auch durch immer länger werdende Infiltrations-/Diffusionswege zurückzuführen sein. Das Modell von unterschiedlichen Entstehungsprozessen wird durch die Analysen der bodennahen Bereiche gestärkt. Die starke Abnahme der Dicke der äußeren Schicht, bei konstant weiter steigender inneren Schichtdicke, lässt auf unterschiedliche Entstehungsprozesse schließen.

Da die Schichtdickenverhältnisse von innerer zu äußerer Schicht, mit Ausnahme im Bereich der Spülkanten- und bodennahen Bereiche, über die gesamte Tiegelwand gesehen in allen Proben konstant bleiben, kann der Beitrag der Konvektionszelle ausschließlich dem Abtransport des aufgelösten Materials und der Durchmischung der Schmelzphase, nicht aber einer aktiven Erosion durch erhöhte Flussraten angerechnet werden. Wäre dies der Fall müsste insbesondere die der Schmelze zugewandte äußere Schicht stärker korrodiert sein. Ein Beweis für diese Theorie liefert die Spülkantenkorrosion. Dort herrschen aufgrund der zusätzlichen Marangoni-Konvektion erhöhte Flussraten, welche die äußere Schicht durch die hohen Fließraten zusätzlich aktiv erodiert, wobei die innere Schicht davon nicht betroffen ist (siehe Abb. 6.3-8 6 h & 12 h).

Damit konnte gezeigt werden, dass die Konvektionszelle, die sich aufgrund von leichten thermischen und evtl. auch chemischen Differenzen mit der Zeit ausbildet, den Korrosionsprozess im Tiegel in Abhängigkeit von der Höhe über dem Tiegelboden beeinflusst. Dies geschieht vornehmlich über die beschleunigte Schmelzdurchmischung der freien Schmelze, wodurch der

Diffusionsprozess des aufgelösten  $ZrO_2/Y_2O_3$  aus der gesättigten Schmelzschicht (siehe Kapitel 6.3.2.3) am direkten Material-Schmelz-Kontakt in die freie Schmelze maximiert wird. Demnach ist es für Tiegelexperimente im Allgemeinen wichtig eine identische/vergleichbare Analysehöhe, in Bezug auf den Schmelzfüllstand im Tiegel, einzuhalten. Nur unter Einhaltung einer einheitlichen Analysehöhe sind spätere Vergleiche der unterschiedlichen Proben, zum Zwecke einer Korrosionsmodellierung, möglich bzw. sinnvoll.

### Einkristall (SC)

Der freistehenden und den von der Platinklammer umgebenen Teil des SC muss bei der mikrostrukturelle Untersuchung separat betrachtet werden. Aufgrund des schützenden Effekts der Platinklammer ist die Korrosion im unteren Teil der SCs nicht sehr weit fortgeschritten. Dennoch kommt es auch hier zu einer Korrosion, sobald die Klammer nicht direkt an dem SC anliegt und Schmelze eindringen kann. Der SC zersetzt sich in viele längliche bis zu 100  $\mu\text{m}$  lange Fragmente, die in [100]-Richtung orientiert sind. Diese Zersetzung ist auch der Grund für die makroskopisch beobachtete Trübung des ansonsten klaren, transparenten SC-Materials.

Im freistehenden, nicht von Platin umgebenen Teil der SC-Proben nehmen die Korrosionserscheinungen deutlich zu. Die Gesamtstärke des SC nimmt sehr stark ab und es zeigt sich ein, der polykristallinen Keramik sehr ähnliches, mikrostrukturelles Erscheinungsbild (vgl. Abb. 6.3-9 & Abb. 6.3-7). Die äußere Schicht ist auch hier schwammartig, aus rundlichen Körnern am Kontaktbereich und eckigen bis hin zu „haifischzahnartigen“ Körnern an der Grenze zur inneren Schicht aufgebaut. Auch die innere Schicht kann, im Gegensatz zum polykristallinen Material, in zwei mikrostrukturell unterschiedliche Unterschichten aufgeteilt werden. Der äußere Teil ähnelt der Schicht des polykristallinen Materials, der innere Teil zeigt z.T. bis zu 100  $\mu\text{m}$  lange „Körner“, die alle in [100]-Richtung (senkrecht zur Oberfläche) ausgerichtet sind. Betrachtet man lediglich den äußeren Teil der inneren Schicht ähnelt dieser in seiner Mächtigkeit der inneren Korrosionsschicht des polykristallinen Tiegelmaterials. Berücksichtigt man allerdings beide Unterschichten, so ist die innere Schicht der SC-Probe deutlich mächtiger, als die des polykristallinen Materials.

Genau wie im polykristallinen Material, weist die innere Schicht, am Kontakt zur äußeren Schicht, deutlich abgeflachte Körner auf, weshalb auch hier der Eindruck einer Grenzschicht zwischen innerer und äußerer Korrosionsschicht entsteht, der wiederum durch die dazwischen eingeschlossene Schmelze verstärkt wird. Das Schichtwachstum der SC-Proben verhält sich jedoch verglichen mit dem Tiegelmaterial aufgrund der exponierten Lage, des zusätzlichen Zerfallsschrittes und der Probengeometrie anders (vgl. Abb. 6.3-10 & Abb. 6.3-8). Die gesamte innere Schicht ist stets dicker als die äußere Schicht, was am vorangestellten Zerfallsprozess des Einkristalls in längliche Fragmente und der Berücksichtigung dieser Strukturen bei der Schichtdickenmessung liegt.

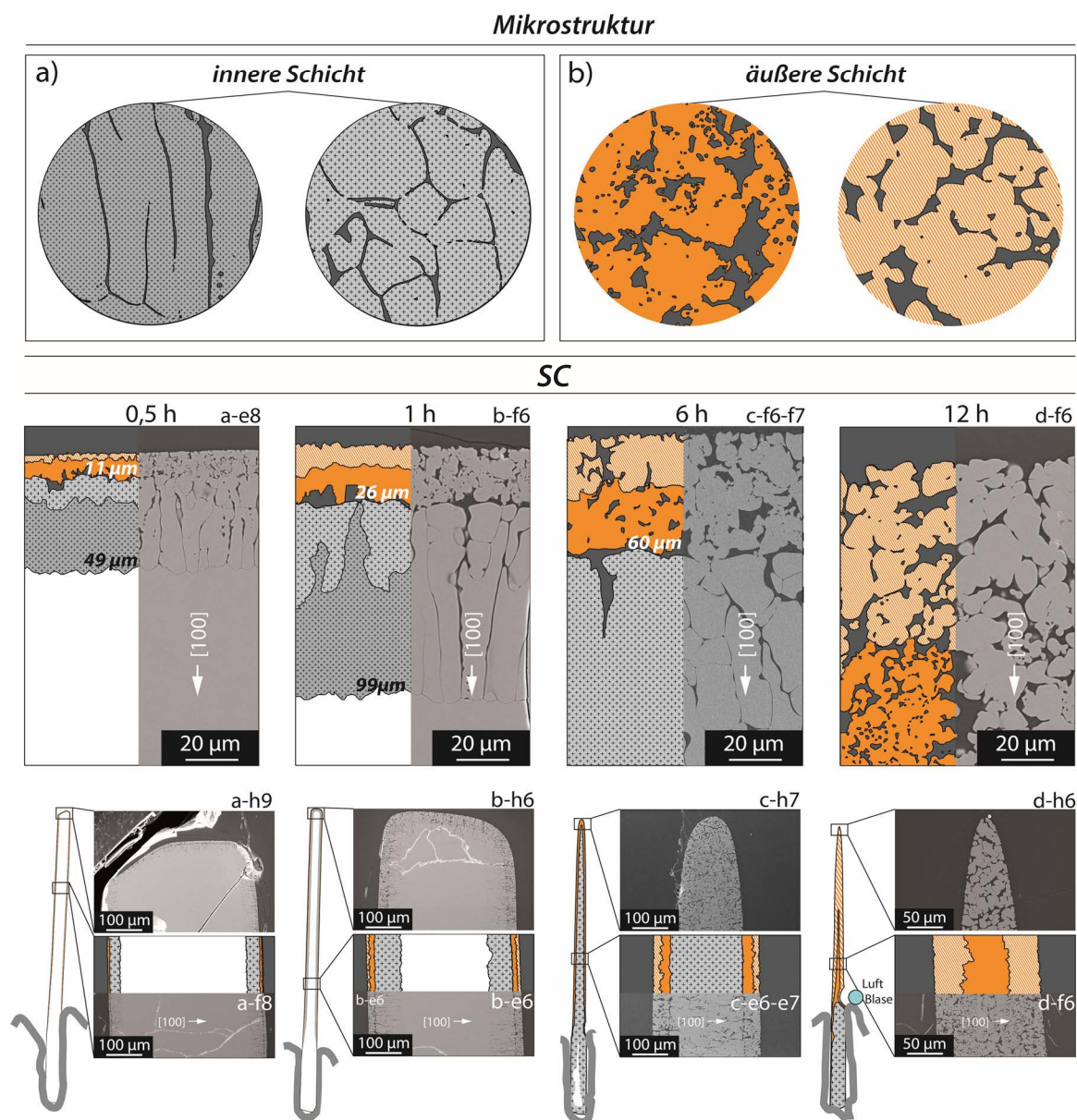


Abb. 6.3-9: Definition der mikrostrukturellen Änderungen der SC-Proben basierend auf detaillierten REM-Aufnahmen und die sich daraus ergebende Auftrennung der Korrosionsschicht in eine innere und eine äußere Schicht. Äußere Korrosionsschicht (orange), innere Korrosionsschicht (grau) und unkorrodiertes Ausgangsmaterial (weiß).

Die Entwicklung der Schichtstärken von innerer und äußerer Schicht mit der Höhe verläuft gegensätzlich. Während die äußere Schichtdicke, wie auch beim Tiegelmaterial mit der Höhe zunimmt, nimmt die Dicke der inneren Schicht eher ab. Dieser Effekt, der mit zunehmender Haltezeit und zunehmender Konvektion verstärkt wird, ist der Probengeometrie geschuldet. Bei der 6 h-Probe kann lediglich die äußere Schicht gemessen werden, da die inneren Schichten von beiden SC-Seiten durch die fortgeschrittene Korrosion konvergieren. Somit zeigen die Messwerte nicht die tatsächlichen Schichtdicken. Für die 12 h-Probe gilt dies sowohl für die innere als auch die äußere Schicht. Eine Dickenbestimmung ist in diesem Fall unmöglich.

Am Kontakt zur Platinklammer nehmen beide Schichtdicken deutlich ab, da hier die Schmelzkonvektion und somit der Material-Schmelz-Austausch durch die Platinklammer stark behindert wird. Dieser Bereich ist allerdings von großem Interesse, da hier die komplette Korrosionssequenz vom Beginn der äußeren Korrosionsschichtbildung über deren Wachstum bis hin zur Reifung und Ausbildung der haifischzahnartigen Körner beobachtet werden kann (siehe Abb. 6.3-11).

Die REM-Aufnahmen in Abb. 6.3-11 (oben) zeigen die initiale Phase der Schichtbildung anhand der 6 h-Probe. Die innere Schicht wird oberflächlich aufgelöst und die ersten Körner der äußeren Schicht bilden sich in einigem Abstand durch Wiederausfällungsprozesse. Die Körner der äußeren Schicht wachsen nun stetig weiter und immer neue Körner kommen dazu, während die Körner der inneren Schicht an der Grenzfläche zur neugebildeten äußeren Schicht immer weiter aufgelöst werden. Die 12 h-Probe (Abb. 6.3-11 unten) zeigt ein fortgeschrittenes Stadium des Schichtwachstums. Die haifischzahnartigen Körner der äußeren Schicht wachsen stetig in Richtung der Spitze weiter.

Die mikroskopischen Gefügeanalysen lassen somit den Schluss zu, dass das Material an der äußeren Grenze der inneren Schicht komplett aufgelöst wird und an den angrenzenden Körnern der äußeren Schicht wieder ausfällt. Eine detaillierte Darstellung des genauen Korrosionsmodells folgt in Kapitel 6.3.3.

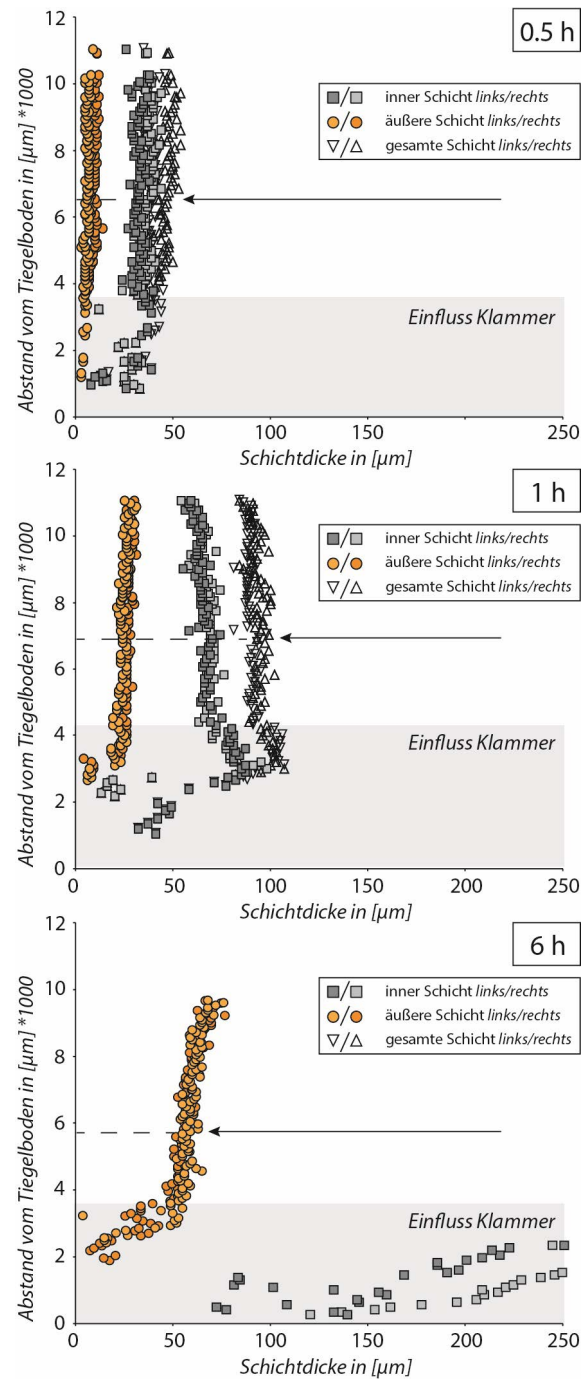
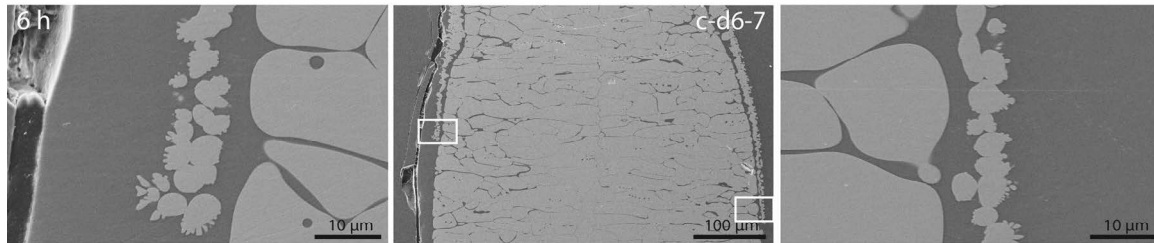


Abb. 6.3-10: Gemessenen Korrosionsschichtdicken der SCs und deren Levelabhängigkeit. Die Pfeile markieren das jeweilige Level, in dem die Aufnahmen aus Abb. 6.3-9 aufgenommen wurden.

Initiale Phase



Fortgeschrittenes Stadium

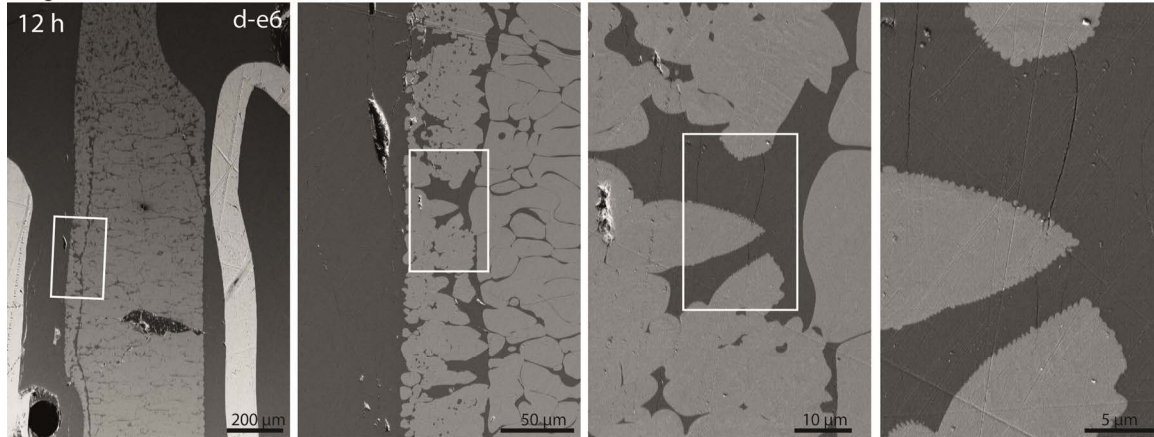


Abb. 6.3-11: Evolution der äußeren Korrosionsschicht durch Auflösung und Wiederausfällungsprozesse an der Grenze zur inneren Korrosionsschicht.

### Schichtwachstum

Um die fortschreitende Korrosion auf mikroskopischer Ebene, in Form des Schichtdickenwachstums, zwischen Tiegelwand und SC zu vergleichen, wurden gemittelte Werte aus dem mittleren Bereichen der Tiegelwand bzw. einer entsprechenden Position der SC-Proben herangezogen. Im gewählten Bereich verläuft das Schichtdickenwachstum der inneren und äußeren Schicht linear und parallel zueinander und zeigt keinen direkten Sättigungseinfluss, wie im Bodenbereich bzw. keine Beeinflussung durch die Spülkante. Die für den nachfolgenden Vergleich ausgewählten Probenstellen sind für die Tiegelproben bzw. die SC-Proben in Abb. 6.3-8 bzw. Abb. 6.3-10 durch Pfeile markiert.

Für den Vergleich der Korrosionsschichtentwicklung des polykristallinen Materials und des monokristallinen Materials wurden lediglich die Bereiche herangezogen, die mikrostrukturell identisch sind. Dies bedeutet, dass, neben der kompletten äußeren Schicht, bei den SC-Proben lediglich der obere Teil der inneren Korrosionsschicht, dessen Mikrostruktur der inneren Korrosionsschicht des polykristallinen Materials gleicht, zur Modellierung herangezogen wurde. In der Grafik in Abb. 6.3-12 werden diese Punkte mit  $SC_{\text{korrt}}$  bezeichnet. Der innere Teil, der offensichtlich eine Vorstufe der Zersetzung des SC in ein „polykristallines“ Material darstellt, ist gesondert in der Grafik aufgeführt.

Vergleicht man die korrigierten Werte der SC-Proben mit den Werten des Tiegelmaterials, zeigt sich, dass für die innere Schichten sehr ähnliche Werte erreicht werden (Abb. 6.3-12 links). Die Wachstumsrate der äußeren Schicht fällt hingegen beim polykristallinen Tiegelmaterial höher aus als beim monokristallinen SC-Material (Abb. 6.3-12 rechts). In Verbindung

mit den ermittelten absoluten Materialabtragsraten (Abb. 6.3-6) lassen diese Ergebnisse den Schluss zu, dass die Korrosion des Tiegelmaterials gegenüber des SC erhöht ist. Allerdings kann auch die sich ausbildende Konvektion die Unterschiede in den Schichtmächtigkeiten beeinflussen. So ist es möglich, dass die äußere Schicht des SC-Materials, bedingt durch erhöhte Fließgeschwindigkeiten, schneller abgetragen wird, als die des Tiegelmaterials. Ein direkter Nachweis hierfür bleibt aber aus.

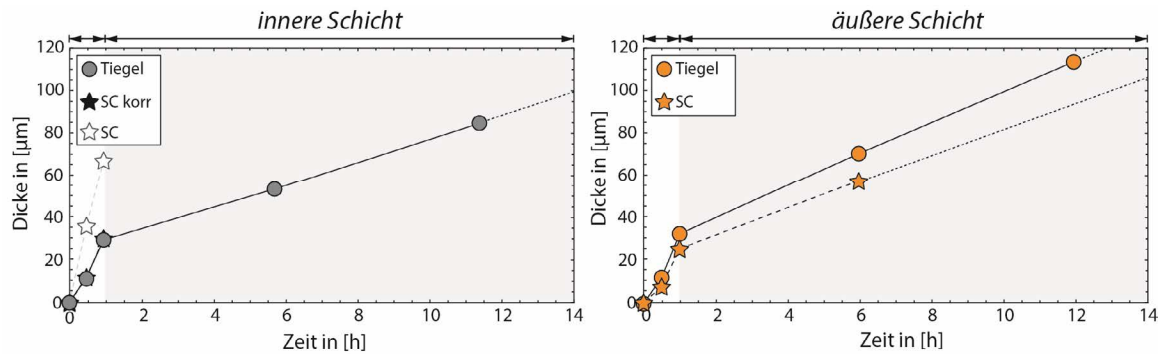


Abb. 6.3-12: Gemessene Schichtdicken für das polykristalline Tiegelmateriale und die SC-Proben gegen die Versuchszeit in [h].

Der Kurvenverlauf zeigt sowohl bei der inneren als auch der äußeren Schicht einen deutlichen Knick bei ca. 1 h Haltezeit. Von 0 h bis ~1 h ist die Wachstumsrate eine andere, als im Zeitfenster von 1 h bis zu 12 h. Nach ca. 1 h scheint sich das Wachstum deutlich zu verlangsamen und zunächst linear mit der Zeit zu steigen, wie in Abb. 6.3-12 angedeutet. Der steigende Beginn im Schichtwachstum (0-1 h) kann als initialen Phase gedeutet werden, in der die verschiedenen Prozesse, wie Auflösung, Schmelzsättigung, Kristallkeimbildung und Wiederausfällung anlaufen und einen Gleichgewichtszustand erreichen.

Um eine genauere Aussage über die tatsächliche Schichtentwicklung treffen zu können, bedarf es weiterer Messwerte anhand von Proben, die für deutlich längere Zeit bei 1600°C ausgelagert wurden. Tiegelexperimente wurden mit entsprechend langen Haltezeiten nicht durchgeführt. Allerdings können die Werte aus der CAS-Sättigungsprobe (200 h) dafür herangezogen werden. Dieser Vergleich ist zulässig, da das polykristalline YSZ-Material aus den Sättigungsexperimenten in Korngröße, Porosität, Stabilisatorgehalt und initialer Phasenzusammensetzung identisch mit dem Tiegel-Material ist und im Platinfalttiegel auch ein ähnliches Konvektionsverhalten zu erwarten ist. Ergänzt man die Messwerte der Tiegelproben nach 0,5 h, 1 h, 6 h, und 12 h mit den Werten der Sättigungsprobe nach 200 h, zeigt sich im Anschluss an den zunächst linear erscheinenden Trend folgender Kurvenverlauf im Schichtdickenwachstum (Abb. 6.3-13).

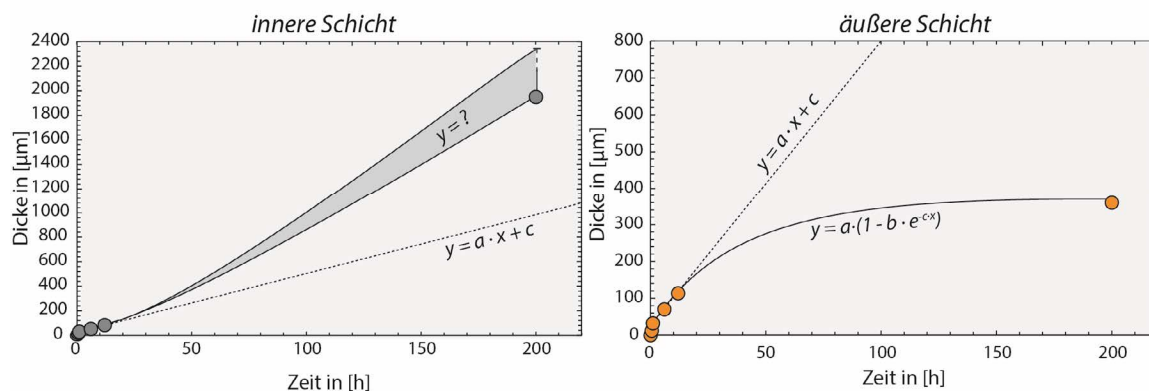


Abb. 6.3-13: Entwicklung des Schichtdickenwachstums nach 200 h bei 1600°C in der CAS-Schmelze.

Die genaue Bestimmung der Mächtigkeit der inneren Korrosionsschicht in der Sättigungsprobe ist allerdings nicht möglich, da die gesamte Probe bis in den Kernbereich die mikrostrukturellen Erscheinungen der inneren Korrosionsschicht aufweist. Dies ist der speziellen Versuchsanordnung der Sättigungsproben geschuldet, bei der der Schmelzangriff von allen Seiten gleichermaßen erfolgt. Der angegebene Wert von  $\sim 1900 \mu\text{m}$  stellt den Mindestwert und somit die Dicke der inneren Schicht bis zum geometrischen Mittelpunkt des Probenquerschnitts dar. Der tatsächliche Wert weicht unbestimmt nach oben ab, was durch den Fehlerbalken angedeutet ist. Die Werte für die äußere Schicht konnten hingegen sehr genau bestimmt werden.

Es zeigt sich ein deutlich unterschiedliches Wachstumsverhalten zwischen innerer und äußerer Schicht. Während das Wachstum der inneren Schicht wenigstens linear mit der voranschreitet, zeigt das Wachstum der äußeren Schicht eine deutliche Begrenzung. Es folgt einer begrenzten Wachstumsfunktion (Gl.6.3-1).

$$\text{Gl.6.3-1} \quad y = a \cdot (1 - b \cdot e^{-c \cdot x})$$

Die genaue Wachstumsfunktion der inneren Schicht ist dagegen nicht bestimmbar. Dies liegt an der Komplexität der Schichtdickenentwicklung. Die innere Schicht bildet sich im Inneren durch Korngrenzphasenauflösung, wird aber gleichzeitig am äußeren Rand mit der Zeit in die äußere Schicht umgewandelt. Eine detaillierte Diskussion zum Thema folgt in Kapitel 6.3.3. Diese Unterschiede in den Entstehungsprozessen sind auch für die unterschiedlichen Wachstumskurvenverläufen von innerer und äußerer Schicht verantwortlich.

Die genaue Kenntnis über Verteilung der aufgelösten Materialkomponenten  $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  in der angrenzenden Bulkschmelze und der interstitiellen Schmelzphase zwischen den beiden Schichten aber auch die  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Auslaugung aus den  $\text{ZrO}_2$ -Körnern ist ein nächster wichtiger Schritt zur vollständigen Beschreibung des Korrosionsmodells. Im nachfolgenden Kapitel werden die entsprechenden chemischen Analysen dargestellt.

### 6.3.2.3 Chemische Analysen (WDS)

Exakte chemische Analysen sind sehr wichtig um die Zusammenhänge der Materialkorrosion und deren Kinetik im Kontakt zur Schmelzphase zu untersuchen. Vorrangig wurden die



ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verteilung in der Bulk- und der interstitiellen Schmelze, sowie die Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verteilung in der korrodierten Keramik analysiert. Daneben wurden die ZrO<sub>2</sub>-Materialien auf den Einbau von CaO untersucht, das in größerer Menge in der Schmelze vorliegt und dafür bekannt ist ins ZrO<sub>2</sub>-Gitter zu diffundieren<sup>[309]</sup>. Die chemischen Analysen wurden ausschließlich mittels EMPA durchgeführt. Die hohe Ortsauflösung, die Möglichkeit der wellenlängendispersiven Messung (WDS) und die daraus resultierende gute Differenzierbarkeit zwischen Zr und Y sind für eine aussagekräftige Analyse notwendig und somit im entscheidenden Vorteil gegenüber dem energiedispersiven Verfahren (EDS). Im Nachfolgenden wird die sich im eigentlichen Tiegel befindliche Bulkschmelze als „freie Schmelzphase“ angesprochen, um sie von der zwischen den Korrosionsschichten eingeschlossenen Schmelzeinlagerungen, die hiernach als „interstitielle Schmelze“ bezeichnet wird, abzugrenzen.

### Freie Schmelze

Um ein Gesamtbild über die Elementverteilung und evtl. vorhandene Konzentrationsgefälle in der freien Schmelzphase nach den Korrosionsversuchen zu erhalten, wurden über die gesamte Probenhöhe bzw. -breite vertikal bzw. horizontal verlaufende Elementverteilungsprofile aufgenommen (Abb. 6.3-14 links).

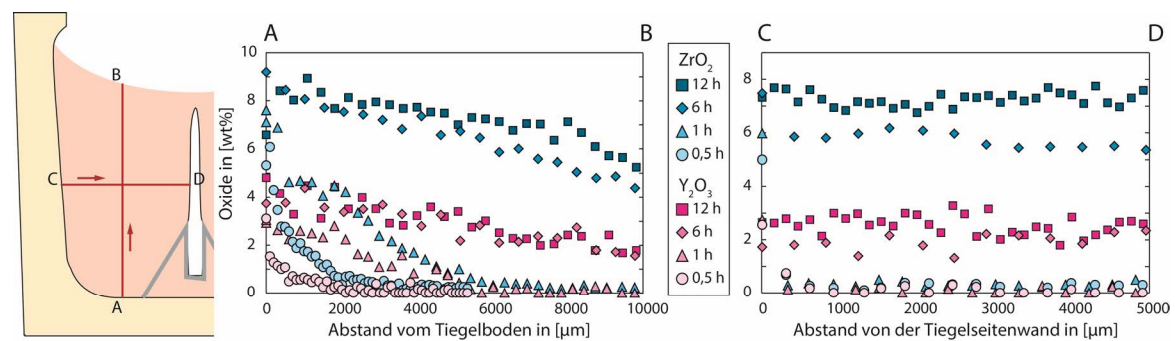


Abb. 6.3-14: Vertikale und horizontale ZrO<sub>2</sub>- und Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verteilung in der freien Schmelzphase nach 0,5 h, 1 h, 6 h und 12 h.

In allen Proben wurde ein vertikales Konzentrationsgefälle (A-B) der Komponenten ZrO<sub>2</sub> und Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vom Bodenkontakt (A) zur Schmelzoberfläche (B) detektiert, das mit zunehmender Versuchsdauer abnimmt (Abb. 6.3-14 Mitte). In der 0,5 h- und 1 h-Probe ist lediglich die bodennahe Kontaktschicht an ZrO<sub>2</sub> und Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> angereichert. Im oberen Bereich sind noch keine ZrO<sub>2</sub>- und Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Gehalte nachweisbar, da in der kurzen Zeit die Diffusion nicht weit genug vorangeschritten ist und, durch das verzögerte Einsetzen der Konvektion, noch keine Schmelzdurchmischung stattgefunden hat. Da der untere, bodennahe Bereich generell von der Konvektion überwiegend unberührt bleibt, kommt es dort mit der Zeit zu einer zunehmenden Anreicherung an den gelösten Keramikkomponenten. Bei länger andauernden Versuchszeiten (6 und 12 h) ist die Durchmischung durch die einsetzende Konvektion deutlich besser. Das Konzentrationsgefälle vom Boden bis zur Schmelzoberfläche wird langsam abgebaut. Ein Sättigungswert von ~9 wt% ZrO<sub>2</sub> (bei 1600°C) wird lediglich in der bodennahen Schicht der 6 h- und 12 h-Probe erreicht.

Die horizontale Verteilung (C-D) der aufgelösten Oxidkomponenten ist, mit Ausnahme der kontaktnahen Bereiche (bis  $\sim 400 \mu\text{m}$  Entfernung zum Kontakt) konstant, der Gehalt an gelöstem  $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  aber levelabhängig, wie die vertikalen Profilmessungen in Abb. 6.3-14 zeigen. Um die direkten Kontaktbereiche von freier Schmelze und polykristalliner Keramik (C) bzw. SC-Probe (D) von 0-400  $\mu\text{m}$  genauer zu analysieren, wurden zusätzliche, hochaufgelöste Profilmessungen in diesen Bereichen durchgeführt (siehe Abb. 6.3-15). Entsprechend der Levelabhängigkeit, zeigen auch diese detaillierten Profilmessungen eine Varianz in der  $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Verteilung mit der Höhe über dem Tiegelboden. Diese gilt für den Kontaktbereich zu den polykristallinen Tiegelwänden und den Kontaktbereich zum SC bei allen Haltezeiten. Exemplarisch ist in Abb. 6.3-15 diese Levelabhängigkeit anhand der 6 h-Tiegelprobe dargestellt.

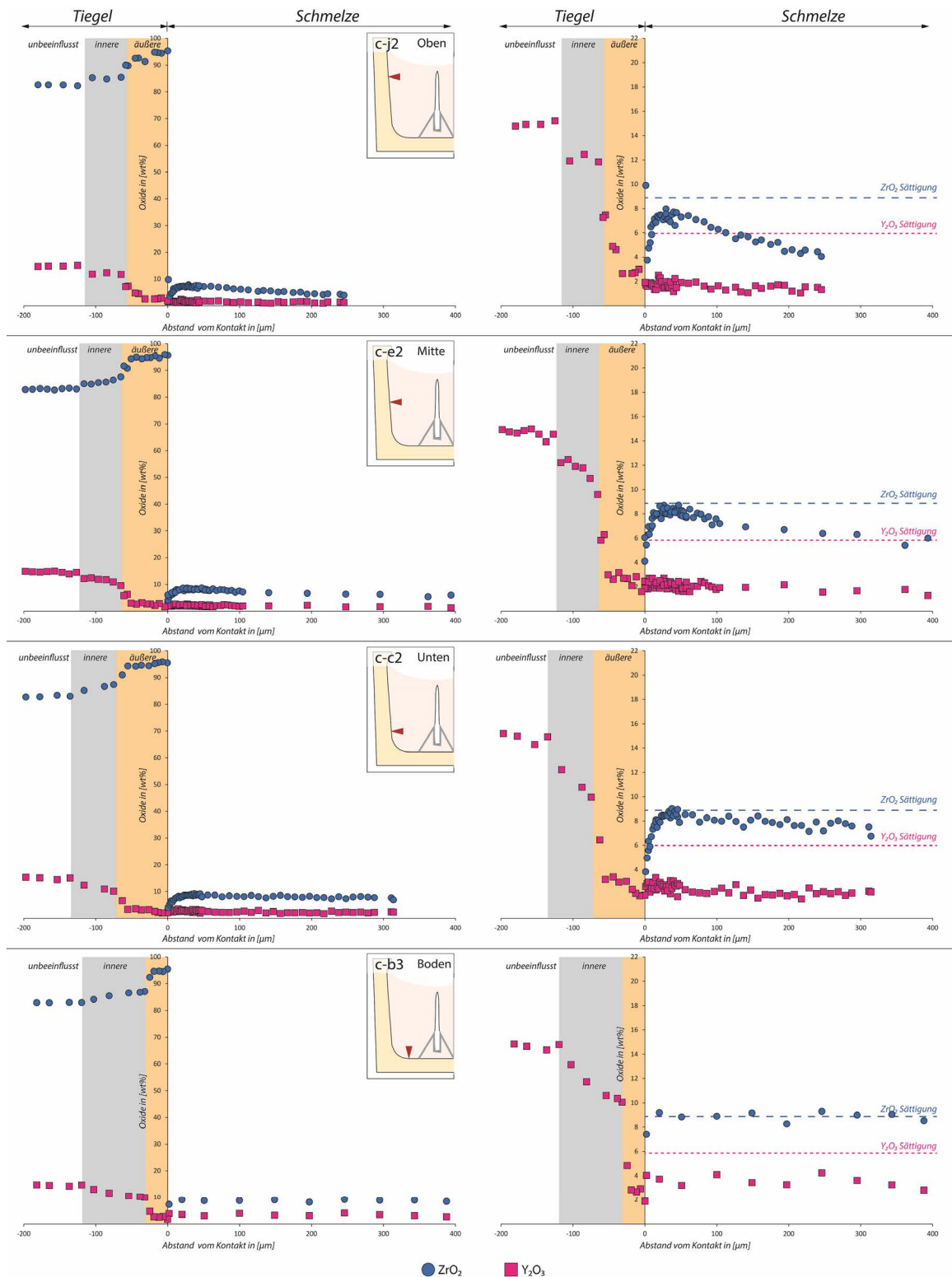


Abb. 6.3-15: Levelabhängige Profilmessungen im Kontakt-/Korrosionsbereich (0-400  $\mu\text{m}$ ) am Beispiel der 6 h-Tiegelprobe. Die farbigen Schattierungen repräsentieren die zur jeweiligen Messposition gehörigen Korrosionsschichtstärken der inneren (grau) und der äußeren Schicht (orange).

Beim Betrachten der chemischen Profile in Abb. 6.3-15 fällt auf, dass die  $\text{ZrO}_2$ -Konzentrationen in der Schmelzphase am direkten Kontakt ( $\sim 0 \mu\text{m}$ ) weit unterhalb der Sättigung liegen. Die Werte steigen Richtung freie Schmelze von ca. 4 wt%  $\text{ZrO}_2$ , in den darauffolgenden 20  $\mu\text{m}$ , bis zur Sättigungsgrenze auf  $\sim 9 \text{ wt}\%$  an. Dies ist kontraintuitiv, da am direkten Kontakt durch

die Materialauflösung mit den höchsten  $ZrO_2$ -Gehalten zu rechnen ist und nicht nach einiger Entfernung zum Material-Schmelz-Kontakt. Dieses Phänomen wurde in allen Proben, unabhängig von der Messposition, beobachtet. Der  $ZrO_2$ -Gehalt sinkt im weiteren Verlauf Richtung freie Schmelze ab, was über Diffusionsprozesse erklärt werden kann. Im Bereich über dem Boden, wird in der 12 h-Probe eine  $ZrO_2$ -Sättigung über die gesamte Breite von 400  $\mu m$  beobachtet. Mit steigender Analysehöhe (Unten-Mitte-Oben) nimmt der  $ZrO_2$ -Gehalt in der freien Schmelze (20-400  $\mu m$  vom Kontakt) immer stärker ab. In der oberen Messposition wird nicht einmal innerhalb der ersten 20  $\mu m$  der Sättigungswert erreicht. Auch dieses Verhalten zeigt sich bei allen Proben. Die Unterschiede in den Elementverteilungen der verschiedenen Analysepositionen sind einzig auf Unterschiede in der konvektiven Durchmischung zurückzuführen, da der Diffusionsbeitrag in der freien Schmelze überall als gleich anzunehmen ist.

Die in allen Messpositionen gleichermaßen auftretende  $ZrO_2$ -Verarmung am direkten Kontakt lässt sich über folgendes Modell erklären.

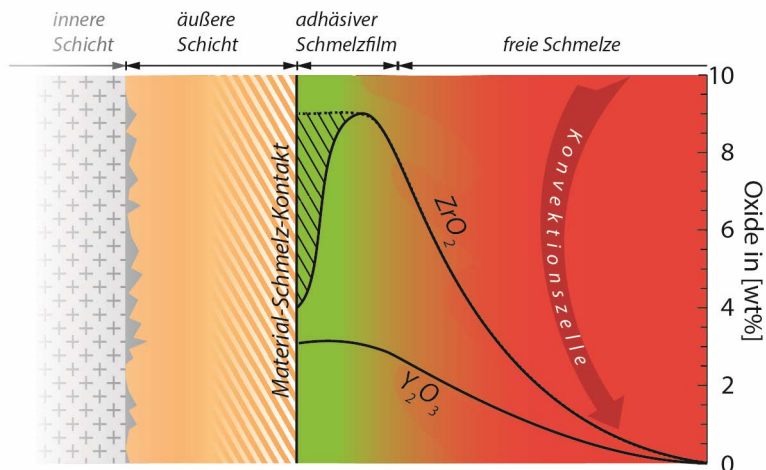


Abb. 6.3-16: Schematische Darstellung der Material-Schmelz-Kontakt-Schicht und die dazugehörigen Verteilungen von  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$  in der Schmelze. Die schraffierte Fläche markiert den Bereich der  $ZrO_2$ -Untersättigung am direkten Kontakt.

In der Modellvorstellung (Abb. 6.3-16) existiert, bedingt durch das sehr gute Benetzungsverhalten der CAS-Schmelze, ein dünner, stark adhäsiver Schmelzfilm am direkten Kontakt. Dieser wird aufgrund der Adhäsionskräfte nicht direkt von der Konvektionszelle beeinflusst. Dadurch kann sich in nächster Nähe zum  $ZrO_2$ -Material eine  $ZrO_2$ -Sättigung einstellen, die nach einer gewissen Zeit, die die Diffusionsprozesse

benötigen, auch in allen Proben nachzuweisen ist. Die Konvektion wirkt sich erst in einiger Entfernung zum Kontakt auf die freie Schmelzphase aus, wenn die Adhäsionskraft durch die konvektive Strömungskraft überwunden bzw. die Adhäsionsarbeit  $W_A^{SL}$  aufgebracht wird. Indem die Konvektion die Schmelze ständig durchmischt, wird das Konzentrationsgefälle von adhäsiver Kontaktschicht zur freien Schmelze ständig maximiert und aufrechterhalten, was zu einer stetigen Diffusion von  $ZrO_2$  aus der Kontaktschicht in die offene Schmelze führt. Eine stärkere Durchmischung der freien Schmelze, wie sie im oberen Teil herrscht, führt zu einem verstärkten Materialabtransport und Diffusionsprozess, der wiederum eine erhöhte Korrosion nach sich zieht, wie sie auch bei den makroskopischen (siehe Abb. 6.3-3 & Abb. 6.3-4) und mikroskopischen Analysen in den entsprechenden Bereichen (siehe Abb. 6.3-7 bzw. Abb. 6.3-9) mit erhöhter konvektiver Durchmischung beobachtet wurde. Mit der Zeit wird die freie Schmelze immer mehr  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$  aufnehmen und das Konzentrationsgefälle immer schwächer. Nach einiger Zeit ist die komplette Schmelze an  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$  gesättigt und die Korrosion kommt zum Erliegen, wie es beispielsweise in der Tiegelbodenregion beobachtet

werden kann (vgl. Abb. 6.3-8 6 h & 12 h). Dies äußert sich dadurch, dass die äußere Schicht am Tiegelboden nach ca. 6 h nicht mehr weiter wächst.

Da die an  $ZrO_2$ -verarmte Schmelze ( $\sim 0-20 \mu m$ ) im direkten Kontakt zu  $ZrO_2$ -Körnern steht und diese nachweislich aufgelöst werden, ist eine  $ZrO_2$ -Rekristallisation am Material Schmelzkontakt bei  $1600^\circ C$  Versuchstemperatur eher unwahrscheinlich. Viel eher kommt es beim Abkühlvorgang, nach dem eigentlichen Experiment, durch die schnelle Temperaturabnahme zu einer plötzlichen Übersättigung der Schmelze, welche den Überschuss an  $ZrO_2$  an die angrenzenden  $ZrO_2$ -Körner, die als Kristallisationskeime dienen, abgibt. Allerdings ist dieses Modell wenigstens fraglich, da die Proben innerhalb von wenigen Minuten auf RT abgekühlt wurden und somit nur sehr wenig Zeit für den Diffusionsprozess gegeben ist. Hinzu kommt, dass die reine CAS-Schmelze einen sehr hohen Schmelzpunkt von ca.  $1560^\circ C$  hat, was bedeutet, dass das Temperaturfenster lediglich  $40^\circ C$  umfasst, ehe die reine CAS-Schmelze erstarrt. Durch das aufgelöste  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$  sinkt der Schmelzpunkt zwar um weitere  $60^\circ C$  auf ca.  $1500^\circ C$  (vgl. Tab. 5.2-1), ob dieses Temperatur- bzw. Zeitfenster allerdings ausreicht, um die nötigen Diffusionsvorgänge in Gang zu bringen, ist unklar. Anzeichen für eine spontane Ausfällung von  $ZrO_2$  in der Schmelze gibt es keine. Hierfür ist vermutlich die Keimbildungsrate nicht hoch genug. Wahrscheinlicher ist, dass die bereits bestehenden  $ZrO_2$ -Körner der äußeren Schicht im Falle einer Ausfällung als Kristallisationskeim dienen. Anzeichen für eine  $ZrO_2$ -Ausfällung an den Körnern gibt es am Übergang von innerer zu äußerer Schicht (siehe Abschnitt „Interstitielle Schmelze“).

Die  $Y_2O_3$ -Gehalte der freien Schmelze erreichen in keiner Probe den Sättigungswert von  $\sim 6 \text{ wt}\%$ , zeigen aber ebenfalls eine Levelabhängigkeit von höheren Werten am Boden ( $\sim 4 \text{ wt}\%$ ) bis hin zu den niedrigsten Werten im oberen Bereich ( $\sim 2 \text{ wt}\%$ ). Mit der Zeit steigt aber auch der  $Y_2O_3$ -Gehalt am direkten Kontakt. Wie die Messungen anhand der 200 h-Sättigungsprobe (siehe Kapitel 6.2.3) zeigen, stellt sich nach längerer Zeit auch eine  $Y_2O_3$ -Sättigung in der freien Schmelze ein. Ein stark verarmter Bereich, vergleichbar der  $ZrO_2$ -Verarmung, ist am direkten Kontakt nicht zu beobachten. Das lässt darauf schließen, dass sich die gelösten Substanzen  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$  unterschiedlich im  $SiO_2$ -Netzwerk verhalten. Durch die Raman-spektroskopischen Untersuchungen (siehe Kapitel 4.7) konnte gezeigt werden, dass  $Y_2O_3$  eher einen modifizierenden Effekt auf das Glasnetzwerk hat, im Gegensatz zu  $ZrO_2$ , was eher stabilisierende Wirkung zeigt. Dadurch ist  $Y_2O_3$  bzw.  $Y^{3+}$  im  $SiO_2$ -Netzwerk deutlich mobiler, als das in Form von  $ZrO_4^{4-}$ -Tetraeder gebundene  $Zr^{4+}$ -Ion. Durch die netzwerkspaltende Wirkung kann das  $Y_2O_3$  schneller ins die Bulkschmelze diffundieren und eine Sättigung in der kontaktnahen Schicht wird verhindert. In abgeschlossenen, kleineren Schmelzvolumina, wie den interstitiellen/interlamellaren Schmelzeinlagerungen, wird dieser Abtransport verhindert und es stellt sich bereits nach kürzester Zeit eine  $Y_2O_3$ -Sättigung ein (siehe Abschnitt „Interstitielle Schmelze“).

Um einen Vergleich zwischen dem Tiegel- und dem SC-Material bei unterschiedlichen Temperaturen anstellen zu können, wurde die am wenigsten durch Boden-/Klammer-/Spülkanteneinfluss/Kanteneffekt beeinträchtigte mittlere Analyseposition gewählt (Abb. 6.3-17).

## 6 Korrosionsexperimente

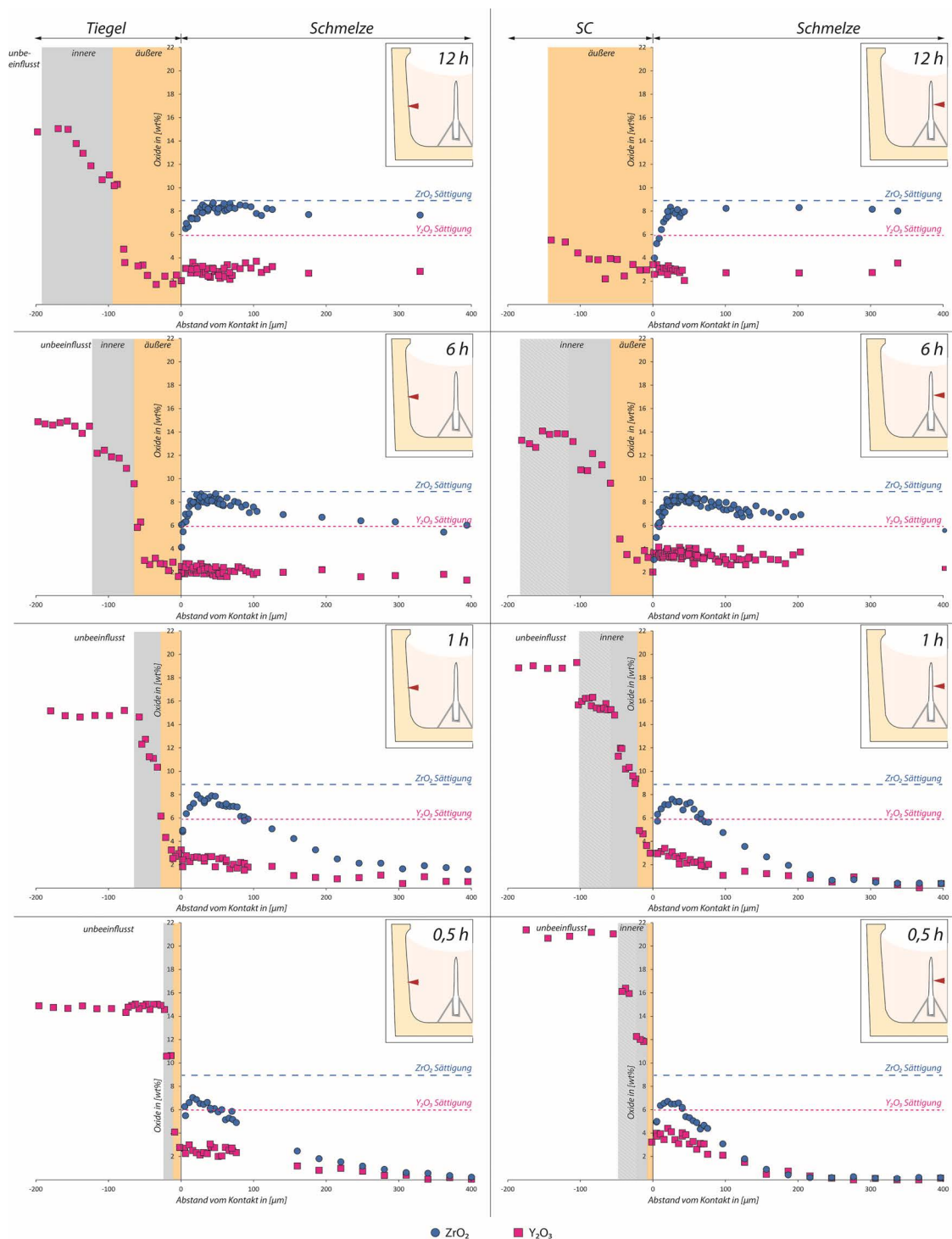


Abb. 6.3-17: Profilmessungen in mittlerer Analyseposition im Kontakt-/Korrosionsbereich (0-400 μm) der polykristallinen Proben (links) und der SC-Proben (rechts) nach 0,5 h, 1 h, 6 h und 12 h. Die farbigen Schattierungen im negativen X-Achsenabschnitt repräsentieren die zur mittleren Messposition gehörigen Korrosionsschichtstärken der inneren (grau) und der äußeren Schicht (orange).

Am direkten Kontakt ist wiederum die an ZrO<sub>2</sub>-untersättigte Schmelzschicht zu erkennen (0-20 μm), die sowohl am Kontakt zur polykristallinen Keramik als auch zum SC in allen Proben gleichermaßen auftritt. Nicht in allen Proben wird nach den ersten 20 μm eine ZrO<sub>2</sub>-Sättigung erreicht. So erreicht die Schmelze in der 0,5 h-Probe lediglich einen Maximalwert von ~7 wt%, um danach wieder stark abzufallen. In der 1 h-Probe sind es immerhin schon

~8 wt%, allerdings bei ähnlich starkem Abfall zur freien Schmelze hin. Erst nach 6 h wird der Sättigungswert von ~9 wt% erreicht. Mit zunehmendem Abstand zum Kontakt fällt der Wert nun deutlich langsamer ab. Bei der 12 h-Probe wird ebenfalls der Sättigungswert erreicht, der sich im Anschluss auf diesem Niveau hält und innerhalb der 400 µm keinen merklichen Abfall zeigt. Diese Beobachtungen gelten für die polykristalline Keramik (Abb. 6.3-17 links) und die SC-Proben (Abb. 6.3-17 rechts) gleichermaßen.

In Abb. 6.3-18 sind die Verläufe der  $ZrO_2$ -Verteilung der 0,5 h-, 1 h-, 6 h- und 12 h-Probe aus Abb. 6.3-17 schematisch angedeutet. Sieht man von der ausfällungsbedingten  $ZrO_2$ -Verarmung am direkten Kontakt ab, so beschreiben die Verteilungskurven typische Diffusionsprofile, wie sie durch die Fick'schen Gesetze (Gl. 6.3-2 & 6.3-3) beschrieben werden.

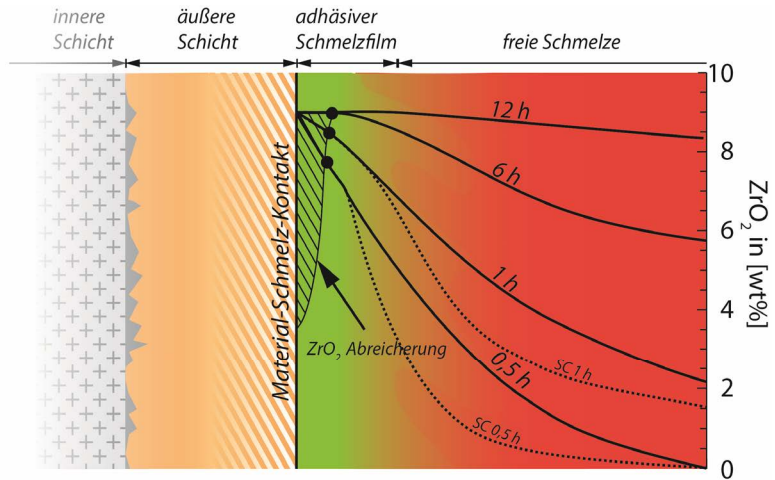


Abb. 6.3-18: Schematische Darstellung der  $ZrO_2$ -Verteilung in der Schmelze nach 0,5 h, 1 h, 6 h und 12 h in der mittleren Messposition.

$$\text{Gl.6.3-2} \quad J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1. \text{ Fick'sches Gesetz})$$

$$\text{Gl.6.3-3} \quad \frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \cdot \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2. \text{ Fick'sches Gesetz})$$

Dabei ist  $J$  die Teilchenstromdichte,  $D$  der Diffusionskoeffizient,  $c$  die Konzentration,  $t$  die Zeit und  $x$  die Wegstrecke.

Diese Gesetze beschreiben lediglich die reine Materialdiffusion. Der Einfluss der komplexen Schmelzkonvektionsströmung wird dadurch nicht beschrieben, weshalb eine genaue Beschreibung der zeitabhängigen Materialauflösung in der CAS-Schmelze anhand der Messwerte nicht möglich ist.

Bei den  $ZrO_2$ -Verteilungskurven aus Tiegel und SC sind in der 0,5 h- bzw. der 1 h-Probe leichten Unterschied zu erkennen. Der Konzentrationsabfall, nach Erreichen des Sättigungswertes, erfolgt am SC-Kontakt schneller als beim Tiegelmaterial (schematisch angedeutet als gestrichelte Linie in Abb. 6.3-18). Folglich ist die integrale Fläche unterhalb der  $ZrO_2$ -Kurve beim SC-Material deutlich kleiner als beim Tiegelmaterial. Dies gilt nicht nur für die hier vorgestellte mittlere Position, sondern für alle Messpositionen gleichermaßen. Dies bedeutet, dass entweder das SC-Material eine geringere Auflösung zeigt –also korrosionsresistenter ist– oder Strömungsunterschiede, hervorgerufen durch die Konvektionszelle, zu den Unterschieden führen. Da nach 0,5 h und auch 1 h noch kein messbarer Konvektionseinfluss vorhanden ist (vgl. Kapitel 6.3.2.1 & 6.3.2.2) und die Materialauflösung diffusionsgesteuert und ungehindert bis zum Erreichen des Sättigungswertes ablaufen kann, ist wahrscheinlicher, dass das SC-Material eine höhere Korrosionsresistenz aufweist.

Die  $Y_2O_3$ -Werte zeigen keine Auffälligkeit. Sie erreichen in keiner der Proben zu keinem Zeitpunkt den Sättigungswert von  $\sim 6$  wt%. Am direkten Kontakt liegen sie mit  $\sim 3$  wt% (0,5 h und 1 h) bis  $\sim 4$  wt% (6 h und 12 h) am höchsten. Der Konzentrationsabfall zur freien Schmelze hin ist nicht so stark ausgeprägt wie beim  $ZrO_2$ , was an der schnelleren/besseren Verteilung in der CAS-Schmelze liegt.

Der Vollständigkeit wegen sei an dieser Stelle auch das  $HfO_2$  erwähnt, das neben  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$  die dritthäufigste Komponente der YSZ-Materialien darstellt. Die  $HfO_2$ -Konzentration ist in der Schmelzphase äußerst niedrig (0-0,3 wt%). Aufgrund dieser niedrigen Werte und der generellen schlechten Quantifizierbarkeit von Hf in Anwesenheit von größeren Mengen an Zr, bedingt durch fehlende geeignete Standards zur getrennten Standardisierung von Zr und Hf, sind die  $HfO_2$ -Werte in den Abb. 6.3-15 und Abb. 6.3-17 nicht dargestellt.

Da aber die Löslichkeit von CaO im  $ZrO_2$ -Kristallgitter<sup>[61]</sup> und auch in  $Y_2O_3$ -stabilisiertem  $ZrO_2$ <sup>[73]</sup> sehr hoch ist, ist anzunehmen, dass es auch im Korrosionsbereich zum Einbau von CaO ins  $ZrO_2$ -Material kommt. Dieser Einbau ins  $ZrO_2$  bedeutet gleichzeitig ein CaO-Entzug aus der Schmelze. Änderungen der initialen Schmelz-Oxidkonzentrationen können in den Verteilungsplots aus Abb. 6.3-15 und Abb. 6.3-17 nicht nachvollzogen werden. Die Materialauflösung von  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$  verursacht einen Verdünnungseffekt, weshalb es in diesen Darstellungen zu einer scheinbaren Abnahme der übrigen schmelzeigene Komponenten in den an  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$  angereicherten Bereichen kommt. Dieser Effekt überlagert den vorhandenen CaO-Verlust durch Einbau ins  $ZrO_2$ -Gitter um ein Vielfaches. Auch  $Al_2O_3$  ist in geringerem Maße im  $ZrO_2$ -Gitter löslich<sup>[317]</sup> (siehe Abb. 6.3-19 links), weshalb auch die  $Al_2O_3$ -Konzentration der Schmelze tendenziell, als Folge des Korrosionsprozesses, sinkt. Der  $SiO_2$ -Gehalt der CAS-Schmelze bleibt dagegen konstant, da  $SiO_2$ , als  $ZrO_2$ -Gitter unlösliche Komponente (siehe Abb. 6.3-19 rechts), nicht der Schmelze entzogen wird. Somit repräsentiert die  $SiO_2$ -Konzentration die Ausgangszusammensetzung der CAS-Schmelze.

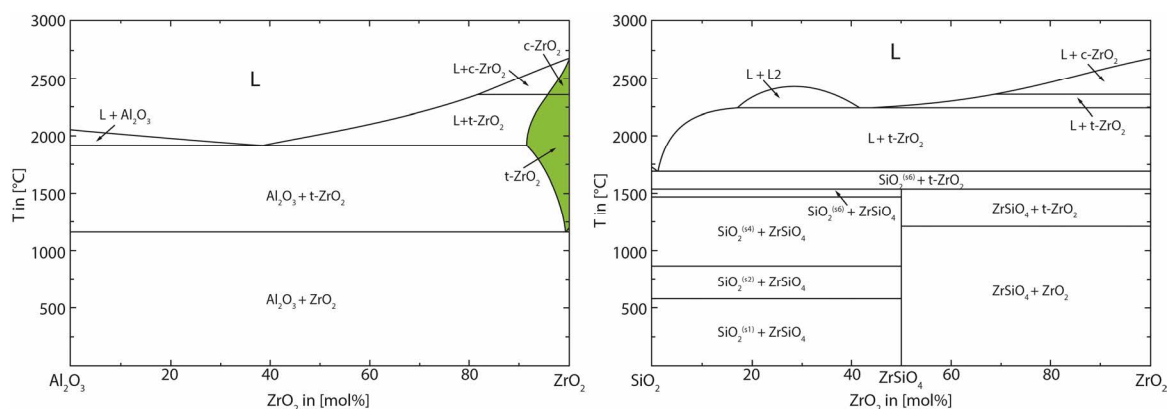


Abb. 6.3-19:  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  (links) und  $SiO_2$ - $ZrO_2$  (rechts) Phasendiagramme, berechnet mit FactSage 6.4 bei 1 bar. Die jeweilige Löslichkeit im  $ZrO_2$ -Gitter ist grün hinterlegt.

Durch Relationsplots von  $SiO_2/CaO$ ,  $SiO_2/Al_2O_3$  und  $Al_2O_3/CaO$  gegen den Abstand vom Material-Schmelz-Kontakt (Abb. 6.3-20), kann das Verhalten der im  $ZrO_2$ -löslichen Komponenten während der Korrosion nachvollzogen werden.



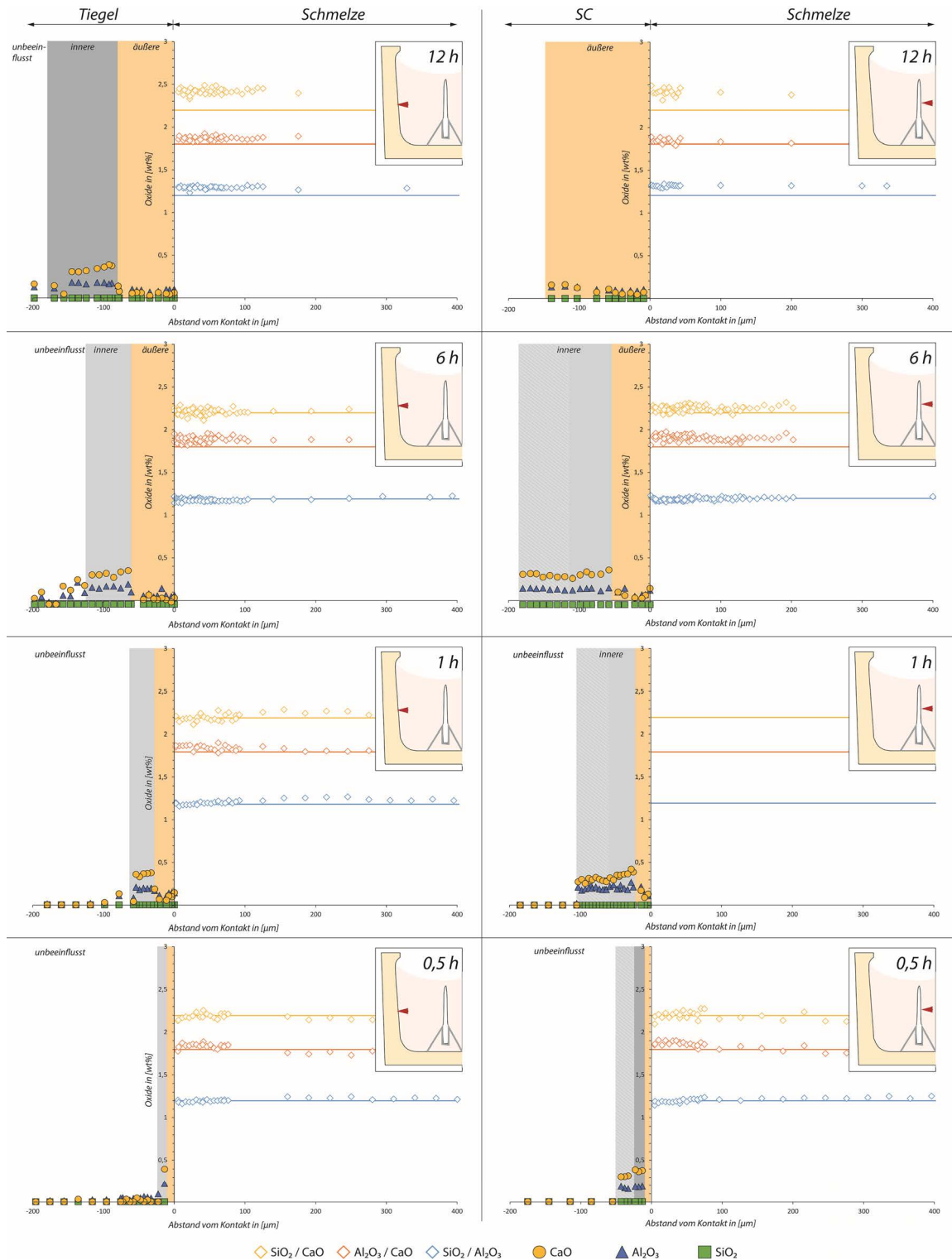


Abb. 6.3-20: Verteilung der Schmelzoxide CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> im korrodierten Tiegelmaterial (links) und SC (rechts) und die jeweilige Schmelzoxidverhältnisentwicklung in der angrenzenden Schmelzphase. Die durchgezogenen Linien repräsentieren das initiale Oxidverhältnis der CAS-Ausgangsschmelze.

Abb. 6.3-20 zeigt, dass insbesondere der CaO-Gehalt in der angrenzenden Schmelze abnimmt. Mit steigender Versuchszeit steigen die Verhältnisse von SiO<sub>2</sub>/CaO, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO im Vergleich zum initialen CAS-Verhältnis an. Mit der Zeit diffundiert immer mehr CaO und auch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus der Schmelze in die Keramik. Dabei überwiegt der Verlust an CaO den von

$\text{Al}_2\text{O}_3$  deutlich. Den Gegenbeweis liefern die Elementverteilungsprofile der kontaktnahen korrodierten  $\text{ZrO}_2$ -Phasen (Abb. 6.3-20 links). Im folgenden Abschnitt werden die chemischen Veränderungen des  $\text{ZrO}_2$ -Materials analysiert.

### Tiegel- und SC-Material

Die Spuren der  $\text{ZrO}_2$ -Auflösung und der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Auslaugung sind auch anhand der Analysen des korrodierten  $\text{ZrO}_2$ -Materials zu erkennen. Auf dem negativen x-Achsenabschnitt in Abb. 6.3-15 und Abb. 6.3-17 sind die Abstände vom Material-Schmelz-Kontakt in den jeweiligen  $\text{ZrO}_2$ -Materialien aufgetragen. Die folgende Beschreibung basiert auf der mittleren Messposition (vgl. Abb. 6.3-17).

Die Ausgangszusammensetzung des Tiegelmateriale besteht zu  $\sim 83$  wt% aus  $\text{ZrO}_2$ . Diese ist in Abb. 6.3-15 und Abb. 6.3-17 als unbeeinflusstes Material gekennzeichnet. Die innere Korrosionsschicht weist einen kontinuierlichen Anstieg auf  $\sim 86$  wt% an der Grenze zur äußeren Korrosionsschicht auf. Dieser steigt danach sprunghaft/übergangslos auf  $< 94$  wt% am inneren Ende der äußeren Schicht an. Innerhalb der äußeren Schicht erfolgt wiederum ein kontinuierlicher Anstieg auf  $\sim 96$  wt%. Die Körner am direkten Kontakt bestehen somit zu 96 wt% aus  $\text{ZrO}_2$ .

Der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Gehalt verhält sich gegenläufig. Das unbeeinflusste Ausgangsmaterial weist einen Gehalt von  $\sim 15$  wt% auf, der innerhalb der inneren Korrosionsschicht kontinuierlich auf  $\sim 9$  wt% fällt. Nun erfolgt wiederum ein Sprunghafter Übergang zur inneren Seite der äußeren Schicht auf  $\sim 6$  wt%. Innerhalb der äußeren Schicht fällt der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Gehalt dann auf  $\sim 2$  wt% am direkten Material-Schmelz-Kontakt. Der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 2 wt% in den Körnern am direkten Schmelzkontakt weist auf einen monoklinen Phasenbestand nach Abkühlung auf RT hin.

Das  $\text{HfO}_2$  verhält sich unauffällig und liegt im unbeeinflussten Material als auch in der inneren Korrosionsschicht bei konstanten  $\sim 2,1$  wt%. Innerhalb der äußeren Schicht steigt der Wert langsam auf  $\sim 2,3$  wt% an. Erwartungsgemäß zeigt das  $\text{HfO}_2$  somit einen zum  $\text{ZrO}_2$  identischen Verlauf. Die absoluten  $\text{HfO}_2$ -Werte müssen allerdings aus Gründen der schlechten Standardisierbarkeit als zu hoch angenommen werden.

$\text{SiO}_2$  konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht in der  $\text{ZrO}_2$ -Keramik nachgewiesen werden. Es wurden auch keine anderen  $\text{ZrO}_2$ - $\text{SiO}_2$ -Verbindungen nachgewiesen. Hingegen konnte eine geringe  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anreicherung von  $\sim 0,02$  wt% aus dem Ausgangsmaterial auf  $\sim 0,1$  wt% innerhalb der inneren Korrosionsschicht beobachtet werden (Abb. 6.3-20). Gleiches gilt für CaO, allerdings mit deutlich höheren Werten (0,01 wt% auf  $\sim 0,4$  wt%) (Abb. 6.3-20). Im Vergleich zur theoretischen Löslichkeit im  $\text{ZrO}_2$ -Gitter (vgl. Abb. 1.1-5) stellt dies einen sehr geringen Wert dar. Der Grund für den geringen CaO-Einbau wird in der geringen CaO-Abgabe der CAS-Schmelze vermutet. Da das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu CaO-Verhältnis der CAS-Schmelze bei 1 liegt, wird alles CaO zur Ladungskompensation und zur strukturellen Einbindung der  $\text{AlO}_4^{5-}$ -Tetraeder ins  $\text{SiO}_2$ -Netzwerk benötigt, wobei das  $\text{Ca}^{2+}$  ebenfalls gebunden wird. Eine detailliertere Diskussion zum Thema findet sich in Kapitel 6.4.3.9. Der Wert von  $\sim 0,4$  wt% CaO wird in keiner der Proben überschritten. In der äußeren Schicht wurde hingegen kaum CaO oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nachgewiesen. Die Unterschiede im CaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt der freien Schmelze in

den verschiedenen Proben (vgl. Abb. 6.3-20) können somit nur durch den stetigen Einbau ins Gitter der  $ZrO_2$ -Phasen der Körner der inneren Korrosionsschicht erklärt werden, da Ca-haltige Sekundärphasen nicht nachgewiesen werden konnten.

Das SC-Material verhält sich in gleicher Weise. Die wenigen Unterschiede von SC-Material zu Tiegelmaterial beschränken sich auf die innere Korrosionsschicht und die initiale Zusammensetzung des unbeeinflussten Ausgangsmaterials. Das Ausgangsmaterial weist einen initialen  $ZrO_2$ - bzw.  $Y_2O_3$ -Gehalt von  $\sim 76$  wt% bzw.  $\sim 21,5$  wt% auf, der auch noch nach 0,5 h im unaffektierten Material zu messen ist. Nach 1 h scheint auch der  $Y_2O_3$ -Gehalt des unaffektierten SC-Materials zu sinken ( $\sim 19,5$  wt%). Somit beginnt das Auslaugen des Stabilisators bereits im mikroskopisch ungestörten Material durch Gitterdiffusion, ohne dabei erkennbare Korrosionsspuren zu hinterlassen. Dieser Vorgang stellt somit den ersten Schritt der Einkristallzerersetzung dar. Weitere Belege für diesen Prozess fehlen allerdings, da aufgrund der geringen SC-Probenmächtigkeit in den übrigen Proben im freistehenden SC-Bereich kein intaktes SC-Ausgangsmaterial mehr vorhanden ist.

Die Schmelz-Komponenten  $Al_2O_3$  und CaO wurden wiederum in angereicherter Form (vergleichbar dem polykristallinen Material) in der inneren Korrosionsschicht gefunden.  $SiO_2$  konnte nicht nachgewiesen werden.

Die mikrostrukturellen Unterschiede der inneren Korrosionsschicht des SC-Materials zum Tiegelmaterial finden sich auch in den chemischen Analysen. Vom ungestörten Ausgangsmaterial (21,5 wt%  $Y_2O_3$ ) zum inneren Teil der inneren Korrosionsschicht mit den elongierten Fragmenten (Einkristallzerersetzung in [100]-Richtung) gibt es einen sprunghaften Anstieg in  $ZrO_2$  bzw. einen sprunghaften Verlust von  $Y_2O_3$  auf 16 wt%. Letzterer fällt anschließend weiter auf  $\sim 14$  wt% zur Grenze zum äußeren Teil der inneren Korrosionsschicht (vgl. Abb. 6.3-21). Ab diesem Zeitpunkt gleichen sich die korrosionsbedingten chemischen Änderungen in beide Materialien, wie auch die mikrostrukturellen Änderungen. Den einzelnen mikrostrukturell unterscheidbaren Korrosionsschichten können sogar dezidiert  $Y_2O_3$ -, CaO und  $Al_2O_3$ -Gehalte zugeordnet werden.

Somit lässt sich zusammenfassen, dass die Unterschiede im Korrosionsprozess zwischen polykristallinem und monokristallinem Material in der CAS-Schmelze bei  $1600^\circ C$  hauptsächlich auf die Unterschiede im Ausgangsstabilisatorgehalt zurückzuführen sind und sich die Korrosionsprozesse nach der Einstellung eines identischen  $Y_2O_3$ -Gehalts qualitativ gleichen.

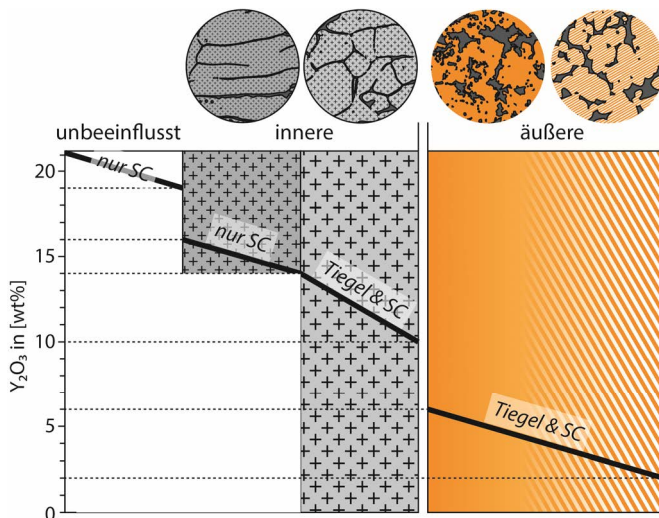


Abb. 6.3-21: Die korrosionsbedingten mikrostrukturellen Änderungen und die dazugehörigen  $Y_2O_3$  Gehalte.

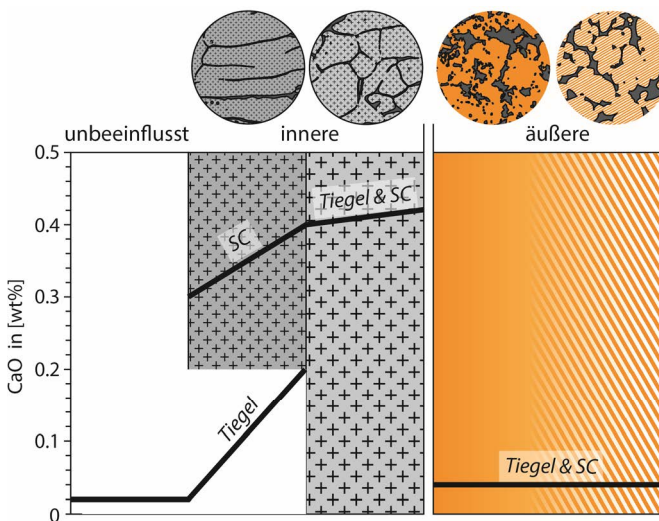


Abb. 6.3-22: Die korrosionsbedingten mikrostrukturellen Änderungen und die dazugehörigen CaO-Gehalte.

In Abb. 6.3-21 sind die ermittelten  $Y_2O_3$ -Gehalte und die dazugehörigen mikrostrukturellen Änderungen aufgetragen. Auffällig sind die sprunghaften Übergänge, gerade im Bereich zwischen innerer und äußerer Korrosionsschicht. Letzterer ist ein starkes Indiz dafür, dass es sich bei der äußeren Schicht nicht einfach um das Produkt einer fortschreitenden Auslaugung des Ausgangsmaterials bzw. des bereits an  $Y_2O_3$  verarmten Materials der inneren Schicht handelt. Wäre dies der Fall, dann müssten in den Proben im Übergangsbereich  $ZrO_2$ -Phasen mit  $Y_2O_3$ -Gehalten von 6-9 wt% zu finden sein. Diese wurden aber in keiner Probe beobachtet.

Auch die gemessene CaO-Verteilung in den  $ZrO_2$ -Phasen weist auf einen solchen Geneseunterschied zwischen der inneren und der äußeren Schicht hin. Abb. 6.3-22 fasst die CaO-Verteilung bezogen auf die mikrostrukturell verschiedenen Schichten zusammen. Ein fortschreitender Zerfall würde ebenfalls den CaO-Gehalt beeinflussen und ein kontinuierliches Konzentrationsgefälle am Übergang

von innerer zu äußerer Schicht bzw. innerhalb der Schichten zeigen. Ein leichtes Konzentrationsgefälle ist aber lediglich innerhalb der inneren Korrosionsschicht zu finden. Wie die  $Y_2O_3$ -Werte belegen, ist die innere Schicht durch eine kontinuierliche Auslaugung entstanden, bei der die angreifende Schmelze durch Auflösung der Korngrenzen immer weiter ins Materialinnere vordringt. Dabei gelangt das gut im  $ZrO_2$ -Gitter lösliche CaO durch Diffusion ins Material. Dies zeigt sich bei der äußeren Schicht nicht. Sie weist einen konstant niedrigen CaO-Gehalt auf. Das CaO wird folglich nur in die bereits bestehenden  $ZrO_2$ -Körner der inneren Korrosionsschicht eingebaut. Es wird dabei ein Maximalwert von  $\sim 0,4$  wt% CaO erreicht. Nach JIN et al.<sup>[73]</sup> kann der CaO-Gehalt in 9-15 wt%  $Y_2O_3$  stabilisiertem  $ZrO_2$  allerdings bis zu 5-6 wt% betragen. Deshalb muss der Grund für die niedrigen aber konstanten CaO Werte nicht in der schlechten Aufnahmefähigkeit der  $ZrO_2$ -Körner, sondern vielmehr im niedrigen Abgabevermögen der Schmelze gesucht werden. Somit bekräftigt die gemessene CaO-Verteilung die Theorie der unterschiedlichen Genese der beiden Schichten. In Kombination mit den mikroskopischen Beobachtungen (siehe Kapitel 6.3.2.2), weisen die Beobachtungen aus den

chemischen Analysen auf einen auf Auflösungs- und Wiederausfällungsvorgängen basierenden Entstehungsprozess hin.

In Abb. 6.3-23 sind die innerhalb der Korrosionsschichten gemessenen Komponentenverteilungen von  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ -CaO als ternärer Plot dargestellt. Es ist eine eindeutige Lücke von 9 bis 6 wt%  $Y_2O_3$  zwischen den Körnern der inneren (grau) und den Körnern der äußeren Korrosionsschicht (orange) zu erkennen. Dies ist deckungsgleich mit der Mischungslücke zwischen der kubischen und der tetragonalen  $ZrO_2$ -Phase bei 1600°C<sup>[73]</sup>. Eine detaillierte Diskussion zum Thema folgt in Kapitel 6.3.3.

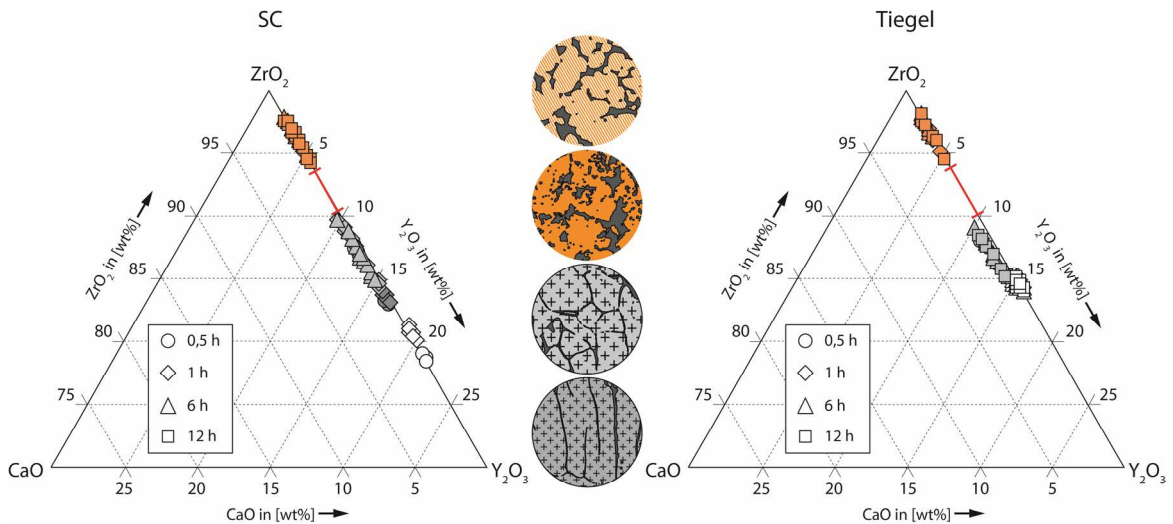


Abb. 6.3-23:  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ -CaO Verteilungsplots der SC- (links) und Tiegel-Proben (rechts) nach 0,5 h, 1 h, 6 h und 12 h. Die weißen Symbole repräsentieren die mikrostrukturell unveränderten Ausgangsmaterialien und die übrigen Farben die jeweils dargestellte Mikrostruktur bzw. Korrosionsschicht.

### Interstitielle Schmelze

Die interstitiellen Schmelzeinlagerungen lassen sich in zwei Gruppen einteilen, die intralamellaren Schmelzeinlagerungen innerhalb der äußeren Korrosionsschicht und die interlamellaren Schmelzansammlungen zwischen innerer und äußerer Korrosionsschicht. Beide Typen wurden mittels EMP analysiert. Die Analysen sind allerdings auf die 6 h- und die 12 h-Proben beschränkt, da die Schmelzeinlagerungen in den 0,5 h- bzw. 1 h-Proben nicht groß genug sind und somit eine Mischanalyse und damit einhergehende Verfälschung der Messergebnisse nicht ausgeschlossen werden kann. Die Analysen zeigen, dass es deutliche Unterschiede zwischen den interstitiellen Schmelzeinlagerungen und der freien Schmelzphase gibt (Abb. 6.3-24).

Die interlamellaren Einlagerungen weisen einen  $Y_2O_3$ -Wert von ~6 wt% und einen sehr niedrigen  $ZrO_2$ -Wert von ~3-4 wt% auf (blaues Feld). Der  $ZrO_2$ -Gehalt entspricht damit dem niedrigen  $ZrO_2$ -Gehalt in der verarmten Schicht am direkten Kontakt (0-20  $\mu$ m) zwischen Material und freier Schmelze und der  $Y_2O_3$ -Wert entspricht dem Sättigungswert bei 1600°C. Die interstitiellen Einlagerungen konnten nur im freistehenden komplett zersetzten Teil der 12 h-SC-Proben gemessen werden. Sie sind nicht an  $Y_2O_3$ -gesättigt (orangenes Feld). Ihr  $Y_2O_3$ -Gehalt entspricht in etwa den  $Y_2O_3$ -Gehalten der sie umgebenden  $ZrO_2$ -Körner.

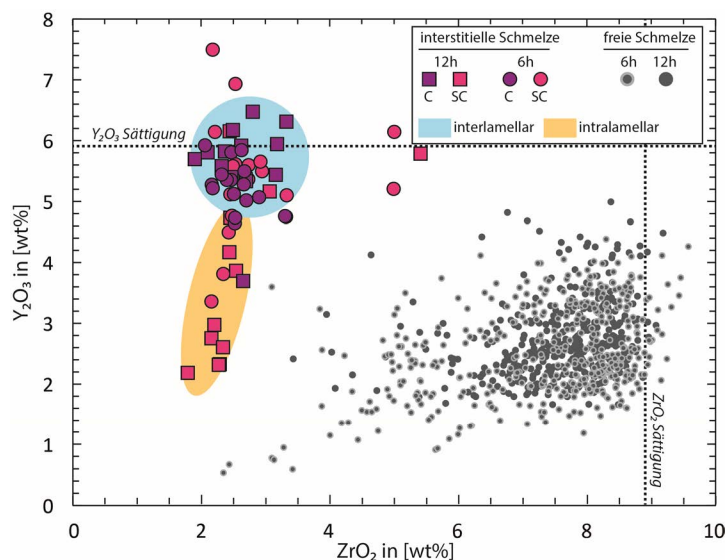


Abb. 6.3-24:  $\text{ZrO}_2$ - und  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Gehalte der interstitiellen Schmelzeinlagerungen der 6 h- und 12 h-Proben (in Farbe) und die jeweiligen Messpunkte in der freien Schmelze (Grautöne).

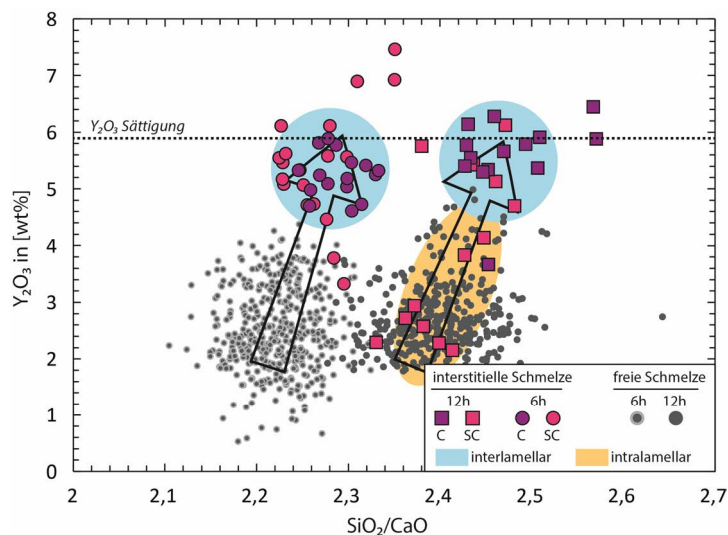


Abb. 6.3-25: Entwicklung des  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$ -Verhältnisses gegen die  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Zunahme innerhalb der interstitiellen Schmelzeinlagerungen der äußeren Schicht im Vergleich zu der freien Schmelze.

Der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Gehalt nimmt von der interlamellaren Schmelzeinlagerung hin zur freien Schmelze stetig ab. Das Konzentrationsgefälle von gesättigter interlamellarer Schmelze zur freien Schmelze bedingt eine stetige Diffusion von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  aus der interlamellaren Schmelze durch die äußere Korrosionsschicht (intralamellare Schmelze) in die freie Schmelze. Der sehr niedrige  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt in den interstitiellen Schmelzeinlagerungen ist, wie auch in der kontaktnahen Schmelzschicht, durch ein plötzliches Ausfällen von  $\text{ZrO}_2$  während des Abkühlens zu erklären. Gestützt wird dieses Modell durch die Ergebnisse der hochauflösenden Phasenanalyse mittels Raman-Spektroskopie (siehe Kapitel 6.3.2.4).

Die Schmelzoxidverhältnisse  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  sind im Vergleich zur freien Schmelze und zur kontaktnahen Schmelzschicht weiter gestiegen. Besonders die interlamellaren Schmelzeinlagerungen weisen deutlich höhere Werte auf als die freie Schmelze im Kontaktbereich.

Repräsentativ für die Schmelzoxidverhältnisentwicklung ist in Abb. 6.3-25 das  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$ -Verhältnis der freien und der interstitiellen Schmelzen gegen den  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Gehalt aufgetragen. Durch den nachgewiesenen Einbau von  $\text{CaO}$  in die Körner der inneren Schicht, wird das  $\text{CaO}$  besonders in den interlamellaren Schmelzeinlagerungen immer weiter abgereichert. Gleiches, in deutlich abgeschwächter Form, gilt für den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt. Die Diffusion von  $\text{CaO}$  bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aus der freien Schmelze durch die äußere, stetig wachsende, Schicht reicht somit nicht aus, um den Verlust von  $\text{CaO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auszugleichen. Das führt in der interstitiellen Schmelze zu Änderungen in der Zusammensetzung gegenüber der Bulkschmelze.

Inwiefern sich diese Änderungen in der Schmelzzusammensetzung auf den Korrosionsprozess auswirken, ist unklar. Die Möglichkeit besteht, dass es durch den ständigen Verlust des

netzwerkmodifizierenden CaO und des netzwerkstabilisierenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu eine Beeinträchtigung der  $\text{ZrO}_2$ -Löslichkeit kommt. Dies kann dazu führen, dass ab einem bestimmten Zeitpunkt das bereits gelöste  $\text{ZrO}_2$  nicht mehr in der Glasstruktur in Lösung gehalten werden kann und ausfällt bzw. zu einer erhöhten Keimbildungsrate für die  $\text{ZrO}_2$ -Ausfällung beiträgt. Dieser Prozess stellt möglicherweise das Initialstadium des äußeren Schichtwachstums dar.

#### 6.3.2.4 Strukturelle Phasenanalyse ( $\mu\text{-XRD}^2$ & Raman)

Um die durch den Stabilisatorverlust verursachten Phasentransformationen der vollstabilisierten  $\text{ZrO}_2$ -Materialien in die tetragonale und die monokline Phase nachzuweisen, wurden ortsaufgelöste  $\mu\text{-XRD}^2$ -Messungen durchgeführt. Ein weiteres Ziel der  $\mu\text{-XRD}^2$ -Analysen war es eventuelle  $\text{ZrO}_2$ -System-fremde Phasenbildungen aufzudecken, die als Produkt aus der  $\text{ZrO}_2$ -Schmelz-Reaktion hervorgehen. Die typischen Reaktionsprodukte, als Folge einer Korrosion von  $\text{ZrO}_2$ -Keramiken und CAS-Schmelzen bei hohen Temperaturen, wurden bereits in Kapitel 6.1 aufgeführt.

Exemplarisch für die Röntgenbeugungsanalysen der kombinierten SC-Tiegel-Proben sind in Abb. 6.3-26 die  $\mu\text{-XRD}^2$ -Analysen des SC und des Tiegels nach 12 h dargestellt. Dabei wurde mit einer  $50\ \mu\text{m}$ -Kapillaroptik und einem Einfallswinkel von  $10^\circ$  gemessen. Die Probe wurde dabei nicht rotiert. Das Messfleckellipsoid, das durch den schrägen Einfallswinkel entsteht, hat durch die Divergenz des Röntgenstrahls im kleinsten Durchmesser deutlich über  $50\ \mu\text{m}$  und bei  $10^\circ$ -Einfallswinkel mehrere  $100\ \mu\text{m}$  Längserstreckung. Das Messellipsoid wurde parallel zu den Korrosionsschichten ausgerichtet und anschließend in  $25\ \mu\text{m}$ -Schritten ins Materialinnere bewegt. Die resultierenden Diffraktogramme der Tiegelprobe sind in Abb. 6.3-26 (links) dargestellt. Bei der SC-Probe wurde das Ellipsoid parallel zur SC-Ausrichtung von der Spitze beginnend zum SC-Boden in  $150\ \mu\text{m}$ -Schritten nach unten bewegt (Abb. 6.3-26 rechts).

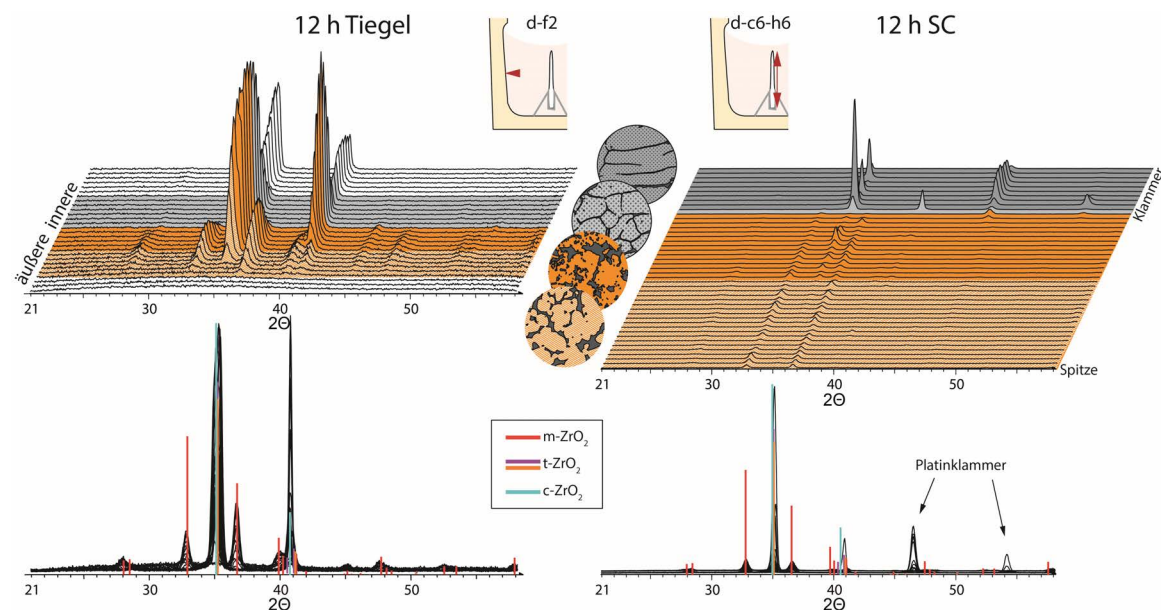


Abb. 6.3-26:  $\mu\text{-XRD}^2$ -Analysen der Korrosionsschichten in den 12 h-Proben.

Eine Bildung eines sekundären,  $\text{ZrO}_2$ -System-fremden Reaktionsprodukts konnte mit Hilfe der  $\mu\text{-XRD}^2$ -Messungen nicht nachgewiesen werden. Lediglich  $c\text{-ZrO}_2$ ,  $t\text{-ZrO}_2$  und  $m\text{-ZrO}_2$  sind nach der Korrosion mit Hilfe der Röntgenbeugung nachweisbar, wodurch die bisherigen mikroskopischen und chemischen Analysen bestätigt werden. Trotz der verwendeten  $50\ \mu\text{m}$ -Kapillaro-optik haben die  $\mu\text{-XRD}^2$ -Analysen ein zu geringes örtliches Auflösungsvermögen, um die einzelnen Korrosionsschichten getrennt voneinander zu analysieren und den genauen Phasenbestand der einzelnen Schichten aufzunehmen. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Schichten sind zwar deutlich zu erkennen, verwaschen allerdings sehr stark aufgrund des großen Messflecks. Die deutlich erkennbaren Missverhältnisse in den Intensitäten der einzelnen Reflexe der  $\text{ZrO}_2$ -Phasen sind auf eine unzureichende Statistik bedingt durch die groben Kristallite zurückzuführen.

Um den Phasenbestand und die Phasenverteilung genauer zu analysieren, wurde die Raman-Spektroskopie hinzugezogen. Mit einer lateralen Ortsauflösung von  $\sim 1\ \mu\text{m}$  ist es möglich die einzelnen Schichten phasenanalytisch zu untersuchen. Die mittels EMPA gemessenen  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Gehalte in den  $\text{ZrO}_2$ -Phasen spiegeln sich auch in den Raman-Messungen wider. Die Phasenmappings wurde mit Hilfe der Analysesoftware WiRE 3.3 (Renishaw, New Mills, Gloucestershire, UK) auf Basis der Signal-zu-Untergrund-Methode erstellt, wie sie in Abb. 6.3-27 dargestellt ist.

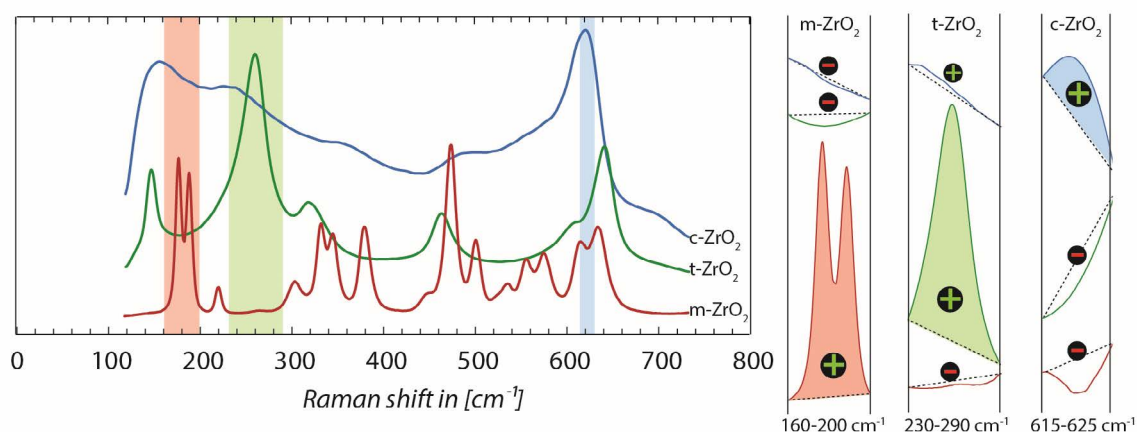


Abb. 6.3-27: Prinzip der „Signal-to-Baseline“-Auswertung anhand der  $m\text{-ZrO}_2$ ,  $t\text{-ZrO}_2$ - und  $c\text{-ZrO}_2$ -Phasen.

Dabei werden die auszuwertenden Banden bzw. deren Wellenzahlbereiche durch zwei Grenzen definiert und die maximale Intensität im Verhältnis zur unteren bzw. oberen Grenze bestimmt. Die jeweiligen ausgewerteten Bereiche der Raman-Spektren liegen bei der monoklinen Phase zwischen  $160\text{-}200\ \text{cm}^{-1}$  und bei der tetragonalen Phase zwischen  $230\text{-}290\ \text{cm}^{-1}$ . In beiden Fällen liegen die charakteristischen Hauptbanden in diesen Wellenzahlbereichen und sie sind damit eindeutig voneinander zu unterscheiden. Wird auch die kubische Phase berücksichtigt, gibt es im Falle der  $t\text{-ZrO}_2$ -Phase eine leichte Überlagerung im Bereich von  $230\text{-}290\ \text{cm}^{-1}$ , was dazu führt, dass in einem  $c\text{-ZrO}_2$ -Phasen-Mapping immer auch sehr geringe  $t\text{-ZrO}_2$ -Anteile angezeigt werden. Erschwerend kommt hinzu, dass ein Phasenmapping für die kubische Phase nur sehr schwer durchzuführen ist, da diese lediglich eine sehr breite Hauptbande bei ca.  $610\text{-}625\ \text{cm}^{-1}$  besitzt, deren genaue Lage zudem sehr stark vom  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Ge-



halt abhängig ist<sup>[139]</sup>. Zusätzlich wird die kubische Hauptbande von monoklinen und tetragonalen Banden überlagert. Bei den untersuchten Proben ist ein Mapping der kubischen Phase dennoch möglich, wenn man zur Auswertung lediglich den schmalen Bereich zwischen den monoklinen Banden bei  $\sim 615 \text{ cm}^{-1}$  und  $630 \text{ cm}^{-1}$  heranzieht. In diesem Bereich besitzt nur die kubische Phase ein positives Signal-zu-Untergrund-Verhältnis (vgl. Abb. 6.3-27 rechts). Da aufgrund der  $\mu$ -XRD<sup>2</sup>-Messungen andere Phasen als m-ZrO<sub>2</sub>, t-ZrO<sub>2</sub> und c-ZrO<sub>2</sub> ausgeschlossen werden können, kann auf diese Weise, speziell in den hier untersuchten Proben, eine c-ZrO<sub>2</sub>-Phasen-Verteilung aufgezeigt werden.

In den Raman-Phasenmappings werden die zunehmenden bzw. abnehmenden Signal-zu-Untergrund-Verhältnisse in einer stufenlosen Farbskala von schwarz (kein Signal) bis rot (höchstes gemessenes Signal-zu-Untergrund-Verhältnis) dargestellt. Durch diese Auswertung lassen sich nicht die absoluten Phasengehalte bestimmen, aber das relative Phasenverhältnis aufzeigen.

Abb. 6.3-28 zeigt repräsentative, detaillierte Raman-Phasenmappings im Übergangsbereich, zwischen innerer und äußerer Korrosionsschicht, anhand der 12 h-Tiegelprobe und der 12 h-SC-Probe. In diesem Beispiel wurden alle drei Phasen nach oben beschriebener Methode kartiert. Dabei fällt auf, dass die Korrosionsschichten jeweils eine vorherrschende ZrO<sub>2</sub>-Phase aufweisen. Die Körner der inneren Korrosionsschicht bestehen aus c-ZrO<sub>2</sub> (t''-ZrO<sub>2</sub> bei RT), wobei die Tetragonalität zur Grenze hin mit abnehmendem Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt steigt. Danach erfolgt ein deutlicher Sprung. Die eckigen, haifischzahnartigen Körner der äußeren Schicht bestehen beinahe vollständig aus t-ZrO<sub>2</sub>. Ein geringer m-ZrO<sub>2</sub>-Anteil ist aber immer vorhanden. Im weiteren Verlauf innerhalb der äußeren Schicht nimmt nun der t-ZrO<sub>2</sub>-Anteil immer weiter ab, während der m-ZrO<sub>2</sub>-Anteil ansteigt. Zum Material-Schlacke-Kontakt hin besteht die äußere Schicht, die mikrostrukturell durch die gut gerundeten Körner auffällt, fast ausschließlich aus m-ZrO<sub>2</sub>. Diese Beobachtungen gelten für alle vier Proben und jeweils beide Materialien gleichermaßen. Somit ist in den Korrosionsschichten direkt anhand der mikrostrukturellen Unterschiede Korrosionsschichten die Phasenverteilung ablesbar.

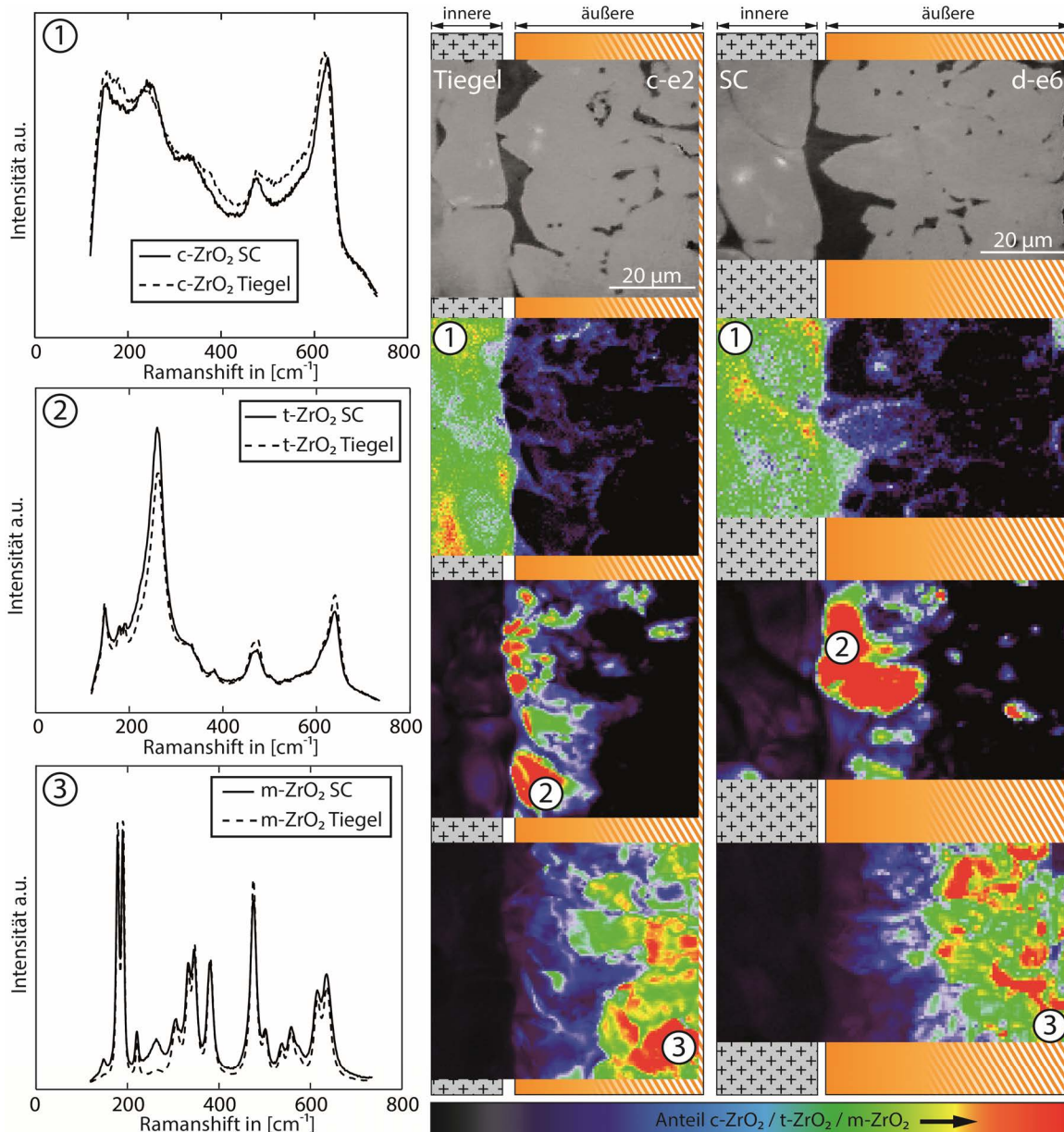


Abb. 6.3-28: Raman-Phasenmapping im Übergangsbereich zwischen innerer und äußerer Korrosionsschicht der 12 h-Tiegel-Probe (links) und der 12 h-SC-Probe im Bereich der Halteklammer (rechts).

Eine Übersicht über die Raman-Analysen der Korrosionsschichten in mittlerer Messposition (vergleichbar denen der WDS-Profilmessungen) aller Proben, bei den jeweiligen Haltezeiten, zeigt Abb. 6.3-29. Bei der Beurteilung der dargestellten Phasenverteilungsmappings ist darauf zu achten, dass für die 0,5 h- und 1 h-Proben andere Maßstäbe als für die 6 h- bzw. 12 h-Probe gelten. Für jedes Phasenverteilungsbild ist zusätzlich ein Profil (gelb = t-ZrO<sub>2</sub> und rot = m-ZrO<sub>2</sub>) mit dem Signal-zu-Untergrund-Verhältnis gegeben. Diese unterstreichen den scharfen Übergang zwischen innerer und äußerer Schicht und belegen den kontinuierlichen Anstieg der monoklinen Phase innerhalb der äußeren Schicht. Die kubische Phase wird in dieser Grafik nicht dargestellt, kann aber nach dem oben beschriebenen Ausschlussverfahren dem an das tetragonale Verteilungsbild anschließenden, schwarzen Bereich zugeordnet werden.

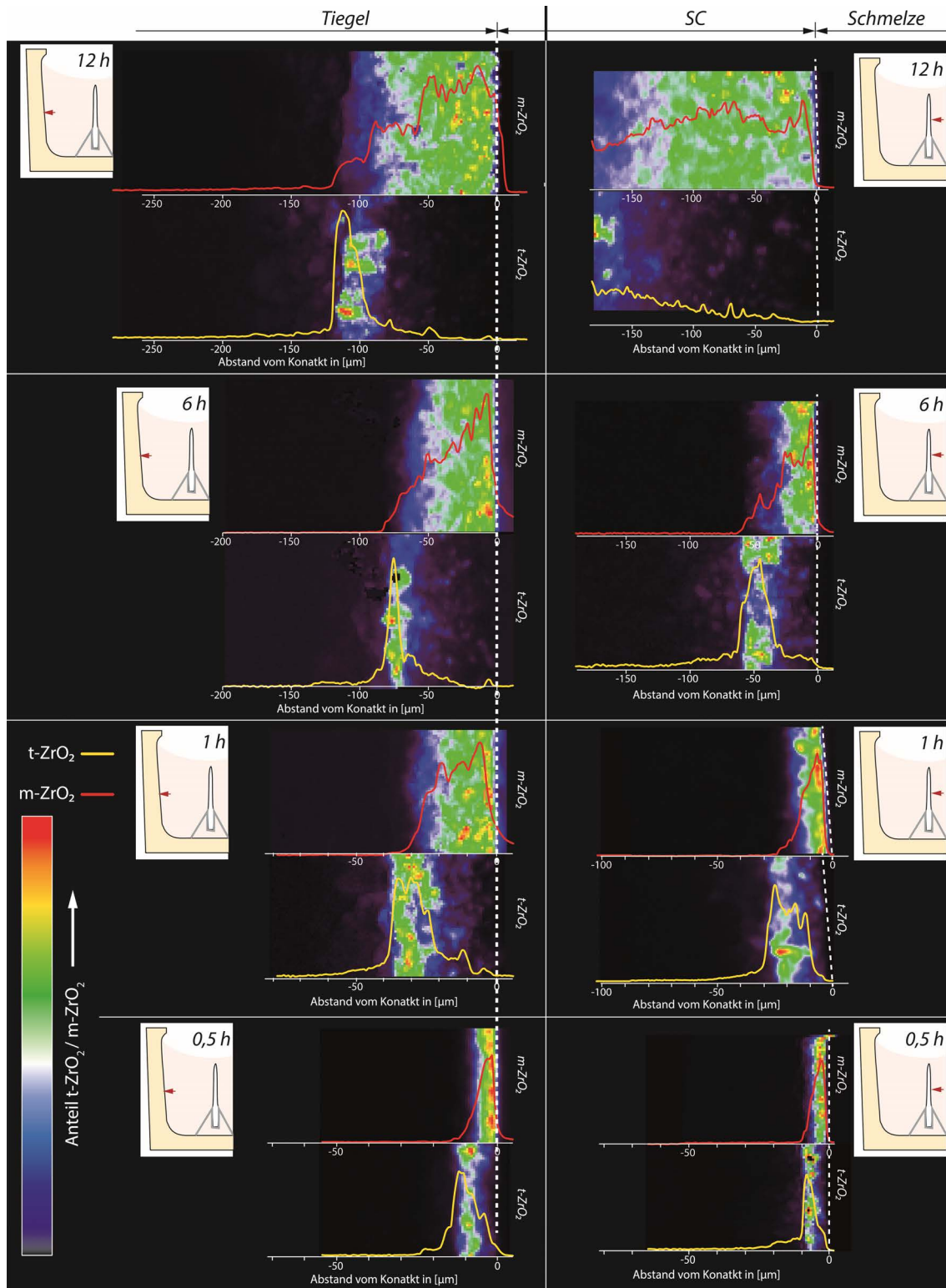


Abb. 6.3-29: Raman-Phasenmappings des Korrosionsbereichs (mittlere Messposition) der 0,5 h-, 1 h-, 6 h- und 12 h-SC- und Tiegelproben.

Der Vergleich zwischen monokristallinem und polykristallinem Material zeigt deutlich, dass es im polykristallinen Material zu einer tiefgreifenderen Phasenumwandlung kommt. Die m-ZrO<sub>2</sub>-dominierte Schicht ist in den polykristallinen Tiegelproben stets mächtiger als in den

SC-Proben. Dies gilt für alle Haltezeiten, mit Ausnahme der 12 h-SC-Probe. Hier ist die monokline Schichtdicke erheblich dicker als in der polykristallinen 12 h-Probe, was der Probengeometrie bzw. der Tatsache geschuldet ist, dass die Korrosionsfronten beider Seiten bereits konvergiert sind.

Zur Überprüfung der beobachteten Unterschiede in den Phasenverteilungen und zur Ergänzung der qualitativen Phasenanalyse, wurden auf Basis des Modells nach CLARKE & ADAR<sup>[318]</sup> (Gl. 6.3-4) eine quantitative Phasenanalyse anhand der Raman-Messungen durchgeführt.

$$\text{Gl. 6.3-4} \quad C_{m, \text{Clarke\&Adar}} = \frac{I_m^{181} + I_m^{192}}{F \cdot (I_t^{148} + I_t^{264}) + I_m^{181} + I_m^{192}}$$

Dabei steht  $C_m$  für den m-ZrO<sub>2</sub>-Anteil in [vol.%],  $I_{m,t}$  für die Intensität der jeweiligen Bande bei der gegebenen Bandenposition und  $F$  für einen Korrekturfaktor, der mit 0.97<sup>[318]</sup> angenommen wird. Da das Modell lediglich die Quantifizierung von m-ZrO<sub>2</sub> und t-ZrO<sub>2</sub> vorsieht und eine Quantifizierung von c-ZrO<sub>2</sub> nicht vorgesehen ist, wurde ausschließlich die äußere Korrosionsschicht in die Kalkulation einbezogen, da diese ausschließlich aus m-ZrO<sub>2</sub> und t-ZrO<sub>2</sub> besteht.

Die Quantifizierung der tetragonalen Anteile der inneren Korrosionsschicht ist nicht möglich, da aufgrund der sehr ähnlichen Kristallstruktur die Raman-Spektren der tetragonalen und der kubischen Phase mit steigendem Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt fließend ineinander übergehen (vgl. Kapitel 3.4) und die Unterschiede zwischen t-ZrO<sub>2</sub>-Spektrum und c-ZrO<sub>2</sub>-Spektrum mit steigendem Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt immer stärker verwaschen.

Das Clarke-Adar-Modell nutzt zur Quantifizierung die integralen Bandenintensitäten der tetragonalen Banden bei 148 cm<sup>-1</sup> und 264 cm<sup>-1</sup> und die der monoklinen Doppelbanden bei 181 cm<sup>-1</sup> bzw. 192 cm<sup>-1</sup>. Die integralen Bandenintensitäten wurden mittels WiRE 3.3 bestimmt. Dabei wurden zunächst alle auszuwertenden Spektren auf die gleiche Art untergrundkorrigiert. Hierzu wurde eine polynomische Funktion 4ter-Ordnung gewählt (siehe Abb. 6.3-30 Skizze) und von den Spektren abgezogen. Alle vorhandenen Raman-Banden wurden anschließend mit Hilfe von Pseudo-Voigt-Funktionen gefittet und die Flächenintegrale bestimmt. Durch die individuelle, manuelle Anpassung der Untergrundfunktion, kommt es zu leichten Schwankungen in den integralen Bandenintensitäten, die zu einer Varianz (Fehler) von ± 5 vol.% der errechneten monoklinen Phase führen.

Die Ergebnisse der Phasenquantifizierung nach Clarke & Adar sind in Abb. 6.3-30 für die mittlere Messposition (vgl. Abb. 6.3-29) zusammengefasst.

Das Maximum von  $C_m$  liegt bei beiden Materialien am direkten Material-Schmelz-Kontakt. Dieser Wert ist bei den SC mit ~80 vol.% m-ZrO<sub>2</sub> deutlich niedriger, als bei den polykristallinen Keramiken (~96 vol.%). Da in der äußeren Schicht bis auf m-ZrO<sub>2</sub> lediglich t-ZrO<sub>2</sub> als weitere kristalline Phase auftritt, lässt sich der t-ZrO<sub>2</sub>-Gehalt als Differenzwert ( $\delta_{t-ZrO_2}$ ) zu 100 vol.% bestimmen. So ergibt sich  $\delta_{t-ZrO_2}$  nach Gl.6.3-5.

$$\text{Gl.6.3-5:} \quad \delta_{t-ZrO_2} = 100 - C_m$$

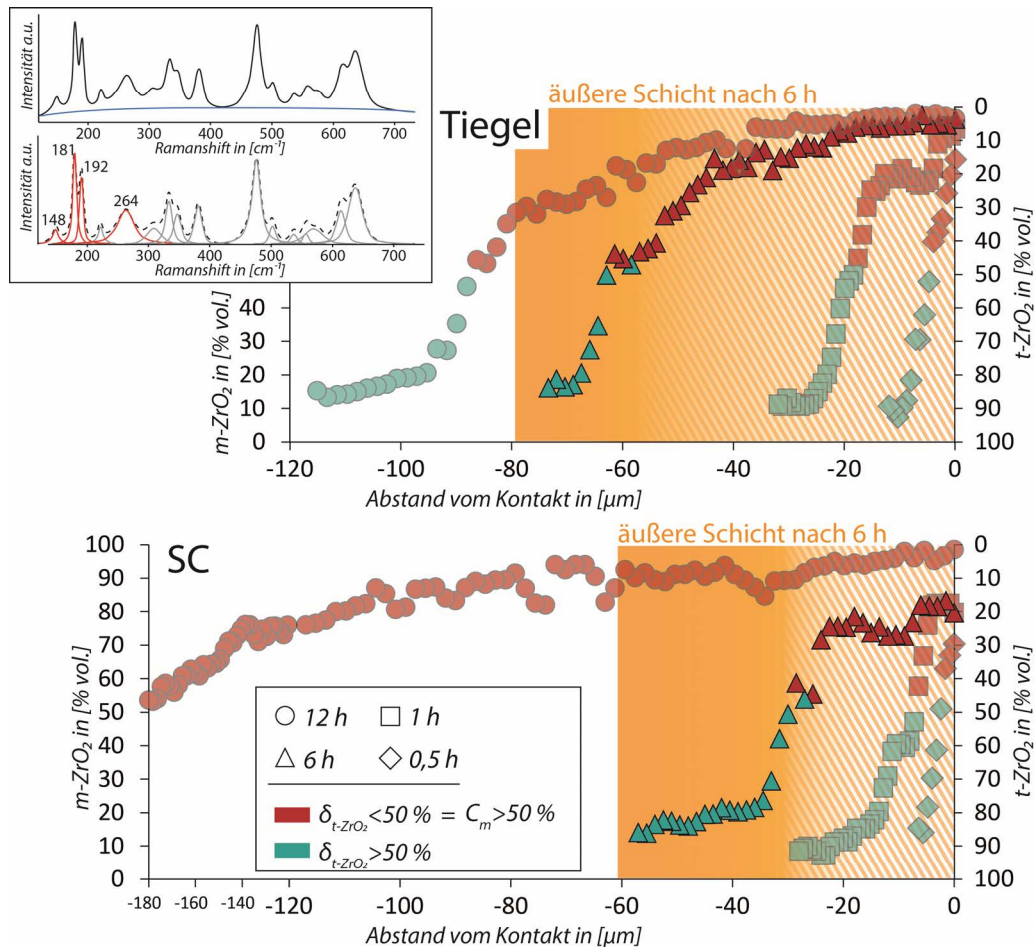


Abb. 6.3-30: Berechnete  $m\text{-ZrO}_2$ - und  $t\text{-ZrO}_2$ -Gehalte der äußeren Korrosionsschicht der polykristallinen Keramik und der SC-Proben nach 0,5 h, 1 h, 6 h und 12 h in Abhängigkeit vom Abstand zum Material-Schmelz-Kontakt. Zur besseren Veranschaulichung ist lediglich die äußere Schicht der 6 h-Proben farbig schattiert.

Beim SC-Material ist der  $t\text{-ZrO}_2$ -dominierte Teil der Schicht ( $\delta_{t\text{-ZrO}_2} > 50 \text{ vol.}\%$ ) mächtiger als beim Tiegelmaterial (Abb. 6.3-30). Mit steigender Versuchszeit steigt  $C_m$  im SC-Material langsamer und erreicht nicht die hohen Werte des Tiegelmaterials (Abb. 6.3-31 unten). Dies bedeutet, dass im SC-Material die neugebildete  $t\text{-ZrO}_2$ -Phase am inneren Ende der äußeren Schicht länger stabil bleibt und später in die  $m\text{-ZrO}_2$ -Phase umwandelt, als im polykristallinen Tiegelmaterial. Die Unterschiede in den  $C_m$ - und  $\delta_{t\text{-ZrO}_2}$ -Werten und der Gesamtmächtigkeit der Korrosionsschicht auf Unterschiede im lokalen Strömungsregime an Tiegelwand und SC zurückzuführen, ist naheliegend, zumal die Gesamtdicke der äußeren Korrosionsschicht auch eine eindeutige Levelabhängigkeit zeigt und somit nachweislich von der Konvektionsströmung beeinflusst wird. Gegen diese Theorie spricht allerdings die Dicke des  $\delta_{t\text{-ZrO}_2}$ -Bereichs. Eine erhöhte Schmelzkonvektion am SC-Material würde auch eine Steigerung der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Auslaugung bedingen, welche den  $\delta_{t\text{-ZrO}_2}$ -Bereich schrumpfen lassen würde. In erster Linie ist deshalb nicht von einem direkten Einfluss der Schmelzkonvektion auf die beobachteten Unterschiede auszugehen. Viel wahrscheinlicher ist, dass die Unterschiede auf den höheren  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Gehalt des SC-Ausgangsmaterials zurückzuführen sind. Eine detaillierte Diskussion folgt im anschließenden Kapitel 6.3.3.

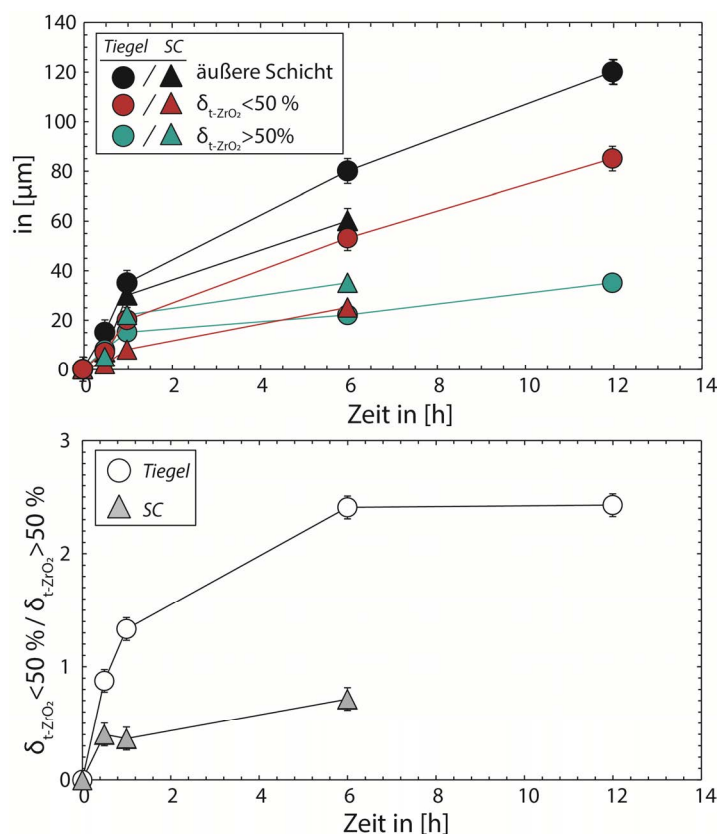


Abb. 6.3-31: Mächtigkeit der *m*- bzw. *t*-ZrO<sub>2</sub>-dominierten Schicht ( $\delta_{t-ZrO_2} < 50\%$  bzw.  $\delta_{t-ZrO_2} > 50\%$ ) in [μm] in Abhängigkeit von der Versuchszeit in [h] (oben) und die daraus berechneten  $\delta_{t-ZrO_2} < 50\% / \delta_{t-ZrO_2} > 50\%$ -Verhältnisse für das SC- und das Tiegelmateriale (unten).

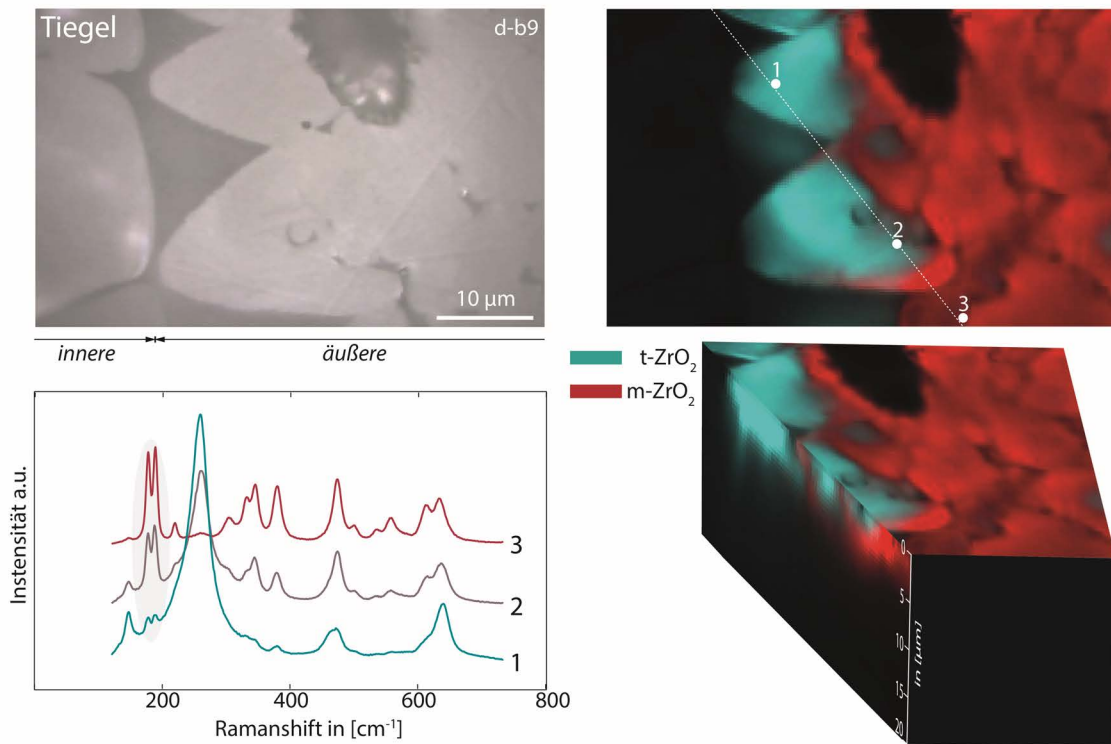
material mitgemessen. Im untersuchten Material ist von einer Analysetiefe von ca. 30 μm auszugehen. Betrachtet man die Tiefenscans der haifischähnlichen *t*-ZrO<sub>2</sub>-Körner (Abb. 6.3-32) zeigt sich, dass eine Analysetiefe von 30 μm nicht nur das *t*-ZrO<sub>2</sub>-Korn sondern auch die darunterliegenden Bereiche abdeckt.

Zusätzlich aufgenommene, sehr hoch aufgelöste Raman-Phasenmappings der haifischzahnartigen Körner (Abb. 6.3-32) zeigen, dass die *t*-ZrO<sub>2</sub>-Körner der äußeren aber auch die äußersten *c*-/*t*-ZrO<sub>2</sub>-Körner der inneren Schicht, von einem sehr dünnen *m*-ZrO<sub>2</sub>-Film bedeckt sind. Belegt wird dies durch die jeweils beiliegenden Raman-Tiefenprofilmessungen. Diese dünne, allgegenwärtige *m*-ZrO<sub>2</sub>-Ablagerungen sind ein Hinweis auf eine, beim Abkühlprozess durch Ausfällung gebildete *m*-ZrO<sub>2</sub>-Phase, die wiederum eine Erklärung für die deutlich untersättigten ZrO<sub>2</sub>-Werte in der kontaktnahen Schmelzschicht und den interstitiellen Schmelzeinlagerungen liefert (siehe Kapitel 6.3.2.3). Wenn das neugebildete ZrO<sub>2</sub> einen Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt von <2,5 wt% hat, dann liegt es bei RT nach SCOTT<sup>[47]</sup> als reines *m*-ZrO<sub>2</sub> vor.

Weiter kann anhand der hochauflösenden Raman-Messungen gezeigt werden, dass es sich bei den haifischzahnartigen *t*-ZrO<sub>2</sub>-Körnern um einzelne Kristallite handelt, die alle in einer ähnlichen Orientierung, in Bezug auf die Grenzfläche zwischen innerer und äußerer Schicht, aufgewachsen sind. Zu erkennen ist dies an den Raman-Bandenverteilung der *t*-ZrO<sub>2</sub>-Phase.

Bei der Auswertung der Phasenverteilung fällt weiter auf, dass der maximale Anteil an *t*-ZrO<sub>2</sub> am Kontakt zur inneren Schicht in allen Proben lediglich einen Wert von 90 vol.% erreicht. Somit sind immer mindestens 10 vol.% *m*-ZrO<sub>2</sub> vorhanden. Dies ist u.a. auf das Anregungsvolumen bei der konfokalen Raman-Spektroskopie zurückzuführen. Es ist vom zu untersuchenden Material (Transparenz/Korngröße/usw.), aber auch von der Messapparatur selbst (Objektiv/Wellenlänge/usw.) abhängig. Das Ergebnis repräsentiert somit nicht ausschließlich die fokussierte Oberfläche, sondern beinhaltet immer auch eine Tiefeninformation. Ist das Analysievolumen größer als die zu analysierenden *t*-ZrO<sub>2</sub>-Körner, dann wird immer das umgebende Mate-

## Tiegel



## SC

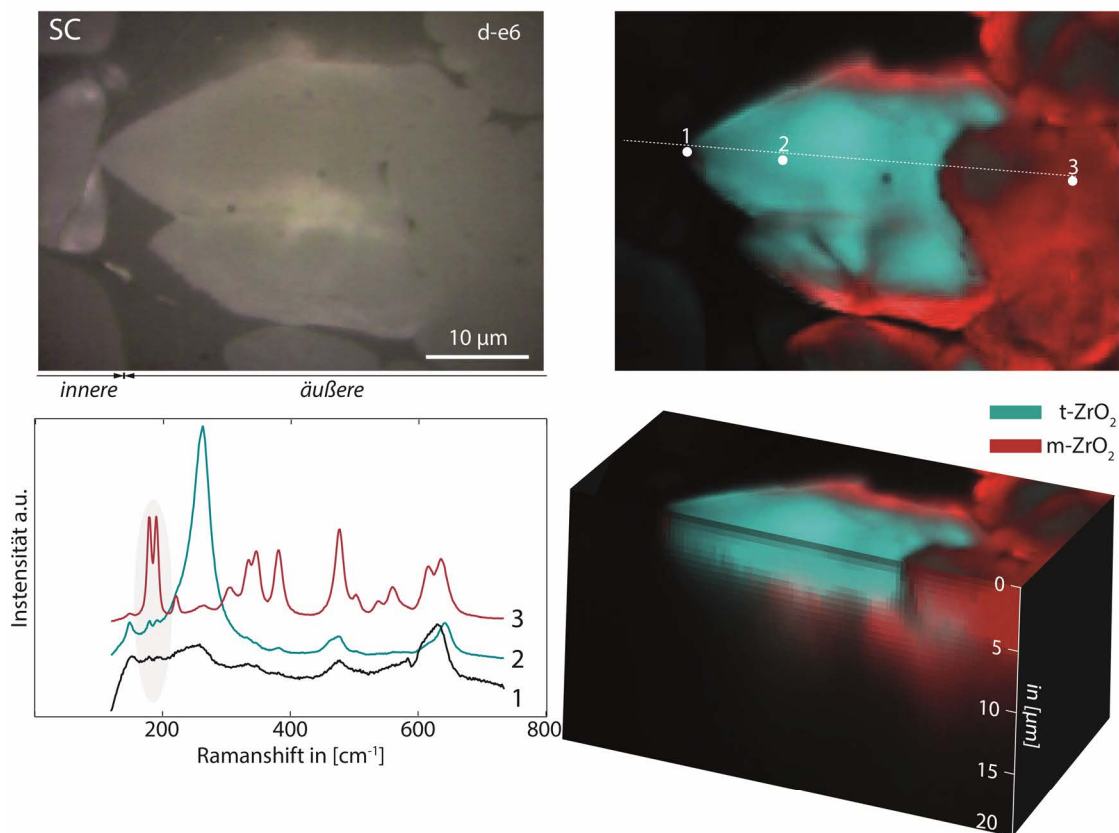


Abb. 6.3-32: Detaillierte Raman-Phasenmappings anhand der haifischzahnartigen Kristalle am Übergang von innerer zu äußerer Korrosionsschicht für die 12 h-Tiegelprobe (oben) und die 12 h-SC-Probe (unten). Die Lage des jeweiligen Tiefenprofils ist durch eine gestrichelte Linie markiert.

Im Vergleich zu einer Probe mit homogen verteilten, zufällig orientierten Körnern, wie sie z.B. die Messungen der tetragonalen Ausgangsmaterialien (Abb. 3.3-12) zeigen, zeigen die Kristallite, bedingt durch eine speziell orientierte Lage, eine deutliche Überhöhung der tetragonalen  $264\text{ cm}^{-1}$ -Bande. An dieser Stelle wurden EBSD-Messungen durchgeführt, um die genaue Kornorientierung zu analysieren. Aus oben genannten Gründen (siehe Kapitel 2.4), waren diese jedoch nicht zielführend. Aber auch die Raman-Messungen zeigen, dass bei allen gemessenen haifischzahnartigen Körnern eine ähnliche Orientierung, in Bezug auf die Grenzfläche zwischen innerer und äußerer Schicht, vorliegen muss. Ein orientiertes Kornwachstum dieser Art kann lediglich durch eine völlige Umstrukturierung des  $\text{ZrO}_2$ -Gitters während der Genese, z.B. als Folge eines Wiederausfällungsprozess aus der Schmelzphase, erklärt werden. Solche orientierte Körner, wie sie repräsentativ anhand der 12 h-Proben in Abb. 6.3-32 dargestellt sind, konnten in allen Proben nachgewiesen werden. Die Strukturanalysen mittels Raman-Spektroskopie stützen somit den bereits anhand der chemischen Analysen vermuteten Auflösungs- und Wiederausfällungsprozess, der der Bildung der äußeren Korrosionsschicht zugrunde liegt.

### 6.3.3 Korrosionsmodell

Mit Hilfe des folgenden Modells ist es möglich, die zuvor beschriebenen makroskopischen und mikroskopischen Korrosionsphänomene bei der Reaktion von  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -vollstabilisiertem, kubischem  $\text{ZrO}_2$  mit der CAS-Schmelze bei  $1600^\circ\text{C}$  mit den phasenanalytischen und chemischen Ergebnissen zu korrelieren.

Aufgrund der Interaktion der polykristallinen Keramik und des SC-Materials mit der CAS-Schmelze bei  $1600^\circ\text{C}$ , ist es zur Korrosion der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilisierten  $\text{ZrO}_2$ -Materialien gekommen. Die dabei auftretenden Korrosionsphänomene sind, bis auf wenige Einzelheiten, für das polykristalline und das monokristalline Material identisch. Die in beiden Materialien auftretende, doppelte Korrosionsschichtbildung gleicht sich nicht nur mikroskopisch, sondern auch chemisch. Den einzelnen zuvor definierten Mikrostrukturen können bestimmte  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Gehalte zugeordnet werden. Der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Gehalt des Ausgangsmaterials sinkt hin zum Material-Schmelzkontakt. Entsprechend der ermittelten Stabilisatorgehalte, konnten mittels Raman-Spektroskopie die entsprechenden  $\text{ZrO}_2$ -Phasen nachgewiesen werden, wobei durch die Phasenverteilungsmappings besonders deutlich wurde, dass die innere und die äußere Schicht Geneseunterschiede aufweisen müssen. Eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse aus mikroskopischer, chemischer und Raman-spektroskopischer Untersuchungen ist in Abb. 6.3-33 dargestellt.

Der Korrosionsprozess startet beim ersten Kontakt zwischen CAS-Schmelze und Keramik. Die Schmelze beginnt zuerst die leichter löslichen Korngrenzphasen aufzulösen und dringt auf diesem Weg ins Material ein. Hierbei besteht ein Unterschied zwischen SC- und Tiegelmateriale. Im SC muss die Schmelze entlang einer bestimmten Vorzugsorientierung, vermutlich entlang von Schwachstellen im Kristallgitter (Versetzungen, Leerstellen, usw.), ins SC-Material vorarbeitet.



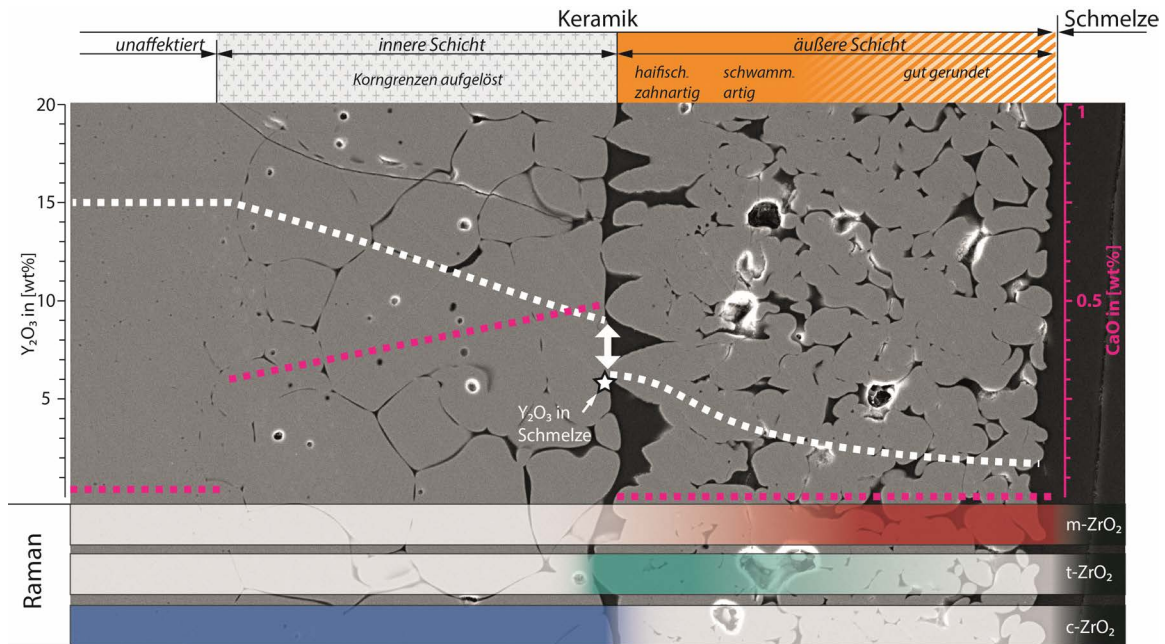


Abb. 6.3-33: Zusammenfassung der Korrosionserscheinungen von Y-FSZ mit CAS-Schmelze bei 1600°C.

Am inneren Teil der inneren Korrosionsschicht machen sich diese Auswirkungen mikrostrukturell bemerkbar, wie anhand der mikroskopischen Aufnahmen zu sehen ist (vgl. Abb. 6.3-9). Beim Weg der Schmelze ins Material kommt es zu Austauschreaktionen zwischen Keramik und Schmelze.  $Y_2O_3$  wird aus den Körnern ausgelaugt und der Restgehalt an  $Y_2O_3$  sinkt bis auf 9 wt%. Gleichzeitig werden  $ZrO_2$ -Gitterkompatible Komponenten, wie CaO und auch teilweise  $Al_2O_3$  aus der Schmelze in die  $ZrO_2$ -Körner eingebaut. Der Gehalt an diesen Schmelzkomponenten in der Keramik wird durch die Schmelzstruktur/-chemie bzw. deren Abgabekapazität vorgegeben. Zu diesem Zeitpunkt ist (bei 1600°C) die kubische Phase stabil. Dies stellt den ersten Schritt des Korrosionsprozesses dar. Die Auswirkungen der einsetzenden Korrosion auf das Material können anhand der mikrostrukturellen Änderungen in der inneren Korrosionsschicht nachvollzogen werden. Mit fortschreitender Versuchsdauer dringt die Schmelze immer weiter entlang der Korngrenzen ins Material ein.

Die kontaktnahe Schmelze wird durch den stetigen Kontakt zum  $ZrO_2$ -Material allmählich an ausgelaugtem  $Y_2O_3$  angereichert und im weiteren Verlauf auch an  $ZrO_2$  gesättigt. Gleichzeitig gibt die Schmelze CaO an die  $ZrO_2$  Körner der Keramik ab und die Schmelze verarmt an CaO. Dadurch stellt sich in der kontaktnahen Schmelzschicht ein Konzentrationsgefälle zur freien  $Y_2O_3$ - und  $ZrO_2$ -armen und CaO-reicheren CAS-Schmelze ein. Dies ist der Antrieb für eine stetige Diffusion des ausgelaugten  $Y_2O_3$  und des aufgelösten  $ZrO_2$  in die freie Schmelze und von CaO aus der freien Schmelze zur Kontaktschicht. Kommt nun noch zusätzlich eine konvektive Durchmischung hinzu, läuft der Transportprozess deutlich schneller ab und die Korrosion wird dadurch beschleunigt, was sich im Verlauf der Korrosionsstudie nach einiger Zeit in den mittleren und oberen SC- und Tiegelbereichen anhand einer verstärkten Materialkorrosion zeigt (vgl. Kapitel 6.3.2.1).

Wird durch diesen fortlaufenden Prozess am direkten Kontakt zur Schmelze in den  $ZrO_2$ -Körnern ein  $Y_2O_3$ -Gehalt von ~9 wt% unterschritten, ist die kubische Phase unter den gegebenen

Bedingungen instabil. Anhand des ternären Phasendiagramms  $ZrO_2$ - $CaO$ - $YO_{1.5}$ <sup>[73]</sup> (Abb. 6.3-34) kann diese Entwicklung nachvollzogen werden. Sowohl das SC- als auch das Tiegelmaterial verarmt mit der Zeit immer stärker an  $Y_2O_3$  und nimmt gleichzeitig  $CaO$  auf. Der geringe Einbau von  $CaO$  ins  $c$ - $ZrO_2$ , der mit maximal 0,4 wt% gemessen wurde, reicht nicht aus, um den Stabilisatorverlust durch die  $Y_2O_3$ -Auslaugung zu kompensieren. Beim Erreichen des kritischen Wertes ( $\sim 10$  mol%  $YO_{1.5} \cong 9$  wt%  $Y_2O_3$ ) wird bei  $1600^\circ C$  die Mischungslücke zwischen kubischer und tetragonaler Phase erreicht und es kommt zu einer rekonstruktiven Phasentransformation.

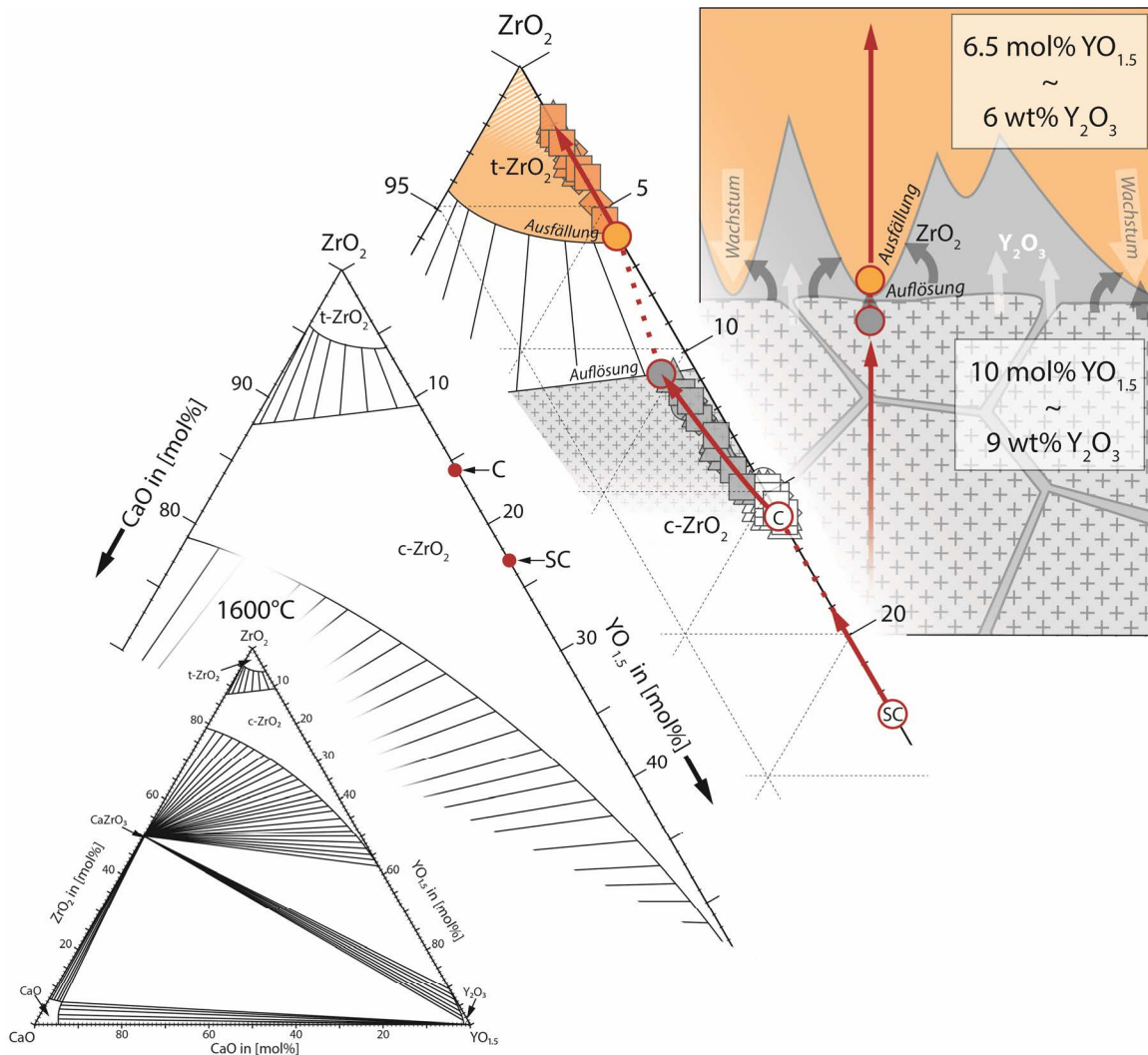


Abb. 6.3-34:  $ZrO_2$ - $YO_{1.5}$ - $CaO$ -Phasendiagramm bei  $1600^\circ C$  nach JIN & DU<sup>[73]</sup>. Die Entwicklung des  $Y_2O_3$ -Gehalts durch Auslaugung mit der daraus resultierenden Phasendestabilisierung der  $c$ - $ZrO_2$ -Phase und der Umwandlung in die  $t$ - $ZrO_2$ -Phase ist rot markiert.

Diese Mischungslücke findet sich auch physisch in den Korrosionshorizonten der Y-FSZ-Materialien wieder. Sie erklärt den Sprung von der inneren ( $9$  wt%) auf die äußere Schicht ( $6$  wt%) und somit auch die, bei der Korrosion von FSZ auftretende, doppelte Schichtbildung. Der Übergang von  $c$ - $ZrO_2$  auf  $t$ - $ZrO_2$  erfolgt unmittelbar, wenn das Stabilitätsfeld der  $c$ - $ZrO_2$ -Phase durch  $Y_2O_3$ -Verlust verlassen wird. Die am direkten Kontakt an  $Y_2O_3$  angereicherte und an  $ZrO_2$  gesättigte Schmelze fungiert hierbei als Transportmedium, um das instabile  $c$ - $ZrO_2$ -

Gitter in das stabile t-ZrO<sub>2</sub>-Gitter zu überführen und das überschüssige Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abzutransportieren. Die Initialzündung der ersten, vorgelagerten t-ZrO<sub>2</sub>-Korn-Bildung wird in der Übersättigung der Schmelze vermutet, die ggf. durch den CaO-Verlust in die c-ZrO<sub>2</sub>-Körner der stetig wachsenden inneren Korrosionsschicht getriggert wird.

Die Phasentransformationen, die während des Experiments ablaufen, sowie die komplexen Vorgänge der Doppelschichtbildung und die Phasenverteilung, die nach Abkühlung auf RT vorliegt, können anhand aktueller, binärer Phasendiagramme im System ZrO<sub>2</sub>-YO<sub>1,5</sub><sup>[69, 76]</sup> erklärt werden. Abb. 6.3-35 zeigt das ZrO<sub>2</sub>-YO<sub>1,5</sub>-Phasendiagramm nach LIPKIN et al.<sup>[69]</sup> im ZrO<sub>2</sub>-reichen Bereich (linke Bildhälfte).

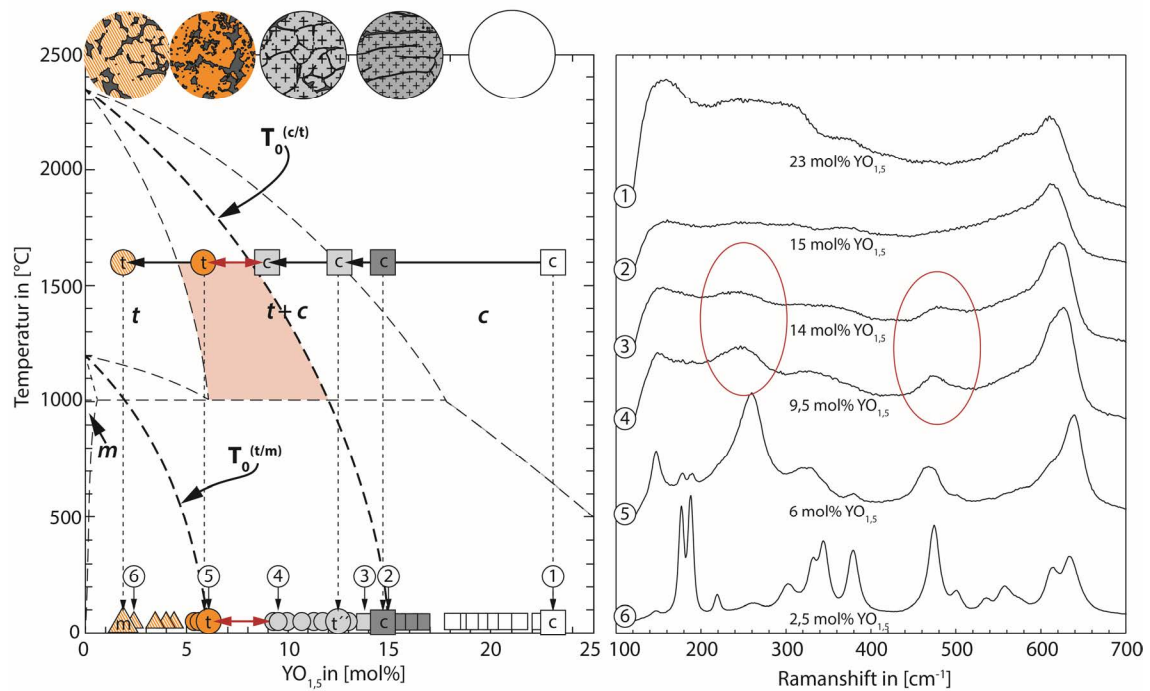


Abb. 6.3-35: ZrO<sub>2</sub>-YO<sub>1,5</sub>-Phasendiagramm nach LIPKIN et al.<sup>[69]</sup> mit der jeweiligen temperaturabhängigen Phasentransformationsgrenze  $T_0^{c/t}$  und den geplotteten EMPA-Werten aus den Profilmessungen der SC-/Tiegel-Probe nach der Korrosion durch die CAS-Schmelze (links). Entsprechende Raman-Phasenanalyse anhand dezidierter Messpunkte: ① SC-Ausgangsmaterial, ② äußere Grenze der elongierten, inneren Korrosionsschicht (SC), ③ innere Grenze der inneren Korrosionsschicht (SC & Tiegel), ④ äußere Grenze der inneren Korrosionsschicht (SC & Tiegel), ⑤ innere Grenze der äußeren Korrosionsschicht (SC & Tiegel) und ⑥ äußere Grenze der äußeren Korrosionsschicht (SC & Tiegel) sind rechts dargestellt.

Wie bereits in Kapitel 1.1.2 dargestellt ist die  $T_0^{c/t}$ -Grenze im Gegensatz zur  $T_0^{t/m}$ -Grenze nicht genauer festgelegt, was in Abb. 1.1-6 durch den grauen Bereich dargestellt wird. Die Lage von  $T_0^{c/t}$  schwankt in den verschiedenen Arbeiten<sup>[69, 75, 76]</sup> deutlich. Die im Rahmen der Korrosionsstudie erhobenen EMPA-Werte anhand der SC- bzw. Tiegel-Probe, nach Abkühlen auf RT, sind auf der x-Achse in der linken Bildhälfte aufgetragen. Die zugehörigen Raman-Analysen ①-⑥ (rechte Bildhälfte) zeigen eine deutliche Abfolge von der vollstabilisierten c-Phase über die t'-Phase und die t-Phase bis hin zur fast reinen m-Phase.

Durch die Stabilisatorauslaugung in die CAS-Schmelze bei 1600°C verschiebt sich die Zusammensetzung des YSZ-Materials ausgehend vom 23 mol% YO<sub>1,5</sub> stabilisierten c-ZrO<sub>2</sub> stetig zu

niedrigeren  $YO_{1,5}$ -Gehalten. Bei  $\sim 15$  mol%  $YO_{1,5}$  ( $\sim 14$  wt% / 8,3 mol%  $Y_2O_3$ ) ist nach Abkühlen auf RT noch immer die c-Phase stabil. Erst durch das weitere Auslaugen auf  $<15$  mol%  $YO_{1,5}$  ist bei RT die  $t''$ -Phase nachweisbar. Dies deckt sich mit der von LIPKIN et al.<sup>[69]</sup> beschriebenen  $T_0^{c/t}$ -Kurve, die bei RT die x-Achse bei ca. 15 mol%  $YO_{1,5}$  schneidet. Bei  $1600^\circ C$  ist bis zum Erreichen der  $T_0^{c/t}$ -Kurve bei  $\sim 9,5$  mol%  $YO_{1,5}$  die c-Phase die thermodynamisch bevorzugte Struktur. Im Bereich von 9,5-15 mol%  $YO_{1,5}$  liegt durch das Abschrecken auf RT die  $t''$ -Phase vor, wobei mit sinkendem  $YO_{1,5}$ -Gehalt die Tetragonalität zunimmt, wie den Raman-Analysen (Kapitel 6.3.2.4) zu entnehmen ist. Die  $t''$ -Phase entsteht dabei diffusionslos aus der c-Phase durch leichte Versätze in den O-Atompositionen entlang der c-Achse<sup>[81, 85, 86]</sup>, wobei  $c/a=1$  bleibt. Bei  $1600^\circ C$  wird die c-Phase erst bei  $YO_{1,5} < 9,5$  mol% ( $< 9$  wt%  $Y_2O_3$ ) instabil und die t-Phase stabil. LIPKIN et al.<sup>[69]</sup> haben gezeigt, dass bei erhöhten Temperaturen im Bereich von  $\sim 7-9$  mol%  $YO_{1,5}$  keine einzelne  $ZrO_2$ -Phase stabil ist, sondern dass es durch ein längeres Halten bei Temperaturen um  $1400-1500^\circ C$  zu einer Aufspaltung in eine hochstabilisierte c-Phase mit  $YO_{1,5} > 10$  mol% ( $\sim 9$  wt%  $Y_2O_3$ ) und eine niedrig-stabilisierte t-Phase mit  $YO_{1,5} < 5$  mol% ( $\sim 4,5$  wt%  $Y_2O_3$ ) kommt. Somit besteht, auch den eigenen Analysen zu Folge, zwischen der instabil werdenden c-Phase und der stabilen t-Phase bei  $1600^\circ C$  eine Mischungslücke im Bereich von  $\sim 9,5-6,5$  mol%  $YO_{1,5}$ . Da die Überführung der c- $ZrO_2$ - in die t- $ZrO_2$ -Struktur rekonstruktiv stattfindet<sup>[75, 77, 85, 90, 319]</sup>, kann bei der diffusiven Umstrukturierung das überschüssige  $Y_2O_3$  an die Schmelze abgegeben und die stabilere,  $Y_2O_3$ -ärmere t- $ZrO_2$ -Struktur aufgebaut werden. Die Aufnahme von  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$  in die Schmelzphase spielt dabei eine entscheidende Rolle. Letztere stellt das Transportmedium dar, ohne welches eine solch geartete Umstrukturierung nicht möglich wäre. Entscheidend ist dabei die Schmelzviskosität, welche die Diffusionsprozesse beeinflusst (siehe Kapitel 6.4.3.7 & 6.4.3.8).

Die Gefügeuntersuchungen im Übergangsbereich von innerer zu äußerer Schicht stützen das Auflösungs-und-Wiederausfällungsmodell (vgl. Abb. 6.3-33). Einerseits ist am äußeren Rand der inneren Schicht eine homogene Auflösung der c- $ZrO_2$ -Phase zu sehen und andererseits, direkt daran anschließend, am inneren Rand der äußeren Schicht eine eindeutige Wachstumsstruktur der t- $ZrO_2$ -Phase zu erkennen. Auf diese Weise entsteht eine doppelte Korrosionsschicht mit einer sehr deutlichen Grenze von kubischem (innerer Schicht) zu tetragonalem  $ZrO_2$  (äußere Schicht). Einen ähnlichen Prozess haben AIBA et al.<sup>[35]</sup> in ihrer Arbeit mit CaO-stabilisiertem  $ZrO_2$  angenommen. Auch hier wird eine Bildung einer exponierten CaO-verarmten Schicht als Korrosionsprodukt durch eine Material-Schmelzinteraktion beobachtet.

Ein weiterer Hinweis für einen kompletten Kristallgitterumbau durch Auflösung und Wiederausfällung ergibt sich aus der CaO-Verteilung. Das während der initialen Phase ins c- $ZrO_2$ -Gitter eingebaute CaO wird beim Auflösen der c- $ZrO_2$ -Phase wieder vollständig von der Schmelze aufgenommen und ist nicht im t- $ZrO_2$ -Gitter nachweisbar (vgl. Kapitel 6.3.2.3). Die CaO-Verteilung zeigt einen sehr sprunghaften Übergang von innerer zu äußerer Schicht, was ebenfalls für die Theorie der unterschiedlichen Genesen von innerer und äußerer Schicht spricht.

Die durch Auslaugung und Destabilisierung aus der c- $ZrO_2$ -Phase bei  $1600^\circ C$  entstandene t- $ZrO_2$ -Phase auf der inneren Seite der äußeren Korrosionsschicht weist einen  $YO_{1,5}$ -Gehalt von

~6 mol% (5,5-6 wt%  $Y_2O_3$ ) auf. Damit liegt die Zusammensetzung der t-ZrO<sub>2</sub>-Krtistalle bei etwas höheren YO<sub>1,5</sub>-Werten als es durch die t-ZrO<sub>2</sub>-Phasengrenze im Phasendiagramm nach LIPKIN et al. [69] bei 1600°C angegeben ist. Nach der Neubildung der ~6 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisierten t-ZrO<sub>2</sub>-Phase ist das SC-Material sowie das Tiegelmaterial dem gleichen herkömmlichen Auslaugungs-Destabilisierungs-Zerfallsprozess unterstellt, wie er in der Literatur bereits beschrieben wurde<sup>[35, 42]</sup>. Eine detaillierte Beschreibung des Korrosionsprozesses auf Korngrößenmaßstab folgt in Kapitel 6.4.3.5. Bei 1600°C ändert sich der Phasenbestand durch die fortschreitende Auslaugung auf bis zu 2 mol% YO<sub>1,5</sub> nicht. Die t-ZrO<sub>2</sub>-Phase ist bei 1600°C bis zu YO<sub>1,5</sub>=0 stabil. Erst beim Abkühlen auf unter 1200°C wird die Transformation in die m-ZrO<sub>2</sub>-Phase relevant. Die neugebildeten t-ZrO<sub>2</sub>-Kristalle mit einem YO<sub>1,5</sub>-Gehalt von 6 mol% bleiben nach Abschrecken auf RT stabil, da die T<sub>0</sub><sup>t/m</sup>-Kurve nicht unterschritten wird. Erst bei t-ZrO<sub>2</sub>-Körnern, bei denen die Auslaugung bei 1600°C weiter vorangeschritten ist, wird die T<sub>0</sub><sup>t/m</sup>-Kurve unterschritten und es kommt zu einer Transformation in die m-Phase, wie es auch anhand der Raman-Phasenanalyse nachvollzogen werden kann (vgl. Abb. 6.3-32). Die Raman-Analysen zeigen, dass es sich bei den haifischzahnartigen t-ZrO<sub>2</sub>-Körnern um Einkristalle, die mit ihrer Spitze in Richtung der inneren Korrosionsschicht und somit in Richtung der sich auflösenden Körner der inneren Korrosionsschicht wachsen.

Mit abnehmendem Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt steigt der m-ZrO<sub>2</sub>-Anteil rasch an. In Abb. 6.3-30 ist dies schematisch dargestellt. Der angedeutete Unterschied zwischen der Tiegel- und der SC-Probe im Stabilitätsbereich der neugebildeten t-ZrO<sub>2</sub>-Phase ist auf Unterschiede im initialen Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt zurückzuführen. Da die interlamellaren Schmelzeinlagerungen am Kontakt zur inneren Schicht an Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gesättigt sind (~6 wt%),

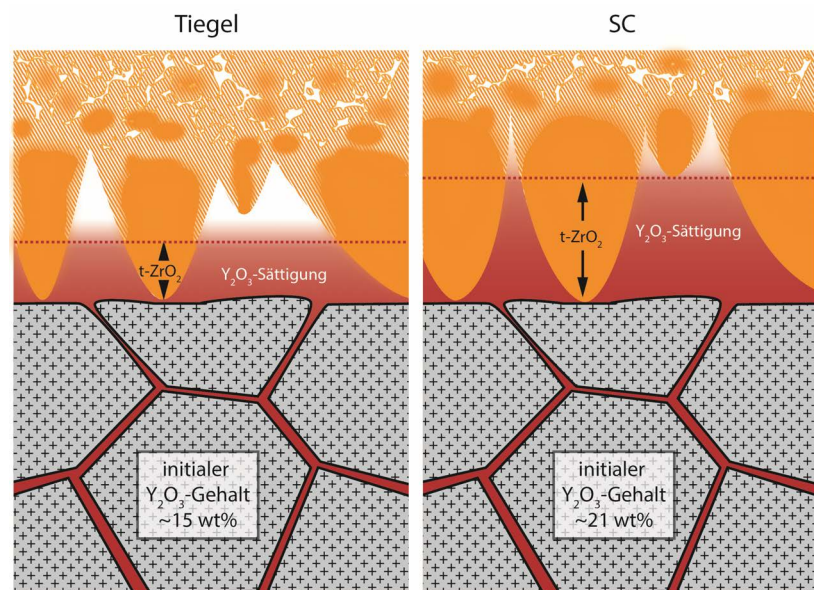


Abb. 6.3-36: Unterschiede im Stabilitätsfeld der neugebildeten t-ZrO<sub>2</sub>-Kristalle hervorgerufen durch ein größeres Reservoir an Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. einen größeren Bereich an Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gesättigter Schmelze.

besteht am Kontakt zwischen innerer und äußerer Schicht ein Gleichgewicht zwischen Schmelze und Keramik, weshalb die neugebildeten Kristalle in diesem Bereich stabil sind und kein Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> an die Schmelze abgeben. In den SC-Proben ist dieser Stabilitätsbereich, wie die Raman-Phasenverteilungsmuster und die quantitativen Auswertungen belegen, erhöht, da die t-ZrO<sub>2</sub>-Stabilitätsfelder im Vergleich zum Tiegelmaterial mächtiger sind (vgl. Abb. 6.3-30). Dies ist auf die erhöhten initialen Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte der SC-Proben im Vergleich zu den Tiegelproben zurückzuführen. Dadurch dass die Destabilisierung der c-ZrO<sub>2</sub>-Phase erst bei ~9 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> einsetzt, muss zuvor deutlich mehr Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus dem Material in die Schmelze ausgelaut werden. Da die Schmelzphase aber lediglich 6 wt% aufnehmen kann und der Austausch mit

der freien Schmelze im fortgeschrittenen Korrosionsstadium durch die äußere Korrosionsschicht behindert wird, ist der Bereich der  $Y_2O_3$ -gesättigten interstitielle Schmelze größer als in den Tiegelproben. Dies führt zu einem größeren Stabilitätsbereich, in dem die neugebildeten t- $ZrO_2$ -Kristalle mit einer an  $Y_2O_3$  gesättigten und damit nicht reaktiven Schmelze im Gleichgewicht stehen (Abb. 6.3-36). Erst wenn mit zunehmendem Abstand zur Grenzfläche die  $Y_2O_3$ -Diffusion in die freie Schmelze wieder an Bedeutung gewinnt, werden auch die t- $ZrO_2$ -Kristalle angegriffen und das  $Y_2O_3$  weiter ausgelaugt. Dies erfolgt beim Tiegelmaterial aufgrund des geringeren  $Y_2O_3$ -Reservoirs früher, weshalb der t- $ZrO_2$ -dominierte Teil der Schicht ( $\delta_{t-ZrO_2} > 50 \text{ vol.}\%$ ) weniger mächtig als beim SC-Material ausfällt.

Der Antrieb für eine fortlaufende Auslaugung ist die  $Y_2O_3$ -Diffusion in die freie Schmelze. Dieser Diffusionsprozess ist maßgeblich vom Konzentrationsgefälle der kontaktnahen Schmelzschicht zur freien Schmelze abhängig. Das Konzentrationsgefälle wird dabei durch die Konvektionsströmung in der freien Schmelze stets maximiert. Der Korrosionsprozess wird allerdings mit der Zeit durch die stetige  $Y_2O_3$ -Zunahme und das sich abbauende Konzentrationsgefälle abgeschwächt. Dies führt dazu, dass das Schichtwachstum der äußeren Schicht limitiert ist und bei durchgehender  $Y_2O_3$ -Sättigung der freien Schmelze zum Erliegen kommt. Damit unterscheidet sich das Schichtwachstum der äußeren von dem der inneren Schicht, deren Wachstum durch die Korngrenzphasenauflösung und die infiltrierende Schmelze definiert ist und unabhängig von der  $Y_2O_3$ -Sättigung und auch bedingt unabhängig von der  $ZrO_2$ -Sättigung abläuft.

Weiterführende Korrosionsexperimente mit entsprechend  $ZrO_2$ -,  $Y_2O_3$ - und  $ZrO_2+Y_2O_3$ -gesättigten CAS-Schmelzen bestätigen diese Annahme. Abb. 6.3-37 zeigt die Korrosionsphänomene einer 14,5 wt%  $Y_2O_3$ -stabilisierten c- $ZrO_2$ -Keramik (T8Y) in Abhängigkeit von der  $ZrO_2$ -,  $Y_2O_3$ - und  $ZrO_2+Y_2O_3$ -Sättigung der CAS-Schmelze (experimentelle Beschreibung und detaillierte Diskussion siehe Kapitel 6.4 bzw. 6.4.3.2).

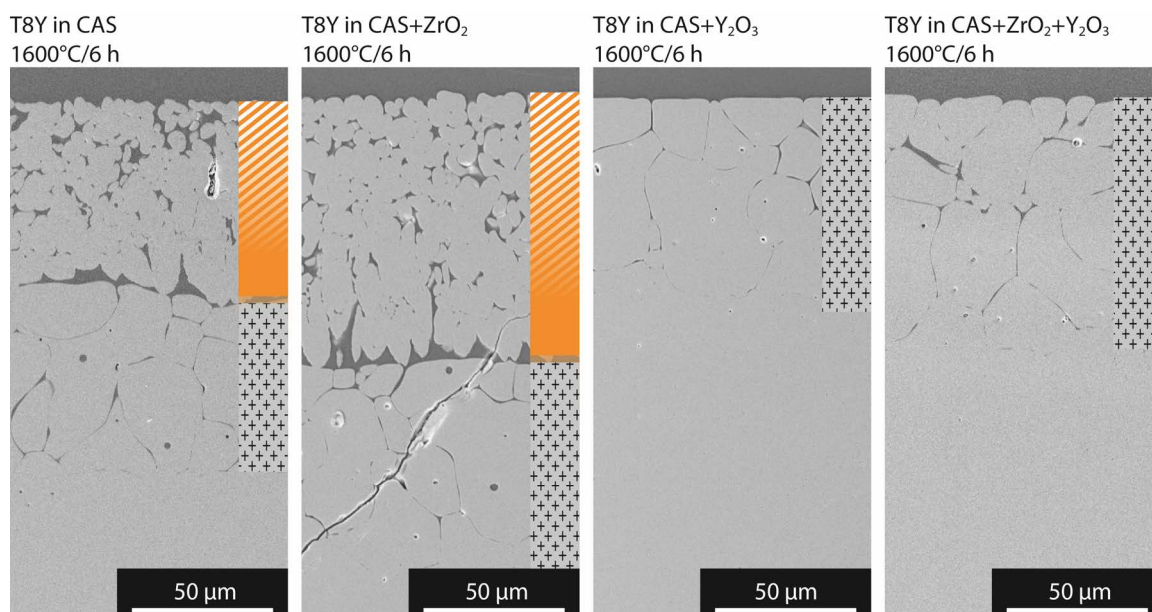


Abb. 6.3-37: Korrosionsphänomene einer 14,5 wt%  $Y_2O_3$ -stabilisierten  $ZrO_2$ -Keramik (T8Y) in der CAS-Schmelze, in Abhängigkeit von der  $ZrO_2$ -,  $Y_2O_3$ -,  $ZrO_2 + Y_2O_3$ -Sättigung nach 6 h bei 1600°C.

Wie den Aufnahmen zu entnehmen ist, ist einzig die  $Y_2O_3$ -Auslaugung für das Wachstum der äußeren Schicht verantwortlich (Abb. 6.3-37 Mitte links). Der Vergleich zwischen der reinen, ungesättigten CAS- (Abb. 6.3-37 links) und der an  $ZrO_2$ -vorgesättigten CAS-Schmelze (Abb. 6.3-37 Mitte links) zeigt, dass die Mächtigkeit der äußeren Schicht in der  $ZrO_2$ -gesättigten Schmelze deutlich größer ist, was auf die ausbleibende Bulkauflösung der Keramik zurückzuführen ist. Dieser Vergleich belegt eindeutig, dass die Entstehung der äußeren Schicht einzig durch die  $Y_2O_3$ -Auslaugung und die oben beschriebenen resultierenden Phasentransformationen stattfindet. Des Weiteren zeigen die Experimente mit der  $Y_2O_3$ -vorgesättigten (Abb. 6.3-37 Mitte rechts) und der  $ZrO_2+Y_2O_3$ -vorgesättigten CAS-Schmelze (Abb. 6.3-37 rechts), dass das Wachstum der inneren Schicht nur indirekt durch die  $ZrO_2$ -Auflösung am äußeren Rand beeinflusst wird. Dies ergibt sich aus der Beobachtung, dass die Korrosionsschicht in der  $Y_2O_3$ -vorgesättigten CAS-Schmelze, im Vergleich zur  $ZrO_2+Y_2O_3$ -vorgesättigten CAS-Schmelze, eine geringere Mächtigkeit aufweist. Somit konnte gezeigt werden, dass die Bildung der inneren Korrosionsschicht unabhängig von der  $ZrO_2$ -Sättigung der Schmelze abläuft.

Der sich über Korngrenzphasenauflösung auszeichnende Bildungsprozess der inneren Schicht, ist maßgeblich von der Schmelzviskosität und dem Benetzungsverhalten abhängig. Wie die zuvor dargestellten Untersuchungen zu Viskosität (Kapitel 4.6) und Benetzungsverhalten (Kapitel 5) gezeigt haben, ist durch die Aufnahme von  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$  in die CAS-Schmelze mit einer Viskositätssenkung zu rechnen. Der Bildungsprozess der inneren Schicht wird somit nicht durch die Sättigung und eine Viskositätserhöhung limitiert. Die gesättigte Schmelze stellt vielmehr eine Hilfestellung für den Kornreifungsprozess (Flüssigphasensintern) dar. Somit ist nicht von einem beschränkten Wachstum auszugehen.

Anhand weitere Korrosionsexperimente mit unterschiedlichen Schmelzen (siehe Kapitel 6.4.3.7), ist ersichtlich, dass die doppelte Schichtbildung sehr stark von den Schmelzeigenschaften (Viskosität und  $ZrO_2/Y_2O_3$  Löslichkeit) abhängig ist. Eine deutlich niedrigere Schmelzviskosität hat sehr viel höhere Diffusionsraten zur Folge. Ist die Diffusion der gelösten Stoffe in die freie Schmelze sehr groß, dann kann eine Wiederausfällung nach Auflösung der c- $ZrO_2$ -Phase vollständig wegfallen. Es bildet sich lediglich die als innere Korrosionsschicht bezeichnete Struktur mit angelösten Korngrenzen und sich auflösenden Körnern am direkten Kontakt aus (vgl. auch Kapitel 6.4.3.8).

Der Einfluss der Konvektionszelle, der sich bereits makroskopisch und mikroskopisch in Form von vertikalen Unterschieden im Korrosionsfortschritt bemerkbar gemacht hat, zeigt sich auch anhand der Elementverteilungsmuster in der angrenzenden freien Schmelze. Durch die ausbleibende Schmelzdurchmischung in der Bodenregion kommt es sehr früh zu einer Sättigung der Schmelze in diesen Bereichen. Womöglich wird dieser Effekt noch durch ein gravitatives Absinken von nominell schwerer  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$ -haltiger Schmelze aus den darüber liegenden Korrosionslevel verstärkt. Dies ist der Grund für Unterschiede in der Korrosionsschichtentwicklung zwischen Tiegelwand und -boden. Ist die Schmelze, wie am Tiegelboden, an  $ZrO_2$ - und  $Y_2O_3$ -gesättigt, wächst lediglich die innere Korrosionsschicht durch Auflösung der Korngrenzphasen weiter. Durch die Sättigung der freien Schmelze fehlt der

Korrosionsantrieb in Form eines Konzentrationsgefälles, das die äußere Schicht weiter wachsen lässt. Im mittleren Teil und nahe der Schmelzoberfläche zeigt die Konvektionszelle hingegen Wirkung. Durch die ständige Durchmischung der freien Schmelze wird das Konzentrationsgefälle zur kontaktnahen, gesättigten Schmelzschicht ständig aufrecht erhalten (bis die freie Schmelze vollständig gesättigt ist), was zu höheren Korrosionsraten in diesen Bereichen führt.

Durch die chemischen Analysen der Schmelze konnte gezeigt werden, dass es im kontaktnahen Bereich zur Ausbildung einer  $ZrO_2$ -gesättigter Schmelzschicht kommt, die nicht durch die Konvektion beeinträchtigt wird. Eine  $Y_2O_3$ -Anreicherung findet ebenfalls statt, wobei eine Sättigung in 12 h Versuchsdauer nicht erreicht wird. Sobald sich eine  $ZrO_2$ -Sättigung in der kontaktnahen Schicht einstellt, hängt der weitere Korrosionsfortschritt von der Diffusion der gelösten Komponenten und somit vom Konzentrationsgefälle aus der gesättigten Schmelzschicht zur freien noch ungesättigten Schmelze ab, welches wiederum von der Konvektion und der Konzentration an den bereits gelösten Stoffen abhängig ist. Auch wenn die Konvektionszelle keinen direkten erosiven Einfluss auf den Materialabtrag hat, beeinflusst sie letzteren dennoch durch die ständige Maximierung des Konzentrationsgefälles von Kontaktschicht zur freien Schmelze. Da die sich bildende Konvektionszelle im Tiegel vertikal große Unterschiede zeigt, ist es umso bedeutender bei der Auswertung von Schmelzkorrosionsexperimenten, die in Form von Tiegelversuchen angesetzt wurden, auf ein vergleichbares Korrosionslevel zu achten. Andernfalls sind Vergleiche zwischen verschiedenen Proben nicht möglich, wie die levelabhängigen Untersuchungen anhand der Einkristall-Tiegel-Proben eindeutig belegen (Kapitel 6.3.2.3). Die Auswertung eines mittleren Korrosionslevels ist hierbei von Vorteil, da die Einflüsse durch zunehmende Schmelzsättigung und erhöhte Schmelzflussraten in den mittleren Bereichen minimiert werden.

Die in allen interstitiellen Schmelzeinlagerungen und in der kontaktnahen Schmelzschicht auftretende starke  $ZrO_2$ -Untersättigung von  $\sim 3$  wt% bei RT, gegenüber  $\sim 9$  wt% Sättigungswert, werden nicht dem eigentlichen Korrosionsprozess zugeordnet, sondern sind eine sekundäre Erscheinung. Diese wird höchstwahrscheinlich durch eine beim Abkühlvorgang hervorgerufene  $ZrO_2$ -Ausfällung und Anlagerung an die umgebenden Körner, als Folge einer Übersättigung hervorgerufen. Mittels  $\mu$ -Raman-Messungen konnte eine m- $ZrO_2$ -Ablagerung an allen Körnern, die im Kontakt zur Schmelze stehen, nachgewiesen werden.

### Schichtwachstumsmodell

Zur Auswertung des Schichtwachstums wurden die Messwerte der mittleren Messposition der 0,5-12 h-Tiegelproben (siehe Abb. 6.3-8) und der 200 h-Sättigungsprobe, wie in Kapitel 6.3.2.2 beschrieben, herangezogen. Der Kurvenverlauf des Korrosionsschichtwachstums zeigt sehr starke Ähnlichkeiten zum Verlauf der Materialverlustkurve (vgl. Abb. 6.3-6) und auch zur Entwicklung des  $\delta_{t-ZrO_2}$ -Bereichs (vgl. Abb. 6.3-31), was auf eine enge Verbindung der einzelnen Prozesse schließen lässt.



Der komplexe Prozess der Korrosionsschichtbildung ist von mehreren Faktoren abhängig, die sich im Laufe der Experimentdauer ändern. Das Schichtwachstum kann in verschiedene Phasen I-III unterteilt werden. Die initiale Phase des Schichtwachstumsprozesses, welche im Folgenden durch die Phase I beschrieben wird, ist gesondert zu betrachten, da es in dieser Phase des Erstkontakts von Schmelze und Keramik zur Einstellung bestimmter Prozesse kommt, ehe das Schichtwachstum voranschreitet. Die Wachstumsraten von innerer und äußerer Schicht in Phase II sind, im Vergleich zum weiteren Verlauf (Phase III), höher (Abb. 6.3-38). Hierfür gibt es unterschiedliche Gründe, die im Folgenden dargelegt werden.

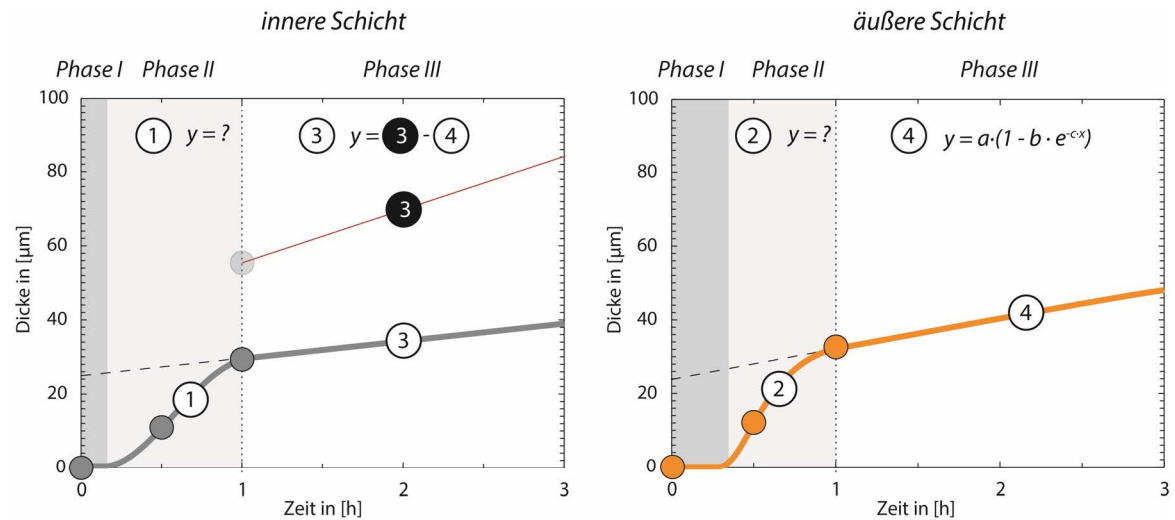


Abb. 6.3-38: Unterteilung des Wachstumsmodells der inneren (links) und äußeren Korrosionsschicht(rechts) in unterschiedliche Phasen (I-III) des Korrosionsprozesses auf Basis der ermittelten Schichtdicken des korrodierten Tiegelmaterials in mittlerer Messposition.

**Phase I:** Beim ersten Kontakt von der flüssigen,  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ -freien CAS-Schmelze und der YSZ-Keramik kommt es aufgrund des maximalen chemischen Ungleichgewichts unmittelbar zu starken Auslaugungs- und Materialauflösungsprozessen, ehe eine sichtbare Infiltration stattfindet. Zu Beginn der Korrosion ist deshalb zunächst von einem reinen Materialabtrag ohne sichtbares Schichtwachstum auszugehen. Das sichtbare Wachstum der inneren Schicht, als Folge der Infiltration (Phase II) startet deshalb mit zeitlichem Versatz.

Die äußere Schicht bildet sich erst, wenn der  $Y_2O_3$ -Gehalt der  $ZrO_2$ -Keramik bis auf unter 9 wt% gefallen ist. Dies hat einen weiteren zeitlichen Versatz bis zum Einsetzen des Schichtwachstums der äußeren Schicht zur Folge, weshalb die Phase II des äußeren Schichtwachstums deutlich nach der inneren Schicht einsetzt. Was genau der Auslöser für den Beginn des äußeren Schichtwachstums ist, ist nicht bekannt. Wie zuvor dargestellt tragen möglicherweise lokale chemische Änderungen in der Schmelzzusammensetzung, hervorgerufen durch den CaO-Verlust in die c- $ZrO_2$ -Körner der inneren Schicht, zu einer erhöhten Keimbildungsrate bei und indizieren dadurch eine erste  $ZrO_2$ -Ausfällung.

**Phase II:** Wie durch die Korrosionsexperimente gezeigt werden konnte, ist das infiltrationsbedingte Wachstum der inneren Schicht ins Materialinnere unabhängig von der

Schmelzsättigung. Da aber die Materialauflösung an der äußeren Grenze dem Wachstum entgegenwirkt und dieser Vorgang von der Schmelzsättigung beeinflusst wird, ändert sich im Laufe der Zeit die Wachstumsrate ①. Mit der Bildung der äußeren Schicht kommt ein weiterer Faktor hinzu, der das Wachstum der inneren Schicht beeinträchtigt, da die vorgelagerte und stetig wachsende Schicht eine Diffusionsbarriere darstellt. Zu Beginn von Phase II spielt dies allerdings noch keine Rolle, da noch keine äußere (geschlossene) Schicht vorhanden ist und der Abtransport des aufgelösten Materials in die freie Schmelze ungehindert stattfinden kann. Zu diesem Zeitpunkt wirkt sich die Bulkauflösung aufgrund der noch ungesättigten Schmelze sehr stark auf das Wachstum aus, weshalb die innere Schicht erst langsam zu wachsen beginnt. Erst mit Sättigung der Kontaktnahen Schmelzschicht, wenn die Diffusion von  $ZrO_2$  in die freie Schmelze reaktionsbestimmend wird, überwiegt die Infiltration ins Innere, sodass die innere Schicht sehr stark wächst. Um eine genauere Bestimmung der Wachstumsfunktion ① in Phase II durchzuführen, wären weitere zeitlich deutlich höher aufgelöste Korrosionstests notwendig, die allerdings mit diesem experimentellen Aufbau in den notwendigen geringen zeitlichen Abständen nicht durchführbar sind.

Die im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Ergebnisse aus den Korrosionstest mit unterschiedlich gesättigten CAS-Schmelzen (Abb. 6.3-37) belegen, dass die äußere Schicht durch die  $Y_2O_3$ -Auslaugung und die resultierende rekonstruktive Phasentransformation der kubischen in die tetragonale Phase entsteht. Am Kontaktbereich zur Keramik erreicht die Schmelze allmählich 9 wt%  $ZrO_2$  und es bildet sich eine  $ZrO_2$ -gesättigte Schmelzschicht aus. Auch  $Y_2O_3$  wird stetig in die Schmelze ausgelaugt. Aber erst wenn der  $Y_2O_3$ -Gehalt in den  $ZrO_2$ -Körnern am Kontakt unter 9 wt% sinkt, wird die c- $ZrO_2$ -Phase instabil und es erfolgt eine Umstrukturierung in die  $Y_2O_3$ -ärmere t- $ZrO_2$ -Phase. Daraufhin bildet sich die erste Kornlage der äußeren Schicht. Die Wachstumsrate der äußeren Schicht ist zu Beginn am höchsten, da das überschüssige  $Y_2O_3$  ungehindert aus der kontaktnahen Schmelzschicht in die freie Schmelze diffundieren kann, solange die äußere Schicht noch nicht geschlossen ist. Die äußere Schicht wächst immer weiter und das Konzentrationsgefälle zwischen kontaktnaher Schmelzschicht und freier Schmelze verringert sich immer weiter. Dies führt dazu, dass die Transportprozesse des gelösten  $Y_2O_3$  durch die bereits gebildete äußere Schicht verlangsamen, weshalb die Wachstumsrate sinkt. Da die Bildung von der  $Y_2O_3$ -Sättigung bzw. der  $Y_2O_3$ -Diffusion in die Bulkschmelze abhängt, ist das Wachstum als begrenzt anzunehmen. Um eine genauere Bestimmung der Wachstumsfunktion ② in Phase II durchzuführen, wären auch hier weitere, zeitlich deutlich höher aufgelöste Korrosionstests notwendig, die aus genannten Gründen aber nicht durchführbar sind.

Phase III: Am Übergang zu Phase III ändert sich die Wachstumsrate der äußeren Schicht deutlich hin zu niedrigeren Werten. Dieser Sprung hat verschiedene Ursachen. Die EMP-Analysen zeigen, dass es nach >1 h zu einer  $ZrO_2$ -Sättigung in der kontaktnah-

hen Schicht kommt, und weiter, dass es aufgrund der einsetzenden konvektionsbedingten Durchmischung der freien Schmelze zu einer ständigen Optimierung des Diffusionsgefälles kommt. Dies wirkt sich zum einen positiv auf den  $Y_2O_3$ -Abtransport und dadurch das Wachstum durch Auflösung und Wiederausfällung aus, zum anderen führt es aber auch dazu, dass das aufgelöste  $ZrO_2$  sehr effektiv aus der gesättigten Schmelzschicht in die freie Schmelze gelangt und dadurch die Abtragsrate am Kontakt zur freien Schmelze steigt. Letzteres scheint zu Beginn von Phase III zu überwiegen, weshalb es zu einem Einbruch in der Wachstumsrate kommt. Mit der Zeit wird das Diffusionsgefälle abgebaut und es kommt zu einem Angleichen des  $ZrO_2$ - und  $Y_2O_3$ -Gehalts zwischen Kontaktschicht und freier Schmelze (siehe Abb. 6.3-14 & Abb. 6.3-17). Zunächst wird die  $ZrO_2$ -Sättigung in der freien Schmelze erreicht und der Materialabtrag stoppt. Bis zum Erreichen der  $Y_2O_3$ -Sättigung wächst die äußere Schicht stetig weiter, wird aber zunehmend langsamer, da sich der Diffusionsdruck mit zunehmendem  $Y_2O_3$ -Gehalt abbaut und die wachsende Schicht zusätzlich als Diffusionsbarriere fungiert. Mit Einstellung der  $Y_2O_3$ -Sättigung stoppt auch dieser Prozess vollständig und die Schicht wächst nicht mehr weiter. Der Wachstumsprozess kann somit durch eine beschränkte Wachstumsfunktion ④ beschrieben werden (Abb. 6.3-39), wobei der begrenzen- de Faktor die  $Y_2O_3$ -Sättigung in der freien Schmelze darstellt.

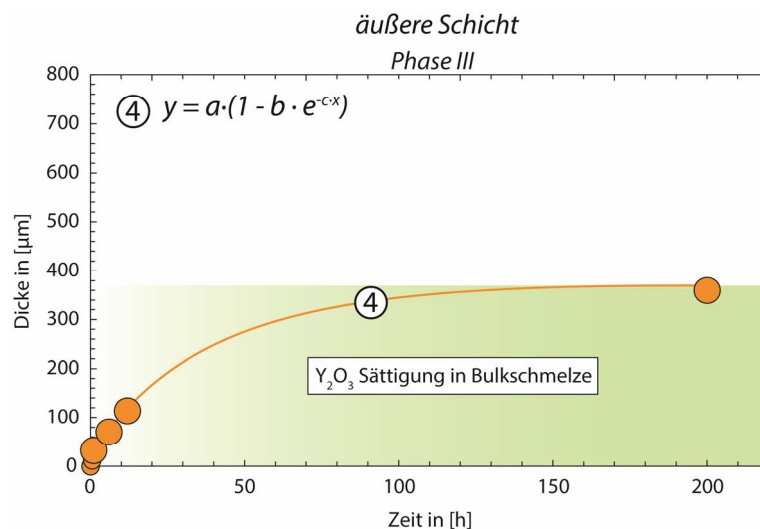


Abb. 6.3-39: Wachstumsmodell der äußeren Korrosionsschicht in Phase III auf Basis der ermittelten Schichtdicken des korrodierten Tiegelmaterials in mittlerer Messposition in Kombination mit der 200 h-Sättigungsprobe.

Aus den Sättigungsexperimenten (Kapitel 6.2) ist bekannt, dass bereits nach  $\sim 100$  h Haltezeit die Schmelzsättigung an  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$  annähernd erreicht wird. Dies deckt sich mit der ermittelten Schichtwachstumsfunktion, der zufolge bereits bei 100 h das Schichtwachstum eingestellt bzw. sehr stark verlangsamt ist.

Die Beurteilung des genauen Wachstumsprozesses ③ der inneren Schicht ist zu Beginn von Phase III (1-30 h) sehr schwierig, da er sehr stark vom Wachstum der äußeren Schicht beeinflusst wird. Das Wachstum der inneren Schicht ins Materialinnere ist sättigungsunabhängig und nur abhängig von der Schmelzzufuhr aus dem

Reservoir der freien Schmelze. Dadurch wäre näherungsweise ein lineares Schichtwachstum anzunehmen. Mit wachsender äußerer Schicht wird die Schmelzzufuhr immer schwieriger, was das Wachstum verlangsamt. Die einsetzende Konvektionsströmung und die damit einhergehende, steigende Materialauflösung auch in der inneren Schicht zu abnehmenden Schichtdicken, was anhand der Mikroskopischen Untersuchungen gezeigt werden konnte (siehe Kapitel 6.3.2.2). Aus diesen Gründen reduziert sich die Wachstumsrate der inneren Schicht am Übergang von Phase II zu Phase III deutlich. Wie bereits in Abb. 6.3-13 angedeutet, steigt die Schichtwachstumsrate im Anschluss an den Übergang von Phase II auf III in den ersten 30 h wieder leicht an, ehe sich im weiteren Verlauf bis 200 h eine Linearität einstellt ③. Dies ist auf die direkte Abhängigkeit der Schichtentwicklung von der Bildung der äußeren Schicht durch Auflösung und Wiederausfällung zurückzuführen. Die innere Schicht bildet sich im Materialinneren durch eine ständige Korngrenzphasenauflösung, wird aber gleichzeitig am äußeren Ende auf Kosten der Bildung der äußeren Schicht abgetragen. Die Bildung letzterer ist sättigungsabhängig. Somit muss das Schichtwachstum der inneren Schicht zu Beginn der Versuchsreihe in Abhängigkeit von der Wachstumsfunktion der äußeren Schicht (Abb. 6.3-40) erfolgen. Mit zunehmender Schmelzsättigung verlangsamt das Wachstum der äußeren Schicht, was zu einem scheinbaren Anstieg der Wachstumsrate der inneren Schicht führt.

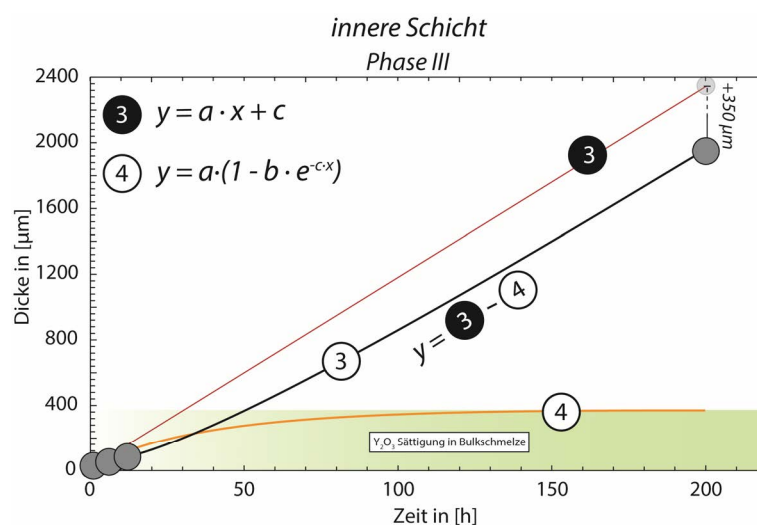


Abb. 6.3-40: Wachstumsmodell der inneren Korrosionsschicht in Phase III auf Basis der ermittelten Schichtdicken des korrodierten Tiegelmateriale in mittlerer Messposition in Kombination mit der 200 h-Sättigungsprobe.

Um das Wachstum der inneren Schicht genauer bestimmen zu können, muss zunächst deren Wachstum unabhängig von der Bildung/Umwandlung in die äußere Schicht betrachtet werden. Um die hypothetische Schichtdicke der inneren Schicht nach 200 h um die Umwandlung in die äußere Schicht zu korrigieren, muss die Mächtigkeit aus der Sättigungsprobe von min. 1900 µm mindestens um den Wert der äußeren Schichtdicke nach 200 h (~350 µm) nach oben korrigiert werden. Der Wert von ~2250 µm stellt somit die hypothetischen Mächtigkeit der inneren

Schicht nach 200 h, ohne anteilige Umwandlung in die äußere Schicht, dar. Verfährt man mit der 1 h, 6 h und 12 h-Probe (siehe Gesamtdicke der Korrosionsschicht an der markierten Messposition in Abb. 6.3-8) auf die gleiche Weise, sind hypothetische Schichtdicken von  $\sim 55 \mu\text{m}$ ,  $\sim 130 \mu\text{m}$  und  $\sim 200 \mu\text{m}$  anzunehmen und es ergibt sich aus den Werten 1-200 h für Phase III eine lineare Wachstumsfunktion ③.

Eine Differenzkurve (Abb. 6.3-40 ③-④) aus dieser hypothetischen, linearen Wachstumsfunktion ③ und der begrenzten Wachstumsfunktion ④ der äußeren Kurve, beschreibt die tatsächlichen Messwerte der inneren Schicht, unter Berücksichtigung der äußeren Schicht, sehr gut. Die Differenzkurve erklärt die scheinbar stetige Zunahme der Wachstumsrate der inneren Schicht im Zeitintervall 1-100 h, aber auch die konstante Wachstumsrate nach Erreichen der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Sättigung bzw. Einstellung des Wachstums der äußeren Schicht ab ca. 100 h.

### 6.3.4 Zusammenfassung

Die Korrosionsstudie anhand der kombinierten Einkristall-Tiegel-Experimente hat gezeigt, dass die Unterschiede im Korrosionsbild zwischen monokristallinem und polykristallinem Material sehr gering sind. Mikroskopisch zeigen beide Materialien identische Korrosionserscheinungen in Form einer doppelten Korrosionsschichtausbildung, die sich mikrostrukturell gleichen. Dies ist auf den Phasentransformationsprozess zurückzuführen, der die  $c\text{-ZrO}_2$ -Phase über die Komplettauflösung und direkte Wiederausfällung in die  $t\text{-ZrO}_2$ -Phase überführt und dadurch unabhängig vom Materialgefüge (poly-/monokristallin) agiert. Lediglich der initiale Schritt des Korrosionsvorgangs des monokristallinen Materials ist ein mikrostrukturell auffälliger Unterschied. Dabei wird der Einkristall, vermutlich entlang bestimmter kristallographischer Orientierungen, in längliche Fragmente zersetzt.

Bei genauerer Phasenanalyse zeigen sich weitere feine Unterschiede in der Phasenverteilung. Diese sind allerdings auf die unterschiedlichen initialen  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Gehalte und nicht auf den Kristallinitätsunterschied zurückzuführen. Der etwas höhere Ausgangsgehalt des SC-Materials sorgt für eine leicht erhöhte Korrosionsbeständigkeit, wie die Auswertung des Materialabtrags belegt. Grund ist die dadurch bedingte zeitliche Verzögerung der Phasentransformation von der  $c\text{-ZrO}_2$ - in die  $t\text{-ZrO}_2$ -Phase und die größere Menge an  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , die in der Schmelzphase abtransportiert werden muss.

Es konnte gezeigt werden, dass es sich bei dem Korrosionsprozess eines  $c\text{-ZrO}_2$ -Materials durch Stabilisatorauslaugung nicht, wie in der Literatur beschrieben, um einen stetigen Prozess mit kontinuierlich voranschreitender Phasentransformation handelt, sondern dass es beim Übergang in die tetragonale Struktur zu einer völligen Umstrukturierung des Kristallgitters über Auflösungs- und Wiederausfällungsprozesse kommt. Der stabilisatorauslaugungsbedingte Korrosionsprozess von Y-FSZ-Materialien ist daher sehr komplex und von Faktoren wie  $\text{ZrO}_2$ - bzw.  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Aufnahmekapazität und der Schmelzviskosität, welche den Materialabtransport bestimmt, abhängig.

Die äußere, vorgelagerte Schicht, bestehend aus t-ZrO<sub>2</sub> und m-ZrO<sub>2</sub>, wird durch die Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Auslaugung hervorgerufen und stoppt mit Erreichen der Sättigung, während die Infiltration der Schmelzphase entlang der Korngrenzen unabhängig von der Schmelzsättigung agiert und ungehindert mit der Zeit voranschreitet, also keine Limitation aufweist. Somit wird das Material immer weiter infiltriert. Die infiltrierte Schmelzphase unterstützt den Kornreifungsprozess, wodurch es zu einem starken Kornwachstum in den schmelzinfiltierten Bereichen kommt.

Zusätzlich haben die kombinierten Einkristall-Tiegel-Experimente gezeigt, dass die, sich aufgrund von leichten thermischen und chemischen Unterschieden ausbildende, Konvektionszelle einen sehr großen Einfluss auf die Materialabtragsrate und die Korrosionsschichtentwicklung hat. Um die Vergleichbarkeit zwischen mehreren verschiedenen Proben zu gewährleisten, ist es deshalb bei der Evaluation der Korrosionsphänomene aus Tiegelversuchen sehr entscheidend, vergleichbare laterale Messpositionen in der Tiegelwand einzuhalten. Die mitunter starken lateralen Schwankungen in der Strömungsgeschwindigkeit sind bei der Evaluation von Tiegeltestproben besonders zu beachten.

## 6.4 Korrosionsstudien von YSZ (MSZ) in Kontakt zu silikatischen Schmelzen

Im vorangegangenen Kapitel wurden die Korrosionsvorgänge von hoch  $Y_2O_3$ -stabilisiertem polykristallinem und monokristallinem  $ZrO_2$ , in Kontakt zu einer CAS-Schmelze anorthitischer Zusammensetzung, genauer analysiert und dabei die makroskopischen sowie die mikroskopischen Vorgänge beleuchtet. Aus den Benetzungsexperimenten ist bekannt, dass Stabilisatorgehalt, Stabilisatorotyp, Porosität und Korngröße des Substrats einen Einfluss auf das Benetzungsverhalten und somit auf die Korrosion durch silikatischen Schmelzen haben. Um die Korrosionsauswirkungen verschiedener Schmelzen, unterschiedlicher Viskosität und Basizität auf unterschiedlich stabilisierte  $ZrO_2$ -Materialien, mit variierenden Korngröße, Porositäten, Stabilisatorgehalte und unterschiedlichen Stabilisatorotypen, in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur untersuchen zu können, wurden eine Reihe klassischer Tiegelversuche durchgeführt. Dabei wird insbesondere ein Vergleich von herkömmlichem, üblicherweise in der Feuerfestindustrie verwendetem, MSZ gegenüber den kostspieligeren YSZ-Materialien angestrebt, um Nachteile und Vorzüge der verschiedenen Materialien herausarbeiten zu können.

Die für die Korrosionsstudien eingesetzten  $ZrO_2$ -Keramiktiegel wurden alle nach dem in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Herstellungsverfahren gefertigt und anschließend bei  $1530^\circ C$  bzw.  $1650^\circ C$  für 2 h bzw. 4 h gesintert. Es kamen YSZ-Proben der T8Y-, GTS-, (FZY-) IBU3Y- und SG3Y-Zusammensetzung, sowie MSZ-Proben der IBU10Mg- und der SG10Mg-Zusammensetzung zum Einsatz (siehe Kapitel 3). Des Weiteren wurden auch Versuche mit den fertig gelieferten GTS-Proben ( $\sim 17$  wt%  $Y_2O_3$ ) durchgeführt, die sich allerdings durch eine sehr starke Infiltrationsneigung für ausgedehntere Versuchsreihen als ungeeignet erwiesen. Für die genaue Ausgangsmaterialcharakteristika (Korngröße, Porosität, Stabilisatorverteilung, Phasenbestand sowie Verunreinigungen) sei an dieser Stelle auf Kapitel 3.3 verwiesen.

Die für die Korrosionsstudien herangezogenen silikatischen Schmelzen beschränken sich auf die ternären Systeme CAS (anorthitische Zusammensetzung) und NAS (albitische Zusammensetzung), das quaternäre System CMAS, mit einer Zusammensetzung ähnlich der von KRÄMER et al.<sup>[22]</sup>, und eine um die Metalloxide NiO und  $Fe_2O_3$  erweiterte CMAS+ Zusammensetzung nach RAI et al.<sup>[26]</sup>. Die binäre Zusammensetzung „NS“ ( $Na_{20}Si_{80}$ ) sowie die synthetisch hergestellte Schlacke syn.S. nach ZHANG et al.<sup>[184]</sup> wurden nicht berücksichtigt, da es, wie in Kapitel 6.2 beschrieben, während der Experimente zu Problemen mit sehr starken  $Na_2O$ -Verlusten bzw. zu sehr starken Kristallausfällungen gekommen ist, was eine stetige Variation in der chemischen Zusammensetzung und somit inkonstante Verhältnisse nach sich zieht.

Zusätzlich zu den Korrosionsstudien mit den reaktiven Schmelzen wurden, wie auch in Kapitel 6.3.3 beschrieben, Test mit  $ZrO_2$ -,  $Y_2O_3$ - und  $ZrO_2+Y_2O_3$ -gesättigten Schmelzen durchgeführt, um die Effekte der aufgelösten/ausgelagerten Keramikkomponenten auf den weiteren Korrosionsverlauf zu untersuchen.

Die Glas-Herstellung erfolgt, wie in Kapitel 4.3 beschrieben, aus oxydischen und karbonatischen Ausgangspulvern. Die genauen Schmelzcharakteristika (Basizität, Viskosität, Benetzungsverhalten und  $ZrO_2/Y_2O_3$ -Sättigung) wurden in Kapitel 4.5, 4.6, 5 und 6.2 behandelt.

### 6.4.1 Experimentelle Durchführung

Die gesinterten Tiegel wurden jeweils mit 1 g eines Glaspulvers gefüllt, aus Schutz- und aber auch Handhabungsgründen in einen Platintiegel gestellt, um ein Schmelzaustritt mit einhergehender Ofenverunreinigung zu vermeiden und um die Proben nach Beendigung des Experiments einfacher aus dem Brennraum entnehmen zu können. Die deutlich größeren GTS-Tiegel wurden mit jeweils 4 g Glaspulver bestückt. Die Versuchszeiten wurden auf 0,5 h, 1 h, 6 h oder 12 h angesetzt. Als Versuchstemperatur wurden, in Abhängigkeit von der verwendeten Schmelze und deren Schmelzpunkt und Viskosität, Temperaturen von 1400°C und 1600°C bzw. 1600°C und 1650°C gewählt.

Nicht alle Keramik-Schmelz Kombinationen sind für alle drei Temperaturen geeignet. So konnten die Korrosionsexperimente mit der CAS-Schmelze nicht unter 1600°C durchgeführt werden, da deren Schmelzpunkt bei ca. 1560°C liegt. Die Versuche mit den sehr niedrig viskosen, hoch-basischen CMAS-Schmelze wurden hingegen nicht bei Temperaturen >1600°C durchgeführt, da die Schmelzen bei den meisten Keramiken bereits deutlich unter 1600°C zu starker Interaktion/Infiltration neigen (siehe Kapitel 5.2.3).

Die Proben wurden im Anschluss an das Experiment von Versuchstemperatur auf RT innerhalb weniger Sekunden mit Hilfe eines Luftgebläses abgeschreckt, um einen Kristallisationsprozess und eine dadurch bedingte Fraktionierung der Schmelzphase zu vermeiden. Für das Einfrieren der in-situ-Bedingungen und die darauf aufbauenden, detaillierten EMP-Punktanalysen, zur Ermittlung der Diffusionsprofile der gelösten bzw. ausgelaugten ist das Abschrecken unverzichtbar. Zu Vergleichszwecken kam auch ein mit ca. 10°C kaltem Wasser gefülltes Abschreckbecken zum Einsatz, in das die Platintiegel mit Hilfe einer Platinzange direkt aus dem Ofen hineingetaucht wurden, ohne dass es dabei zum Kontakt der Probe mit dem Wasser gekommen ist. Entsprechende Proben sind im Anschluss gesondert gekennzeichnet.

Eine tabellarische Darstellung der durchgeführten Versuche findet sich in Tab. 6.4-1. Dabei zeigen die farbig markierten Felder die durchgeführten Experimente. Die unterschiedlichen Farben beschreiben die makroskopisch sichtbaren Korrosionsphänomene, die für die jeweilige Material-Schmelz-Kombination beobachtet wurden, wobei „Rot“ für einen Materialabtrag, „Grün“ für eine Materialquellung und „Orange“ für stagnierende bzw. undefinierbare Verhältnisse steht. Eine detaillierte Beschreibung dieser Korrosionsphänomene folgt in Kapitel 6.4.3.





### 6.4.2 Probenpräparation und Analyse

Für die anstehenden Analysen wurde die abgeschreckten Proben in Längsrichtung halbiert und der zentrale Teil als Scheibe herauspräpariert, einseitig geschliffen und für die anstehenden Analysen bis auf 1  $\mu\text{m}$  poliert.

Die daran durchgeführten Messungen zu Materialabtrag, Infiltration, die mikroskopischen Aufnahmen zu mikrostrukturellen Gefügeänderungen, sowie die chemischen und phasenanalytischen Messungen wurden alle im mittleren Bereich der aufrechten Tiegelwand durchgeführt, welcher für die Analysen, aus den zuvor erörterten Gründen (mäßiger Einfluss der Marangoni-Konvektion bzw. der bodennahen sehr früh einsetzenden Schmelzsättigung) (siehe Kapitel 6.3), am geeignetsten ist.

Die Messungen zu Materialabtrag und Infiltration wurden lichtmikroskopisch, mit Hilfe eines Olympus Zoom Stereo Mikroskops vom Typ SZH (Olympus Corporation, Tokyo, Japan) bzw. BH-2 Mikroskops (Olympus Corporation, Tokyo, Japan) mit angeschlossener CCD-Kamera vom Typ Tucsen TCA-5.0 (Xintu Photonics Co., Ltd., Fuzhou, Fujian, China) und der zugehörigen Analysesoftware TSView (Tucsen Imaging Technology Co., Ltd., Fuzhou, Fujian, China), durchgeführt.

Für die detaillierten Gefügeanalysen wurden die Proben mit Platin besputtert und anschließend mit einem REM vom Typ LEO® VP 1450 (Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland) untersucht.

Die Phasenanalyse erfolgte in erster Linie mittels eines  $\mu$ -Raman-Spektrometers vom Typ InVia Reflex (Renishaw, New Mills, Gloucestershire, UK) mit einem grünen Laser (532nm) und einem 1800er Gitter. Die Messungen wurden in Form von 2-dimensionalen Phasenverteilungsmappings durchgeführt, um einen Überblick über die kontaktnahe Phasenverteilung zu erhalten. Die Messungen wurden zusätzlich an einigen Stellen durch  $\mu$ -XRD<sup>2</sup> Messungen mittels Mikrodiffraktometer D8 Discover (Bruker, Karlsruhe, Germany) mit fokussierenden Röntgenoptiken und einem hochauflösenden 2 dimensionalen VANTEC 500 Detektor (Bruker, Karlsruhe, Germany) ergänzt.

An einigen ausgewählten Proben wurden chemische Analysen mit Hilfe einer EMP vom Typ Jeol JXA-8900RL (Jeol, Tokyo, Japan) durchgeführt, um die chemischen Änderungen im Korrosionsbereich, im  $\text{ZrO}_2$ -Material und in der angrenzenden Schmelze untersuchen zu können. Mit Hilfe eines TableTop-SEMs vom Typ TM3030Plus (Hitachi, Ltd., Tokyo, Japan) wurden an einzelnen Proben Elementverteilungsmappings durchgeführt.

## 6.4.3 Ergebnisse und Diskussion der Tiegelexperimente

Aus Gründen der Übersichtlichkeit und Darstellbarkeit werden die Ergebnisse thematisch in verschiedene Schwerpunkte eingeteilt. So werden Einflüsse wie Schmelzsättigung, Porosität, Korngröße, Stabilisatorgehalt, Stabilisortyp, Temperatur, Haltezeit und Schmelzchemie, soweit nicht anders möglich, getrennt voneinander betrachtet. Die Ergebnisse der mikroskopischen (REM & ALM) und strukturellen Analysen (Raman) werden für alle Proben in einem vereinheitlichten Abbildungsschema dargestellt, was eine einfachere Zurechtfindung gewährleisten. In der folgenden Abb. 6.4-1 ist ein Muster für das vereinheitlichte Abbildungsschema mit einer Definition der Korrosionsanzeiger (Materialabtrag/Materialquellung/Infiltration) dargestellt. Chemische Analysen (EMP), sofern diese durchgeführt wurden, werden aus Übersichtsgründen gesondert aufgeführt.

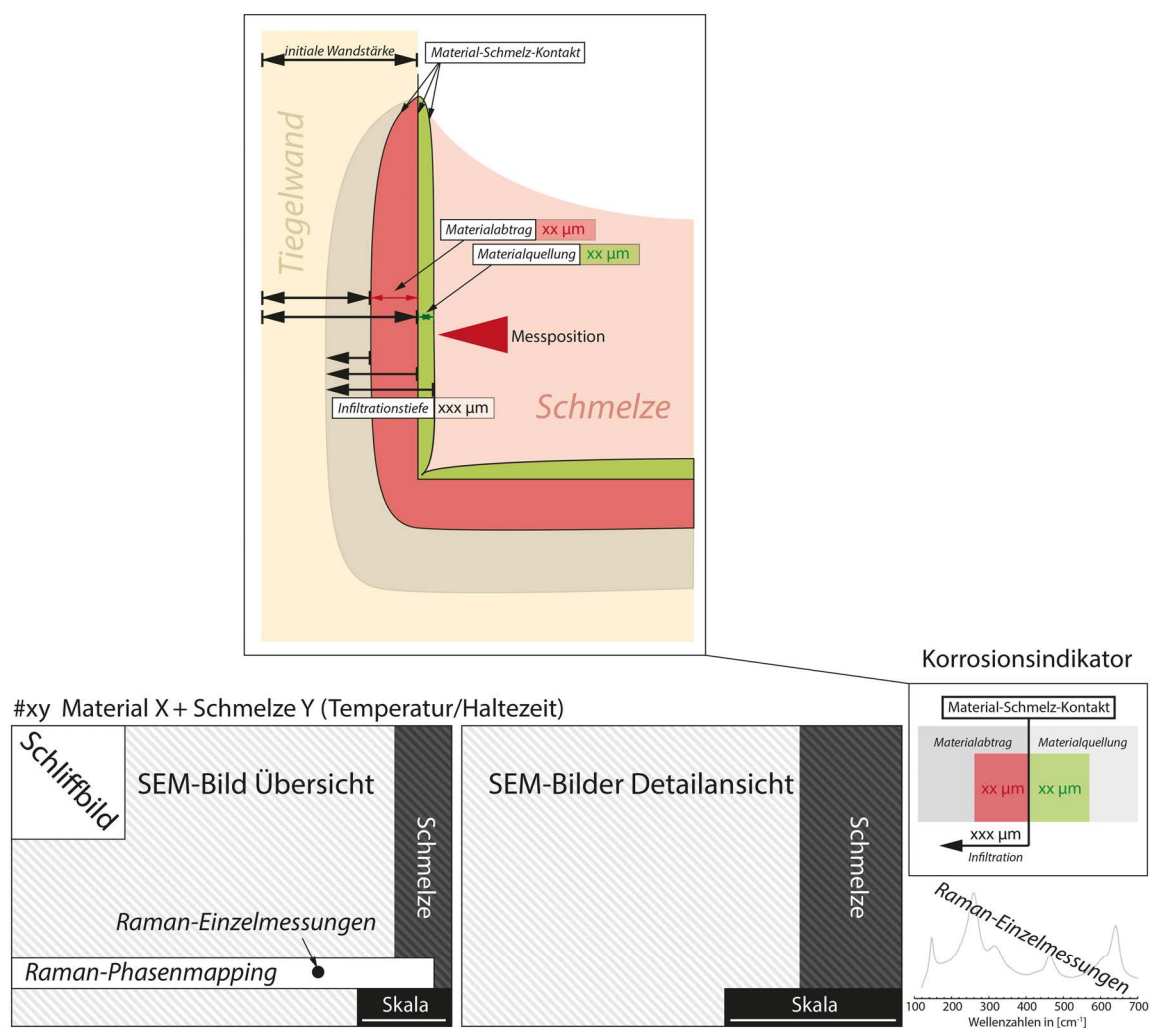


Abb. 6.4-1: Abbildungsschema der analysierten Tiegelexperimente aus Material X mit Schmelze Y bei der Temperatur in [°C] / Haltezeit in [h] mit SEM-Übersichts- und Detailaufnahmen, Raman-Phasenmapping, Raman-Einzelmessungen sowie dem jeweiligen Korrosionsindikator, bestehend aus Abtrag oder Quellung und Infiltration.

Das Abbildungsschema zur vereinheitlichten Darstellung der Ergebnisse (Abb. 6.4-1 unten) ist wie folgt aufgebaut. Oben ist jeweils die Keramik-Schmelz-Kombination mit Versuchszeit

bei entsprechender Temperatur gegeben. Die #-Nummerierung dient der Zuordnung der Proben in Tab. 6.4-1. Zur groben Übersicht ist das jeweilige Schlibfbild gegeben, das z.T. bereits erste makroskopische Veränderungen aufzeigt. Das linke SEM-Bild zeigt immer eine Übersichtsaufnahme des Material-Schmelz-Kontakts der analysierten, mittleren Messposition. Das rechte SEM-Bild zeigt eine Detailaufnahme des korrodierten Bereichs mit Auffälligkeiten in Gefügeänderungen.

### Phasenverteilung

Zur Analyse der Phasenverteilung dient ein 2D-Raman-Phasenmapping, das die Prädominanzfelder von m-ZrO<sub>2</sub> (in Rot) und t-ZrO<sub>2</sub> (in Cyan) zeigt. c-ZrO<sub>2</sub> wird aufgrund der schlechten Differenzierbarkeit nicht gesondert dargestellt, kann aber, wie in Kapitel 6.3.2.4 erläutert, in den meisten Fällen dem an die t-ZrO<sub>2</sub>-Phase angrenzenden, schwarzen Bereich zugeordnet werden.

Die Raman-Phasenmappings wurden über die Signal-to-Baseline-Methode (siehe Kapitel 6.3.2.4) durchgeführt. Einzelne Punktanalysen mit den zugehörigen Spektren sind im Raman-Mapping weiß markiert und zur besseren Einschätzung der Intensitätsverhältnisse auf der rechten Seite dargestellt. Das rote Spektrum stellt jeweils das Maximum an Intensität im Bereich (160-200 cm<sup>-1</sup>) und das cyanfarbene Spektrum das Maximum an Intensität im Bereich (220-290 cm<sup>-1</sup>) dar, wobei die Spektren nicht immer aus nur einer Phase (m-ZrO<sub>2</sub> bzw. t-ZrO<sub>2</sub>) bestehen, sondern meist eine Mischung dieser Phasen darstellen. Das schwarze Spektrum zeigt einen Messpunkt im Bereich des minimalsten tetragonalen/monoklinen Signals und entspricht somit dem Probenbereich mit den größten kubischen Anteilen.

In den nachfolgenden Beschreibungen der Tiegeltests wird der Begriff Transformationstiefe eingeführt. Die Transformationstiefe bezieht sich dabei auf die Umwandlung in die monokline Phase. Eine evtl. vorhandene Umwandlung einer kubischen in eine tetragonale Phase wird dabei nicht berücksichtigt. Diese Definition wurde gewählt, um einen Vergleichswert für alle Proben, unabhängig ob tetragonales oder kubisches Ausgangsmaterial, zu erhalten. Die Transformationstiefe wird anhand der Raman-Phasenmappings (rote Bereiche) angegeben, welche die Prädominanzbereiche des m-ZrO<sub>2</sub> zeigen.

Da aus der Untersuchung des unter industriellen Bedingungen korrodierten Schieberplattenmaterials (Kapitel 6.1, Abb. 6.1-2) eine Vielzahl von Neuphasenbildungen unterschiedlichen Ursprungs bekannt sind, wurden die Tiegelexperimentproben mittels  $\mu$ -XRD<sup>2</sup> ebenfalls auf Neuphasenbildungen untersucht (Nachweisgrenze ca. 5 vol%). Abb. 6.4-2 zeigt repräsentative, orts aufgelösten  $\mu$ -XRD<sup>2</sup>-Messungen im Korrosionsbereich der YSZ-Materialien SG3Y und T8Y bzw. des MSZ-Materials IBU10Mg im Kontakt zu den Schmelzen CAS und CMAS+ bzw. CAS und NAS, nach einer Auslagerungsdauer von 12 h und 1 h bzw. 2 h bei 1600°C. Die Beispielmessungen des IBU10Mg-Materials im Kontakt zur NAS- und CAS-Schmelze und des SG3Y-Materials, im Kontakt zur CAS-Schmelze, zeigen die typische Phasentransformation in die monokline Phase. Das Beispiel des T8Y-Materials im Kontakt zur CMAS+-Schmelze zeigt dagegen keine Phasentransformation. Die separierten Körner bestehen, den  $\mu$ -XRD<sup>2</sup>-Messungen zu Folge, aus Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisiertem c-ZrO<sub>2</sub>.

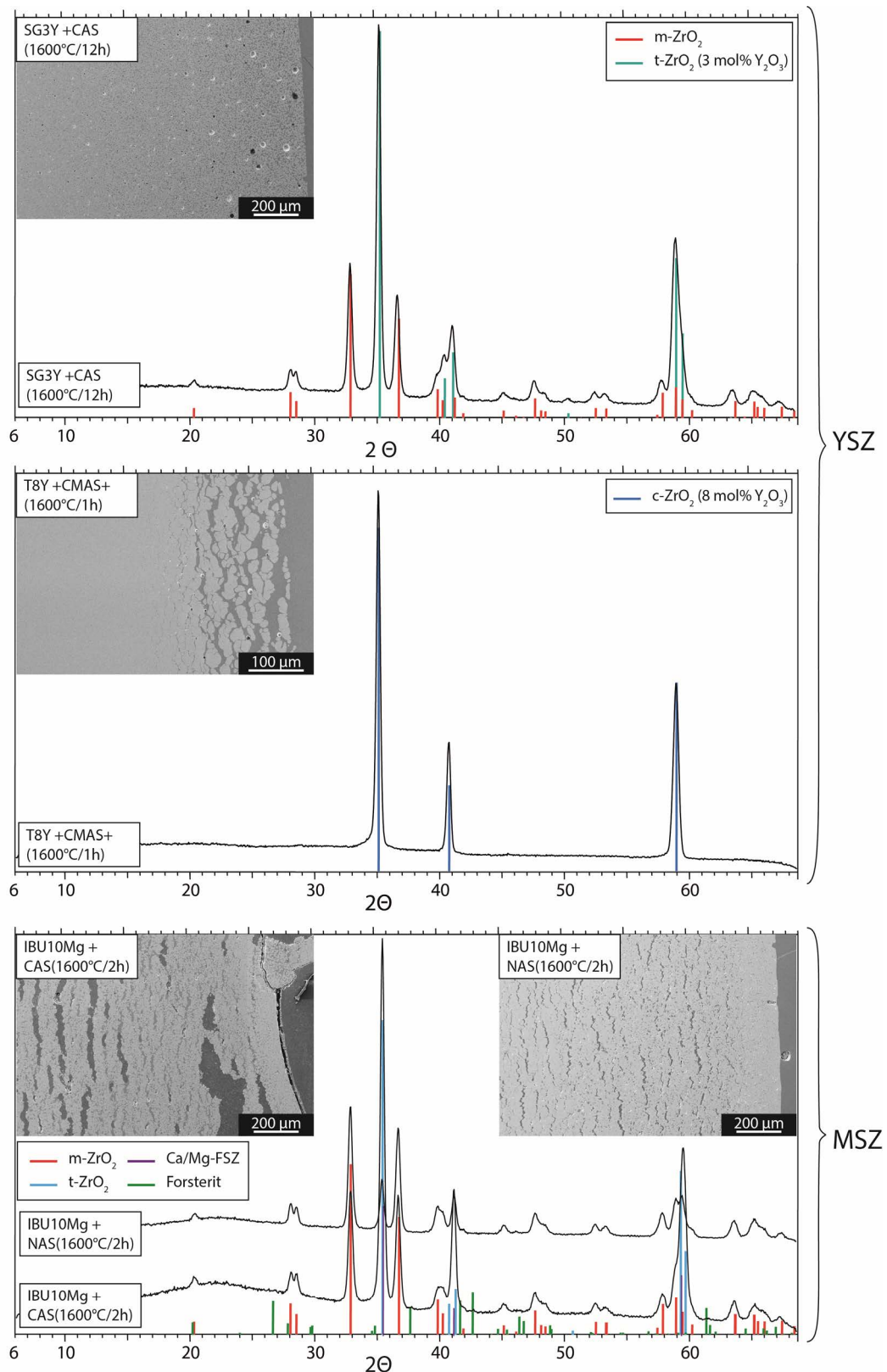


Abb. 6.4-2: Exemplarische  $\mu$ -XRD<sup>2</sup>-Messungen anhand des SG3Y-Materials im Kontakt zur CAS-Schmelze (oben), des T8Y-Materials im Kontakt zur CMAS+-Schmelze (Mitte) und des IBU10Mg-Materials im Kontakt zur NAS- bzw. CAS-Schmelze (unten). Die Proben wurden rotierend gemessen.

Eine neugebildete  $\text{CaZrO}_3$ -Phase, wie sie aus der Analyse der Proben nach industriellem Einsatz bekannt ist, konnte in keiner der analysierten Tiegelproben nachgewiesen werden. Möglicherweise sind die  $\text{CaO}$ -Gehalte der eingesetzten Schmelzen nicht hoch genug, oder die Phasenneubildung wird kinetisch verhindert. Dagegen konnte in den MSZ-Materialien die Neubildung einer Forsterit-ähnliche Phase nachgewiesen werden. Die IBU10Mg-Probe im Kontakt zu der CAS-Schmelze zeigt einen leichten Ansatz einer Neuphasenbildung (siehe Abb. 6.4-2 unten). Bestätigt wurde diese mittels EDX-Elementverteilungsmappings (siehe Kapitel 6.4.3.4). Auch in der IBU10Mg + NAS(1600°C/2 h) Probe sind nach der Korrosion mittels EDS-Elementverteilungsmappings Neuphasenbildungen beobachtet worden. Allerdings liegt hierbei die Konzentration unterhalb der röntgenografischen Nachweisgrenze, weshalb im entsprechenden Diffraktogramm in Abb. 6.4-2 (unten) keine Fremdphasen zu erkennen sind.

### Korrosionsindikator

Im Abbildungsschema (Abb. 6.4-1) ist immer auch ein Korrosionsindikator angegeben, der die Infiltrationstiefe sowie den Abtrag bzw. die Quellung angibt. Beides wurde mit Hilfe von ALM-Aufnahmen bestimmt. Eine detaillierte Darstellung der Zusammenhänge zeigt Abb. 6.4-1 (oben).

Eine Materialquellung tritt vermehrt dann auf, wenn eine sehr niedrig viskose, stark benetzende Schmelze bevorzugt die Korngrenzphasen der  $\text{ZrO}_2$ -Keramik auflöst und, bedingt durch die sehr gute Benetzung, immer weiter in die Kornzwischenräume eindringt und dabei die Körner immer weiter auseinandertreibt (Abb. 6.4-3 a). Ist dieser Prozess schneller als die komplette Auflösung des Materials am Material-Schmelz-Kontakt (Materialabtrag), so wird ein scheinbarer Materialzugewinn (Materialquellung) gemessen. Dabei ist stets zu beachten, dass eine Materialquellung niemals ohne eine, wenn auch geringfügige Materialauflösung abläuft, welche aber nicht genauer quantifiziert werden kann. Ein Szenario, das zu einer echten Quellung führt, ist die Volumenexpansion um  $\sim 5\%$  bei der Transformation in die monokline Phase, die durch die Stabilisatorauslaugung getriggert wird und unterhalb 1100°C einsetzt. Meist ist diese Art der Quellung durch ein sehr dichtes Korngefüge und eine schichtweise Delaminierung eindeutig zu erkennen (Abb. 6.4-3 b).

Ein reiner Materialabtrag ist immer dann zu messen, wenn die angreifende Schmelze eher höher viskos ist und bevorzugt die  $\text{ZrO}_2$ -Körner direkt auflöst, oder wenn das Korngefüge, bedingt durch eine geringe Porosität, eine geringe Korngrenzphasenkonzentration oder eine schlechte Benetzbarkeit, ein Eindringen erschwert (Abb. 6.4-3 c).

Bei der Auswertung der mikroskopischen Aufnahmen ist zu berücksichtigen, dass es in den meisten Fällen tatsächlich zu einer Mischung dieser Effekte kommt. Dadurch kann der einzelne Beitrag einer Materialquellung bzw. eines Materialabtrags nicht bestimmt werden. Die als Korrosionsindikatoren angegebenen Quell- und Abtragswerte sind somit die Summe aus beiden Effekten, im Weiteren als  $\Delta$ -Wert bezeichnet. Ist der Differenzwert  $\Delta$  zum ehemaligen Material-Schmelz-Kontakt  $>0$  wird eine Materialquellung, bei  $\Delta < 0$  ein Materialabtrag angegeben.

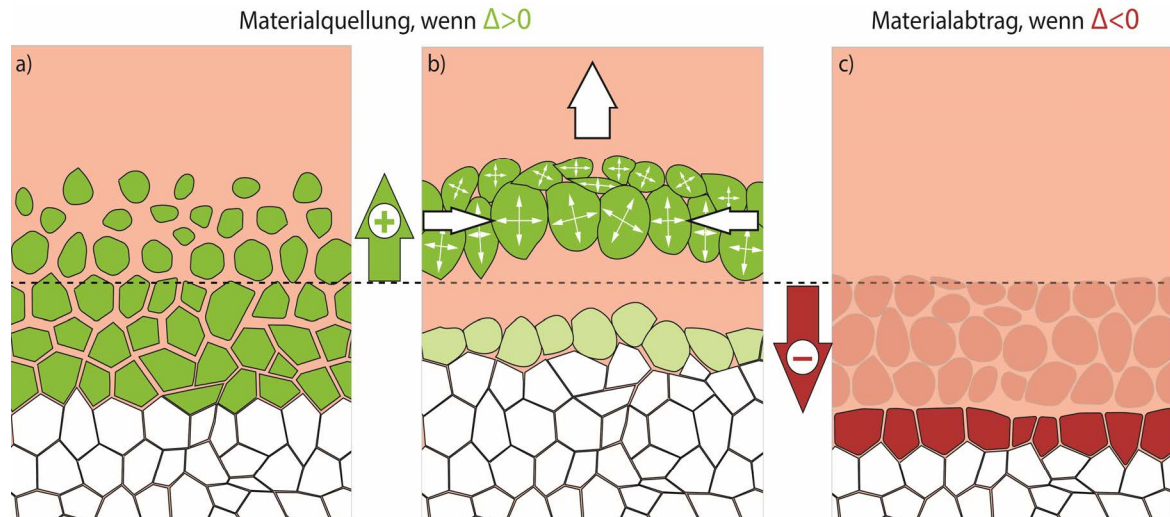


Abb. 6.4-3: Schematische Darstellung der verschiedenen Materialquellungsprozesse: (a) Kornaufschwämmung (b) Delaminierung und des Materialabtragsprozesses (c). Die gestrichelte Linie definiert den ursprünglichen Material-Schmelz-Kontakt.

Zur Bestimmung des  $\Delta$ -Wertes wurden zunächst im oberen, unbenetzten Bereich der aufrechten Tiegelwand Referenzmessungen durchgeführt. Hierfür wurden fünf Messungen in einem festgelegten Abstand von 250  $\mu\text{m}$  durchgeführt und die initiale Tiegelwandstärke aus den fünf Einzelmessungen gemittelt. Auf die gleiche Weise wurde die korrodierte Tiegelwand vermessen. Die Messungen hierfür wurden bei allen Proben auf einer Höhe von ca. 3 mm oberhalb des Tiegelbodens durchgeführt, um eine identische Analysehöhe einzuhalten (siehe Kapitel 6.3.2.1). Der äußere Referenzpunkt ist dabei die unkorrodierte Außenseite der Tiegelwand und der innere Messpunkt der Material-Schmelz-Kontakt. Der Differenzwert zwischen initialer und korrodierte Wandstärke bildet den  $\Delta$ -Wert, wie er in den jeweiligen Abbildungen (siehe Abb. 6.4-1 Korrosionsindikator) angeführt wird. Probleme bei dieser Methode treten dann auf, wenn der Referenzbereich am oberen Tiegelende, bedingt durch eine sehr starke Infiltration und Reaktion einer gut benetzenden Schmelze mit dem entsprechenden Material, angegriffen und sogar aufgequollen ist. Eine weitere Schwierigkeit besteht darin die Reststärke der korrodierten Wand von Proben zu ermitteln, die im unteren bis mittleren Tiegeltteil so sehr korrodiert sind, sodass die Korrosion/Infiltration bereits die Außenseite erreicht hat bzw. das Tiegelmateriale so sehr aufgequollen ist, dass kein eindeutiger Material-Schmelz-Kontakt mehr erkennbar ist. Entsprechende Proben sind in den folgenden Kapiteln gesondert gekennzeichnet.

Die mittlere Infiltration der Schmelze ins Material wurde anhand von mikroskopischen Aufnahmen  $\sim 3$  mm oberhalb des Tiegelbodens bestimmt. Hierzu wurde die die Infiltrationstiefe über die komplette Bildbreite gemittelt. Sie ist ebenfalls im Korrosionsanzeiger gegeben. Eine Schwierigkeit bei der Infiltrationsbestimmung tritt auf, wenn es zu einer starken Materialquellung gekommen ist. Hier ist die Frage erlaubt, ob es sich um eine Infiltration im eigentlichen Sinne handelt, oder ob der Prozess lediglich als Auslösen einzelner Körner zu betrachten ist. Um ein einheitliches Vorgehen bei der Bestimmung zu gewährleisten, wurde die Infiltrationstiefe wie folgt definiert.

Die Infiltrationstiefe reicht vom tatsächlichen Material-Schmelz-Kontakt, gegeben durch die vordersten, residualen  $ZrO_2$ -Körner, bis zur innersten, optisch auflösbaren, intergranularen Schmelzansammlung, wie im folgenden Beispiel in Abb. 6.4-4 dargestellt. Dabei kann es aufgrund des begrenzten Auflösungsvermögens des Lichtmikroskops zu größeren Abweichungen zwischen der gemessenen und der tatsächlichen Infiltrationstiefe kommen. Proben, die einen potentiellen großen Fehler in der ermittelten Infiltrationstiefe aufweisen, sind gesondert mit „n.b.“ (nicht bestimmbar) gekennzeichnet.

### 6.4.3.1 Beispiel

Anhand eines Beispiels werden die zuvor aufgeführten Messwerte und die Ergebnisse der Materialcharakterisierung erläutert. Hierfür wurde die Probe GTS+NS (1600°C/12 h) ausgewählt. Das GTS-Material sowie die NS-Schmelze spielen zwar im weiteren Verlauf dieser Studie aufgrund der sehr hohen offenen Porosität (GTS) und der variablen temperaturabhängigen Schmelzchemie (NS) keine Rolle, aber anhand der gezeigten Vorversuchsprobe lassen sich die einzelnen Messwerte und Korrosionserscheinungen gut darstellen (Abb. 6.4-4).

#1 GTS + NS (1600°C/12h)

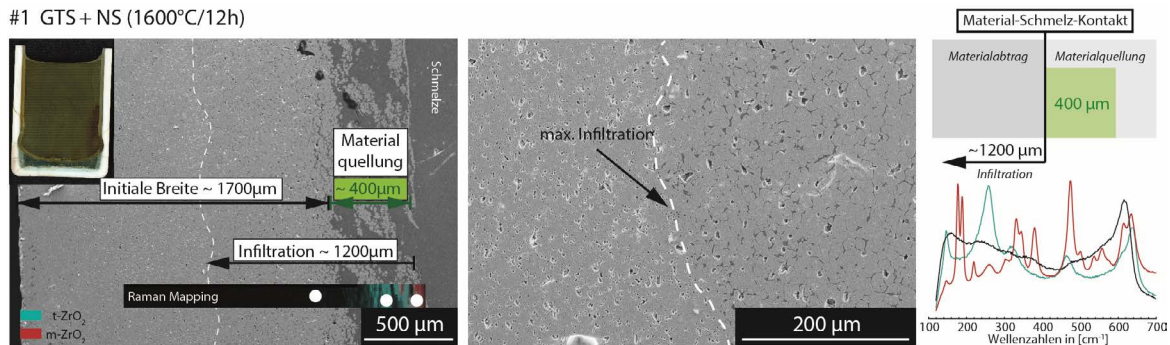


Abb. 6.4-4: Exemplarische Auswertung und Darstellung der Ergebnisse anhand des GTS-Materials im Kontakt zur  $Na_{20}Si_{80}$  Schmelze nach 12 h bei 1600°C nach dem in Abb. 6.4-1 vorgestellten Abbildungsschema.

Über den offenen Porenraum des GTS-Materials hat eine starke Infiltration ( $\sim 1200 \mu\text{m}$ ) ins Materialinnere stattgefunden. Außerdem ist es bei der Reaktion zu Ablösungen ganzer Kornverbände gekommen und die ehemalige Material-Schmelz-Grenze ist Richtung Schmelzinneres gewandert, was zur Folge hat, dass das Tiegelmateriale durch die infiltrierte Schmelze um  $\sim 400 \mu\text{m}$  aufgequollen ist. Wie die Raman-Messungen belegen ist es nur am eigentlichen Material-Schmelz-Kontakt zu einer vollständigen Destabilisierung in die monokline Phase (Rot) gekommen. Die Bereiche dahinter sind hauptsächlich tetragonal (Cyan) geprägt, während das infiltrierte sowie das unbeeinflusste Material noch als kubische Phase (schwarz) vorliegen. Die Transformationstiefe kann anhand der  $m\text{-}ZrO_2$ -Verteilung (Prädominanz) auf ca. 100-150  $\mu\text{m}$  bestimmt werden. Eine chemische Analyse (EMPA) im kubischen Bereich wurde an dieser Stelle nicht durchgeführt, wäre aber nützlich, um erste Anzeichen einer beginnenden Stabilisatorauslaugung anhand von Konzentrationsgefällen aufzeigen zu können. Vergleichbare Messungen wurden im weiteren Verlauf der Korrosionsstudie anhand anderen Proben durchgeführt (siehe folgende Kapitel).



In der hier vorgestellten Darstellungsweise werden die Ergebnisse der Tiegeltests ausgewertet und miteinander in unterschiedlichen Kategorien (Einfluss „Porosität“, Einfluss „Schmelzsättigung“, usw.) verglichen.

#### 6.4.3.2 Einfluss Schmelzsättigung

Wie bereits zuvor in Kapitel 6.3.3 dargestellt, nimmt die im Verlaufe eines Experimentes zunehmende Schmelzsättigung einen großen Einfluss auf den Korrosionsverlauf. Viskositätsänderungen finden statt (siehe Kapitel 4.7), die den Materialabtransport und die Infiltrationsneigung (vgl. Poirier-Geiger-Modell Gl.1-1) beeinflussen. Durch die zunehmende Sättigung wird aber auch das Korrosionspotential der Schmelze gemindert, was zu einer stetigen Senkung der der Materialabtragsrate durch Verlangsamung der Diffusionsprozesse führt.

Der Einfluss der Schmelzsättigung auf den Korrosionsverlauf wurde anhand der CAS-Schmelze untersucht. Über die in Kapitel 6.2 vorgestellten Schmelzsättigungsexperimente wurde ein  $ZrO_2$ - bzw. ein  $Y_2O_3$ -Sättigungswert von  $\sim 9$  wt% bzw.  $\sim 6$  wt% in der CAS-Schmelze ermittelt. Daraufhin wurden CAS-Schmelzen mit 9 wt%  $ZrO_2$  und/oder 6 wt%  $Y_2O_3$  nach dem in Kapitel 4.3 beschriebenen Verfahren synthetisiert. Ihre Korrosivität gegenüber den YSZ-Materialien (FSZ & PSZ/TZP) wurde anschließend in Form von Tiegeltest (siehe Tab. 6.4-1) getestet und die Korrosionsauswirkungen anschließend in Abhängigkeit vom Phasenbestand (FSZ gegenüber PSZ/TZP) analysiert.

#### FSZ

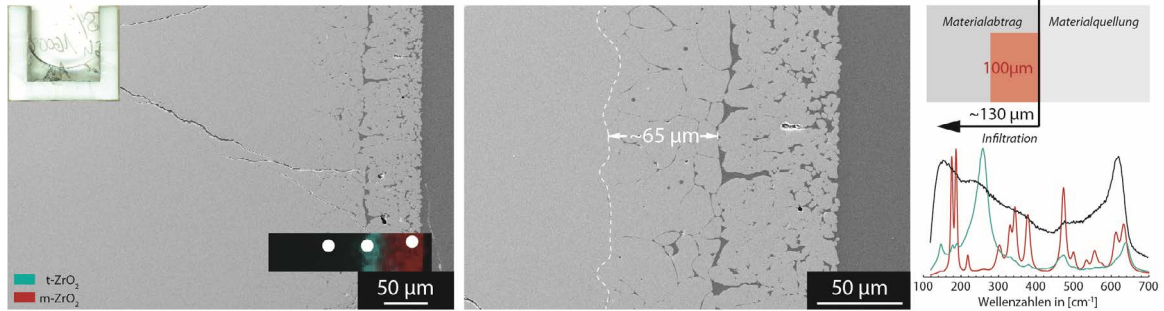
Die folgende Abb. 6.4-5 zeigt die Ergebnisse der Korrosionstests in Kontakt zum FSZ T8Y-Material. Zunächst fällt auf, dass sich die Korrosionserscheinungen zwischen der ungesättigten und der an  $ZrO_2$  gesättigten Schmelze sehr ähnlich sind. Es kommt zur Ausbildung einer doppelten Korrosionsschicht, wie sie auch bereits anhand der kombinierten Einkristall-Tiegel-Experimente erläutert wurde. Auch der Phasenbestand und die mikrostrukturellen Änderungen nach der Korrosion sind dieselben. Unterschiede bestehen lediglich in der Mächtigkeit der äußeren Korrosionsschicht, bzw. in der Mächtigkeit des monoklinen Anteils der äußeren Korrosionsschicht.

In der an  $ZrO_2$  gesättigten Schmelze kommt es zu keinem bedeutenden Materialabtrag (Abb. 6.4-5 Mitte oben). Im Gegenteil, die korrodierte Wand zeigt eher Anzeichen eines Zuwachses. Die Korrosion ist lediglich auf das Auslaugen des  $Y_2O_3$  aus den zu  $\sim 15$  wt% stabilisierten  $ZrO_2$ -Körnern beschränkt. Durch die starke Umwandlung in m- $ZrO_2$  und die dadurch bedingte Volumenzunahme und die Gefügauflockerung kommt dieser scheinbare Materialzugewinn/-quellung zustande. Weiter fällt auf, dass die einzelnen monoklinen Körner am direkten Kontakt größer sind als im Kontakt zur ungesättigten Schmelze.

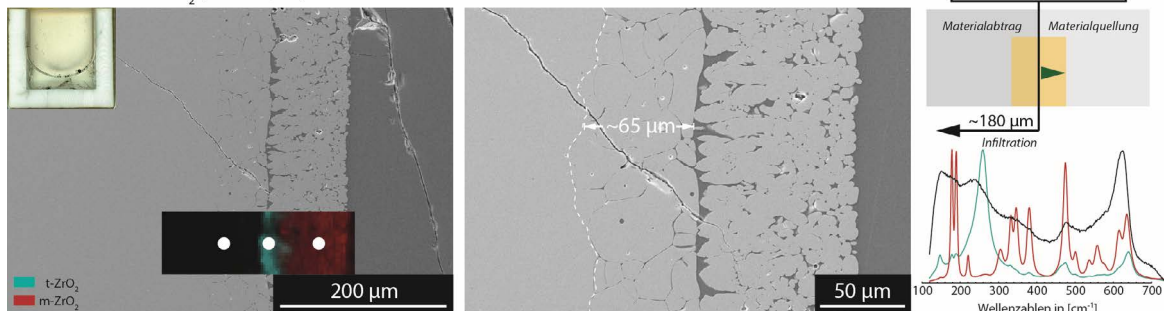
Die ungesättigte Schmelze (Abb. 6.4-5 oben) hat hingegen ein erhöhtes Materialauflösepotential, weshalb die äußere Korrosionsschicht am direkten Material-Schmelz-Kontakt wieder aufgelöst wird, was anhand der zum Kontakt hin abgeflachten Körner zu erkennen ist. Die

erhöhte Materialauflösung zeigt sich auch an den Materialabtragsmessungen an der korrodierten Tiegelwand. Dabei ist sie mit einem  $\Delta$ -Wert von  $-100 \mu\text{m}$  deutlich messbar.

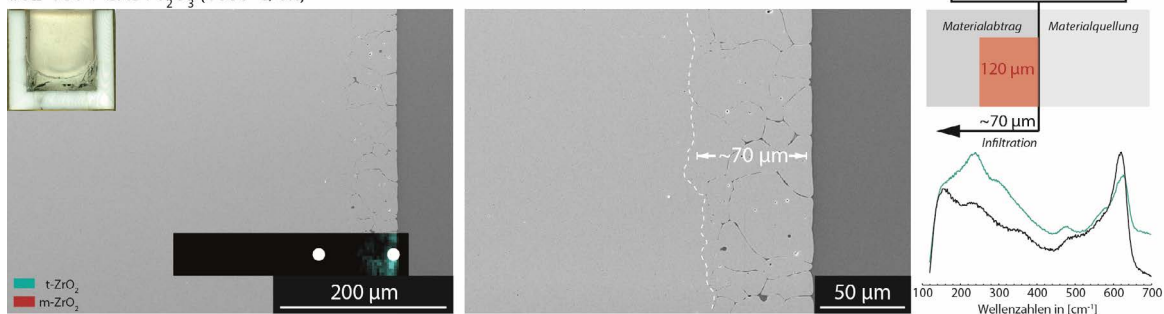
#23 T8Y + CAS (1600°C/6h)



#61 T8Y + CAS+ZrO<sub>2</sub> (1600°C/6h)



#62 T8Y + CAS+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1600°C/6h)



#57 T8Y + CAS+ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1600°C/6h)

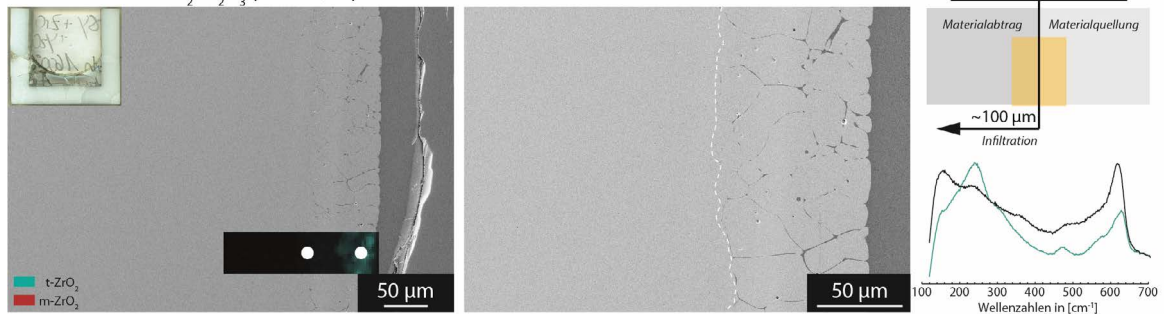


Abb. 6.4-5: Tiegeltests des T8Y-Materials mit (von oben nach unten) der reinen CAS-Schmelze, CAS+ZrO<sub>2</sub>, CAS+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CAS+ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

In der an Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gesättigten Schmelze ist nur die Bildung der inneren Korrosionsschicht sichtbar. Aufgrund der bereits vorhandenen Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sättigung findet keine starke Transformation die tetragonale bzw. in die monokline Phase statt. Allerdings ist es zu einem messbaren Materialabtrag gekommen, der sogar den Abtrag in der reinen CAS-Schmelze übertrifft. Das ZrO<sub>2</sub>-Material wird komplett aufgelöst (Bulkauflösung) und von der Schmelzphase aufge-

nommen. Die Auflösung kann auch hier sehr deutlich anhand der stark abgeflachten kontaktnahen Körner nachvollzogen werden. Dies bedeutet aber auch, dass das stabilisierende  $Y_2O_3$  in den gelösten  $ZrO_2$ -Körnern ebenfalls aufgelöst oder umgelagert worden sein muss. Eine Umlagerung in die noch vorhandenen  $ZrO_2$ -Körnern bzw. eine Entmischung in eine zusätzliche  $Y_2O_3$ -reiche Phase konnte sowohl mit der Raman-Methode als auch mit der Röntgenbeugung nicht nachgewiesen werden. Möglicherweise existieren sehr feine, kristalline oder amorphe Ausscheidungen einer Yttriumsilikat- ( $Y_2Si_2O_7$ ) und/oder Yttriumaluminat-Phase ( $Y_3Al_5O_{12}$ ), die das überschüssige  $Y_2O_3$  aufnehmen. Beide angesprochenen Y-haltigen Phasen sind bei den gegebenen Bedingungen thermodynamisch stabil. Allerdings konnten sie mit den verwendeten Methoden nicht nachgewiesen werden.

Mikrostrukturell gleichen die Korrosionsphänomene in der an  $Y_2O_3$  gesättigten CAS-Schmelzen der an  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$  gesättigten Schmelze (Abb. 6.4-5 unten). Einzig die Infiltrations-tiefe und die Materialabtragung unterscheiden sich. In der an  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$  gesättigten Schmelze bleibt nicht nur die Umwandlung von c- $ZrO_2$  in t- $ZrO_2$  bzw. m- $ZrO_2$  aus, sondern aufgrund der zusätzlichen  $ZrO_2$ -Sättigung auch die Bulkauflösung. Lediglich die Infiltration der Schmelzphase entlang der Korngrenzen ist auch hier sichtbar. Dies hat zur Folge, dass die gemessene Infiltrationstiefe stärker ausgeprägt ist, als bei der lediglich an  $Y_2O_3$  gesättigten Probe.

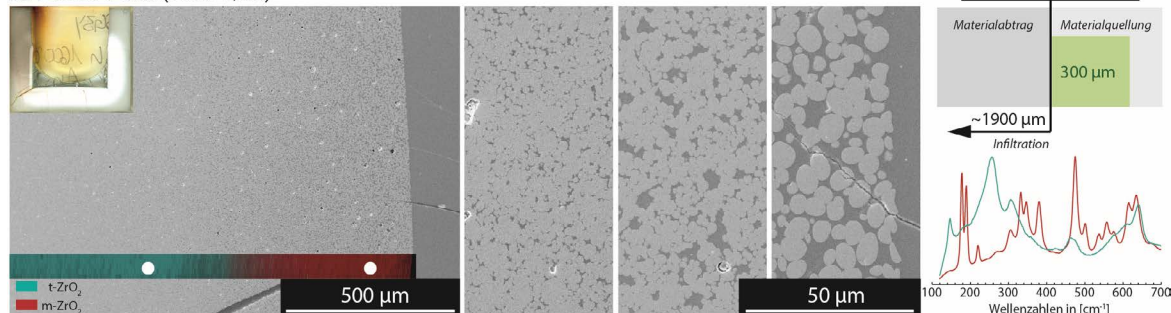
Die Studie mit den unterschiedlich gesättigten Schmelzen hat das zuvor in Kapitel 6.3.3 aufgestellte Korrosionsmodell bestätigt. Es konnte gezeigt werden, dass sich die  $Y_2O_3$  bzw.  $ZrO_2$  Sättigung unterschiedlich auf den Korrosionsverlauf auswirken. Während eine  $ZrO_2$ -gesättigte und gleichzeitiger  $Y_2O_3$ -frei Schmelze eine Phasentransformation in die tetragonale und, bei darauffolgender Abkühlung auf unter  $1100^\circ C$ , in die monokline Phase zur Folge hat, was die Ausbildung einer korrosionsverlangsamenden äußeren Schicht nach sich zieht, zeigen  $ZrO_2$ -freie und gleichzeitig  $Y_2O_3$ -gesättigte Schmelzen ein deutlich höheres Materialabtragungspotential, als eine komplett ungesättigte Schmelze (vgl. Abb. 6.4-5). Diese Differenz kann zum einen auf die fehlende Ausbildung der äußeren Korrosionsschicht zurückzuführen sein, die den diffusiven Transport des an der Grenze zur inneren Korrosionsschicht aufgelösten/ausgelaugten  $ZrO_2/Y_2O_3$  in die offene Schmelze behindert und somit die gesamte Auflösung des Materials verlangsamt (siehe Kapitel 6.3.3) und zum anderen auch auf die viskositätssenkende Wirkung des  $Y_2O_3$ , welche die Diffusionsprozesse und somit den Materialabtrag beschleunigt. Die Raman-spektroskopischen Studien (Kapitel 4.7) haben gezeigt, dass es bei der CAS-Zusammensetzung durch die Aufnahme von  $Y_2O_3$  zu einer Depolymerisation und folglich zu einer Viskositätssenkung kommt. Die Rolle des  $ZrO_2$  ist dabei nicht eindeutig. Es gibt Anzeichen für eine netzwerkstabilisierende Wirkung, was der Depolymerisation durch das  $Y_2O_3$  entgegenwirkt und somit die Viskositätsabschätzung schwierig macht.

## PSZ/TZP

Das in Kapitel 6.3.3 aufgestellte Korrosionsmodell mit der Doppelschichtausbildung gilt allerdings nur für vollstabilisierte Materialien mit einem  $Y_2O_3$ -Gehalt von  $>9$  wt%. Bei Materialien von  $\sim 6$  wt% und kleiner, wie bei den hier verwendeten PSZ/TZP-Materialien SG3Y und IBU3Y, ist eine Doppelschichtbildung nicht vorhanden (siehe Abb. 6.4-6). Es handelt sich bei

dem beobachteten Korrosionsbild vielmehr um eine sukzessive Gefügeauflösung in Folge der Material-Schmelz-Interaktion, wie die folgenden REM-Bilder zeigen.

#24 SG3Y + CAS (1600°C/6h)



#58 SG3Y + CAS + ZrO<sub>2</sub> + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1600°C/6h)

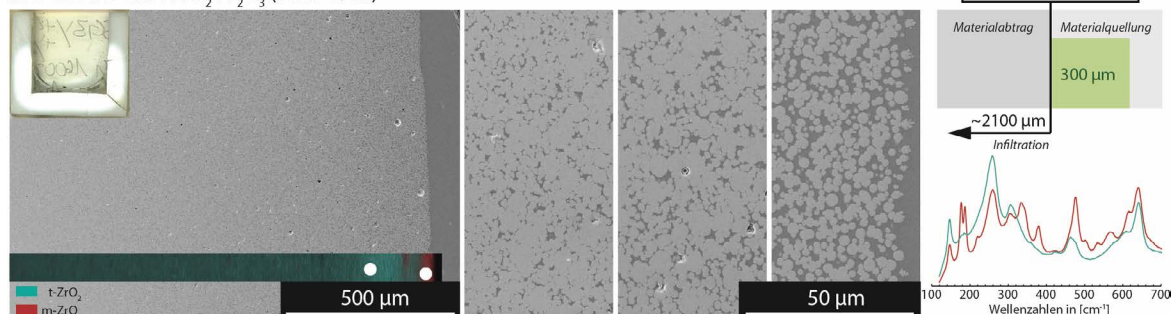


Abb. 6.4-6: Tiegeltests des SG3Y Materials mit reiner CAS-Schmelze (oben) und an ZrO<sub>2</sub> und Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gesättigter Schmelze (unten).

Die angreifende Schmelze laugt das Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus dem stabilisierten t-ZrO<sub>2</sub>-Material aus. Fällt der Gehalt unter einen Wert von 2.5 wt%, kommt es beim Abkühlvorgang zu einer Phasentransformation in die monokline Phase, wie die Raman-Messungen belegen. Diese Transformationszone reicht bis zu 500 µm tief ins Material, was eine 10-fache vergrößerte Transformationstiefe im Vergleich zum T8Y-Material bedeutet. Allerdings kommt es beim SG3Y-Material auch zu einer Quellung des Materials, welche die tatsächliche Transformationstiefe verschleiert. Die Schmelze dringt entlang der Korngrenzen bis zu 1900 µm tief ins Gefüge ein und löst das Material entlang der Korngrenzen auf. Dabei schiebt die infiltrierende Schmelze die „freischwimmenden“ Körner weiter auseinander, was eine Aufweichung und Quellung der Tiegelwände nach sich zieht. Der  $\Delta$ -Wert konnte auf ca. 300 µm bestimmt werden. Der anteilige Materialabtrag am Material Schmelz-Kontakt kann daher nicht bestimmt werden.

Der Vergleich mit den Korrosionserscheinungen des SG3Y-Materials im Kontakt zur gesättigten CAS-Schmelze (Abb. 6.4-6 unten) zeigt einen erwartungsgemäß sehr geringfügigen Bereich der Phasentransformation. Der m-ZrO<sub>2</sub>-Gehalt in den partiell umgewandelten Bereichen ist deutlich niedriger als bei der Korrosion durch die ungesättigte Schmelze, wie der Vergleich der beiden roten Spektren zeigt. Die Materialquellung ist hingegen identisch. Die Infiltration der gesättigten Schmelze ist, wie auch schon beim T8Y-Material, tiefer als bei der ungesättigten. Dies kann zum einen, wie auch bereits zuvor diskutiert, auf den ausbleibenden Materialabtrag zurückgeführt werden aber auch durch unterschiedliche Viskositäten (siehe Poirier-Geiger-Modell Gl.1-1) bedingt werden.

Ein weiterer offensichtlicher Unterschied zwischen den mikroskopischen Korrosionserscheinungen von gesättigter zu ungesättigter CAS-Schmelze ist das Kornwachstum nahe des Material-Schmelz-Kontakts. Bei der gesättigten Schmelze ist kein übermäßiges Kornwachstum zu erkennen, während die kontaktnahen  $ZrO_2$ -Körner in der ungesättigten Schmelze nach identischer Haltezeit und Temperatur die doppelte bis dreifache Größe aufweisen. Da es sich bei den Körnern um reines m- $ZrO_2$  handelt, liegt die Vermutung nahe, dass der  $Y_2O_3$ -Verlust, der lediglich im Kontakt zur ungesättigten Schmelze auftritt, bei dem Kornwachstum eine Rolle spielt. Eine weitere Möglicherweise könnte auch der stetige  $ZrO_2$ -Fluss, aus der Infiltrationszone, an den m- $ZrO_2$ -Körnern vorbei, in die freie Schmelze, darstellen, der die m- $ZrO_2$ -Körner wachsen lässt, während die eigentliche Materialauflösung im dahinterliegenden t- $ZrO_2$ -Bereich stattfindet. Dieser mögliche Prozess ist in einer gesättigten Schmelze nicht möglich, da der Materialtransport aufgrund des nicht vorhandenen Konzentrationsgefälles ausbleibt. Die wahre Ursache für das übermäßige Kornwachstum, konnte nicht abschließend geklärt werden.

Die Korrosionsexperimente mit dem PSZ/TZP-Material SG3Y im Kontakt zur reinen und gesättigten Schmelze zeigen aber auch, dass die Schmelzsättigung an  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$  nicht entscheidend für den Korrosionsfortschritt ist. Infiltration und Materialquellung sind in beiden Fällen beinahe identisch verheerend und das Materialgefüge wird vergleichbar tiefgreifend aufgeweicht. Die Korrosion fällt im Vergleich zu den Y-FSZ-Materialien deutlich stärker aus. Diese Unterschiede auf die unterschiedlichen Ausgangsstabilisatorgehalte und die entsprechenden Unterschiede im Phasenbestand zurückzuführen ist naheliegend und teilweise auch richtig. Allerdings spielen dabei auch weitere Einflussgrößen, wie Korngröße und Porosität eine Rolle, wie in den folgenden Abschnitten dargestellt wird.

#### 6.4.3.3 Einfluss Stabilisatorgehalt

Um den Einfluss des Stabilisatorgehalts im  $ZrO_2$ -Material auf den Korrosionsfortschritt zu analysieren, müssen gleiche Grundvoraussetzungen gegeben sein. Für einen zulässigen Vergleich unterschiedlicher Materialien müssen die gleichen Versuchsbedingungen (Temperatur/Haltezeit) und identische Materialvoraussetzungen (Porosität/Korngröße/Verunreinigungsgehalt) gegeben sein. Somit ist die Auswahl bei den YSZ-Materialien auf die Proben SG3Y und T8Y beschränkt. Die Porositätswerte und Verunreinigungsgehalte sind nahezu identisch (siehe Kapitel 3.3.1 bzw. 3.3.3.1). Lediglich die mittlere Korngröße des SG3Y-Material beträgt mit  $\sim 1 \mu m$  nur 20% des T8Y-Materials. Im Folgenden werde die Ergebnisse der Korrosionsstudien des SG3Y- bzw. T8Y-Materials im Kontakt zu den Schmelzen CAS, NAS und CMAS/CMAS+ dargestellt und diskutiert.

#### CAS

Abb. 6.4-7 zeigt den Vergleich von T8Y und SG3Y im Kontakt zur CAS-Schmelze nach 12 h bei  $1600^\circ C$ . Auf den ersten Blick ist ersichtlich, dass das Gefüge der SG3Y-Keramik sehr viel tiefgreifender durch den Schmelzangriff geschädigt ist. Es kommt zu keiner doppelten Korrosionsschichtbildung, wie beim T8Y-Material.

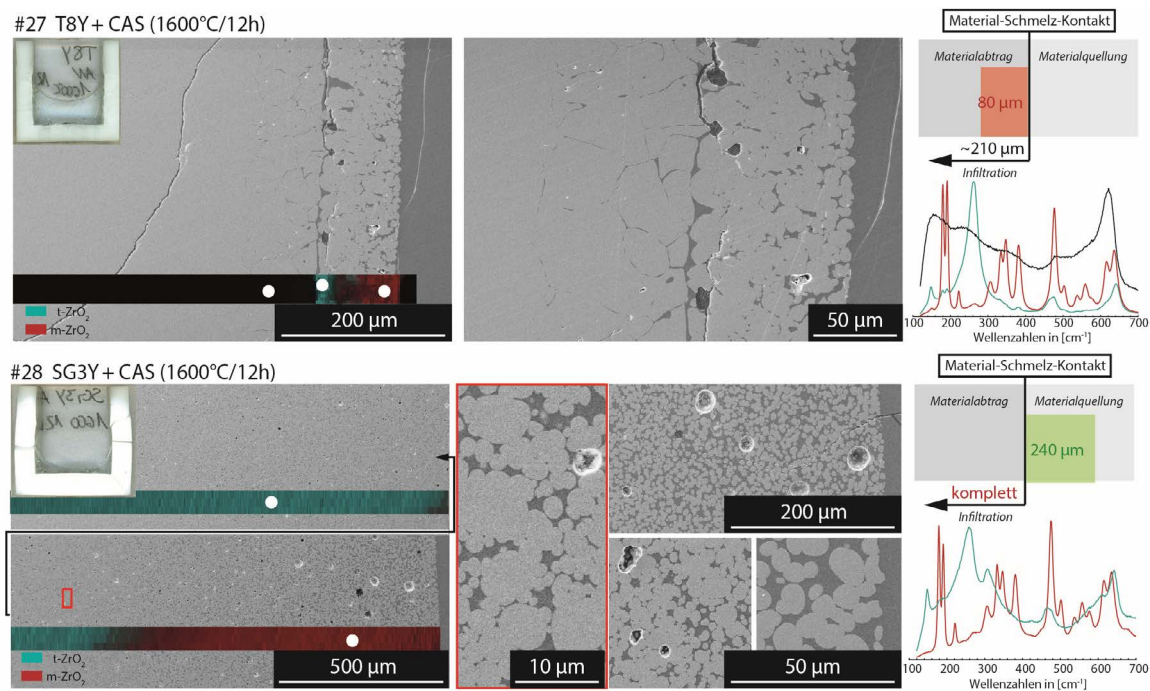


Abb. 6.4-7: Einfluss des  $Y_2O_3$ -Gehalts auf die Korrosion in der CAS-Schmelze: Unterschiede in der Korngröße von T8Y und SG3Y.

Die Infiltration ist durch die komplette Tiegelwand fortgeschritten und die infiltrierte Schmelze hat die Körner z.T. deutlich voneinander separiert und das Material aufgeschwemmt, was sich durch die scheinbare Materialquellung bemerkbar macht. Die Transformation in die m-ZrO<sub>2</sub>-Phase ist beim SG3Y-Material um das 10-fache höher.

Die entsprechenden EMPA-Profilmessungen (Abb. 6.4-8) zeigen bei der T8Y-Probe im Kontakt zur CAS-Schmelze, dass es beim Übergang der inneren Schicht zur äußeren Schicht zum Sprung von ~9 wt% auf ~6 wt% kommt. Auch die CaO-Anreicherung in den c-ZrO<sub>2</sub>-Körnern der inneren Schicht ist eindeutig zu erkennen, wie es bereits in Kapitel 6.3.3 für FSZ-Material beschrieben wurde. Auch am direkten Material-Schmelz-Kontakt ist der Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt auf ca. 2,5 wt% gesunken, wonach die m-ZrO<sub>2</sub>-Phase nach der Abkühlung stabil ist. Dies wird über die Raman-Messungen eindeutig bestätigt. Auch die gemessenen Infiltrations- und Transformationstiefen werden durch die EMPA-Profilmessungen bestätigt. Sie zeigen, dass der Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Verlust (<2 wt%) in den Körnern der SG3Y-Keramik weiter fortgeschritten ist, als beim T8Y-Material. Wie auch bei der T8Y-Probe ist es im m-ZrO<sub>2</sub>-Anteil zu keinen CaO-Anreicherungen gekommen. Die im nicht-umgewandelten t-ZrO<sub>2</sub>-Bereich nachweisbaren geringfügigen CaO-Gehalte liegen als Verunreinigung bereits im Ausgangsmaterial vor und sind keine Folge der Korrosion.

Eine Auffälligkeit zeigt die Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verteilung in dem nicht-umgewandelten t-ZrO<sub>2</sub>-Bereich. Der Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt der analysierten Körner ist mit ca. 9-10 wt% deutlich höher als der Ausgangswert mit ~6 wt% (vgl. Abb. 3.3-11). Die Ursache für diese überhöhten Werte, ist auf eine Entmischung des Materials in zwei unterschiedlich stabilisierte ZrO<sub>2</sub>-Phasen, als Folge der Auslagerung bei 1600°C zurückzuführen.

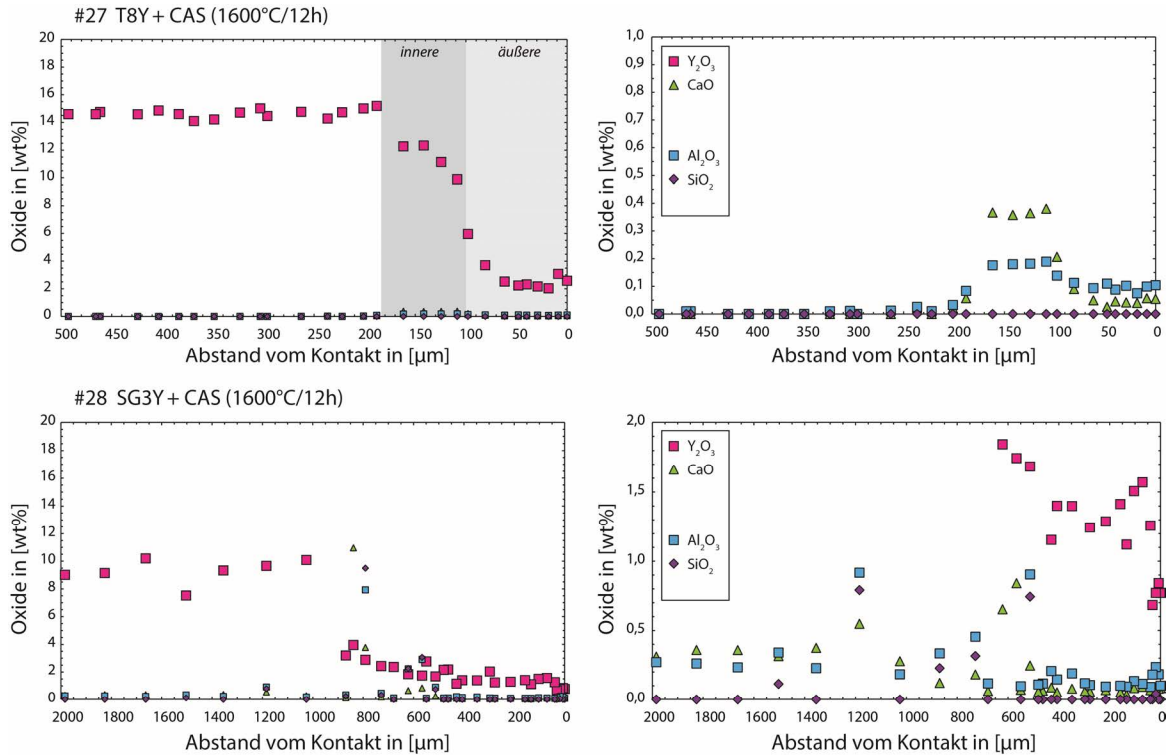


Abb. 6.4-8: EMPA-Profile gemessen in den ZrO<sub>2</sub> Körnern des korrodierten T8Y (oben) bzw. SG3Y Materials (unten) nach 12 h bei 1600°C in der CAS-Schmelze. Die Profile wurden senkrecht zum Material-Schmelz-Kontakt aufgenommen.

Wie die BSE-Aufnahme in Abb. 6.4-9 belegt, hat sich ein Gefüge mit binärer Kornverteilung gebildet. Die zugehörigen EDS-Elementverteilungsmappings zeigen, dass die groben Körner reicher an Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind als die kleineren Körner. Wie bereits in Kapitel 3.3 diskutiert, kommt es bei einer Auslagerung bei Temperaturen von >1000°C auch ohne Schmelzbeteiligung zu einer Aufteilung in eine t-Phase mit niedrigen Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalten und eine t''-Phase mit hohen Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalten, wie es auch bereits durch LIPKIN et al.<sup>[69]</sup> experimentell nachgewiesen wurde. Sicher trägt die Anwesenheit einer gesättigten Schmelze zur Beschleunigung dieses Prozesses bei.

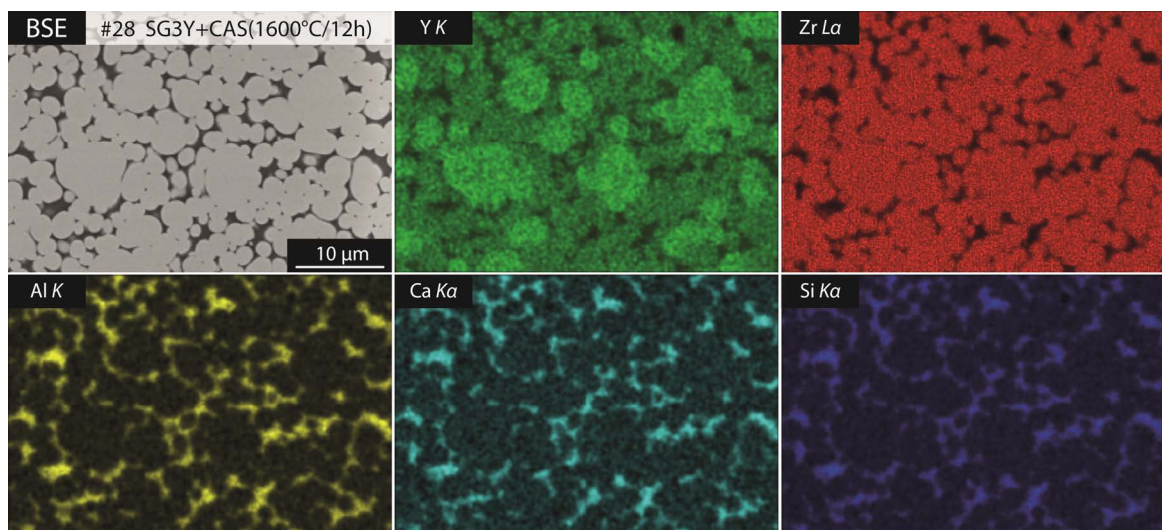


Abb. 6.4-9: EDS-Elementverteilungsmapping im korrodierten Bereich mit binärer Korngrößenverteilung der SG3Y + CAS (1600°C/12h) Probe.

Eine Phasenunterscheidung mittels  $\mu$ -XRD<sup>2</sup> war an dieser Stelle nicht möglich, da es sich bei RT bei beiden Phasen um tetragonale Strukturen handelt, welche mittels  $\mu$ -XRD<sup>2</sup> nicht unterschieden werden können (siehe Kapitel 3.3.4).

Da für die EMPA-Profilmessungen aufgrund des zu erwartenden Analysevolumens von mehreren  $\mu\text{m}^3$  nur größere Körner ausgewählt wurden, um eine Mischanalyse mit der infiltrierten Schmelze zu vermeiden, zeigt das  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Profil in Abb. 6.4-8 einen durchgehend hohen  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 9-10 wt%, welcher somit nicht repräsentativ für die gesamte Probe ist. Die detaillierten Gefügeaufnahmen in Abb. 6.4-7 #28 (rot umrandet) lassen den Schluss zu, dass es durch die binäre Phasenverteilung zu einer selektiven Materialkorrosion kommt. Bei dieser werden primär die kleineren Körner mit niedrigem  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Gehalt aufgelöst, während die großen, hochstabilisierten Körner übrig bleiben.

Um auch den Einfluss einer unterschiedlichen Korngröße im Ausgangsmaterial zu eliminieren, wurde für einen weiteren Vergleich die Korngröße des SG3Y-Material durch einen zusätzlichen Sinterschritt (siehe Kapitel 3.2.1) an die mittlere Korngröße des T8Y-Materials angepasst. Abb. 6.4-10 zeigt den Vergleich von T8Y und SG3Y Material mit angepasster Korngröße nach 2 h im Kontakt zur CAS-Schmelze.

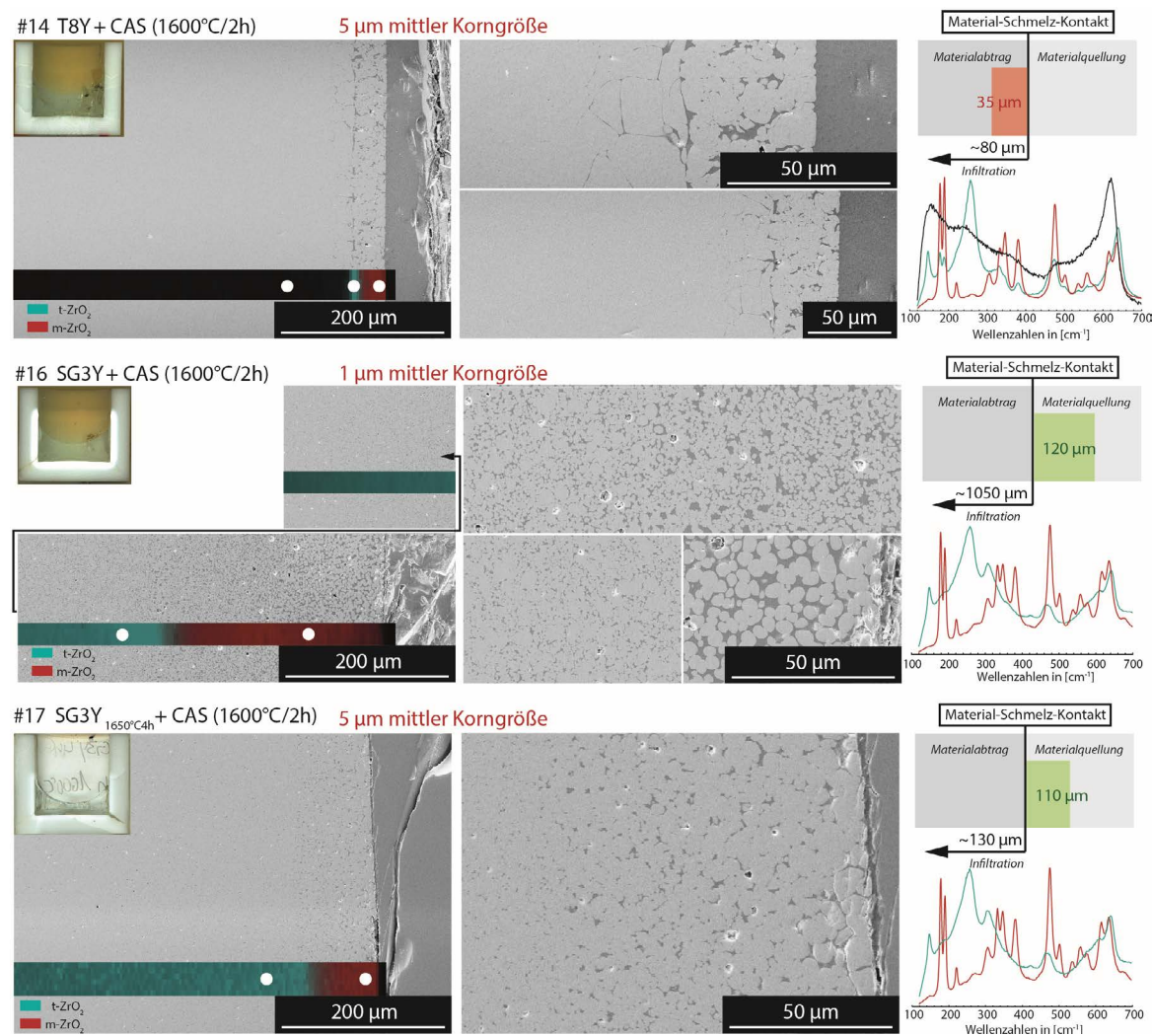


Abb. 6.4-10: Einfluss des  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Gehalts auf die Korrosion in der CAS-Schmelze: Identische Korngröße von T8Y und SG3Y.



Eine Vergrößerung des Ausgangsmaterials hat eine Steigerung der Korrosionsbeständigkeit zur Folge. Sowohl Infiltrationstiefe als auch Transformationstiefe werden deutlich verringert, was bereits anhand der Benetzungsversuche (siehe Kapitel 5.2.5.1) vermutet wurde. Inwiefern sich die Korngröße auf den Korrosionsprozess auswirkt, wird im Kapitel 6.4.3.5 „Einfluss Korngröße“ detaillierter diskutiert. Der Vergleich zeigt aber weiter, dass das T8Y-Material, auch bei vergleichbarer Korngröße, eine weniger als halb so große Transformationsfront aufweist (siehe Abb. 6.4-10 & Abb. 6.4-11) und, dass das Korngefüge nicht so stark durch die infiltrierende Schmelze gestört wird. Bei SG3Y-Material kommt es trotz Kornvergrößerung zu einem Aufschwimmen des Tiegelwandmaterials mit messbarer Materialquellung, welche sich in der gleichen Größenordnung wie beim feinkörnigeren Ausgangsmaterial bewegt.

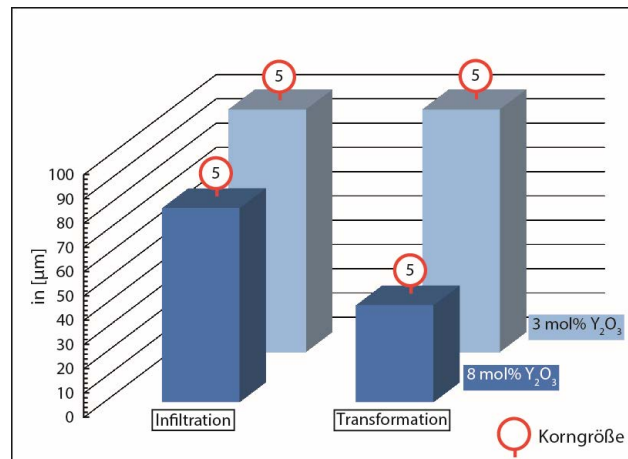


Abb. 6.4-11: Korrosion in Abhängigkeit vom Stabilisatorgehalt anhand  $Y_2O_3$ -stabilisierter Proben T8Y und  $SG3Y_{4h1650^\circ C}$  im Kontakt zur CAS-Schmelze bei vergleichbarer Korngröße in  $[\mu m]$  und Porosität.

Der Vergleich zwischen T8Y- und SG3Y-Material zeigt, dass der Stabilisatorgehalt einen großen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit der  $ZrO_2$ -Keramik hat. Bei hoher (voller)  $Y_2O_3$ -Stabilisierung (FSZ) ist der Korrosionsprozess ein anderer, als bei partieller Stabilisierung (PSZ/TZP). Beim FSZ-Material kommt es durch die Ausbildung der äußeren Schicht zu einer Bildung einer Barrierschicht, die den Abtransport des ausgelaugten bzw. aufgelösten  $Y_2O_3$  bzw.  $ZrO_2$  von der inneren Korrosionsfront in die freie Schmelze behindert, wie es in Kapitel 6.3.3 ausführlich beschrieben wurde. Dieser Schutzmechanismus fehlt bei Materialien, die mit  $\leq 6$  wt%  $Y_2O_3$ -stabilisiert sind. Es kommt dabei nicht zur Ausbildung einer vorgelagerten Korrosionsschicht, welche die  $Y_2O_3$ -Diffusion in die freie Schmelze behindert. Das  $Y_2O_3$  wird bei andauerndem Material-Schmelz-Kontakt direkt auf unter 2,5 wt% ausgelaugt, was einen Zerfall der tetragonalen Körner und eine Phasentransformation in die monokline Phase zur Folge hat. Dieser Prozess schreitet mit der Zeit immer weiter ins Materialinnere voran. Durch die ständig nachströmende Schmelze werden die Körner sukzessive voneinander separiert, was den Weg der Schmelze ins Material vereinfacht und die Phasentransformation beschleunigt. Die erhöhte Transformationstiefe kann durch Raman-Messungen nachgewiesen werden. Die leicht erhöhte Schmelzinfiltration in Kombination mit der verstärkten Phasentransformation führt zu einer nachweislichen Materialquellung beim SG3Y-Material, während es beim T8Y-Material lediglich zu einer geringfügigen Materialauflösung ( $\sim 35 \mu m$ ) kommt. Der Anteil des Materialabtrags der SG3Y-Probe kann hingegen nicht bestimmt werden, da er von der Quellung überlagert wird.

NAS

Die folgende Abb. 6.4-12 zeigt die T8Y-Probe (oben) und die SG3Y-Probe (unten) im Kontakt zur hochviskosen NAS-Schmelze. Zu beachten ist, dass eine Korngrößenanpassung hierbei zuvor nicht erfolgt ist.

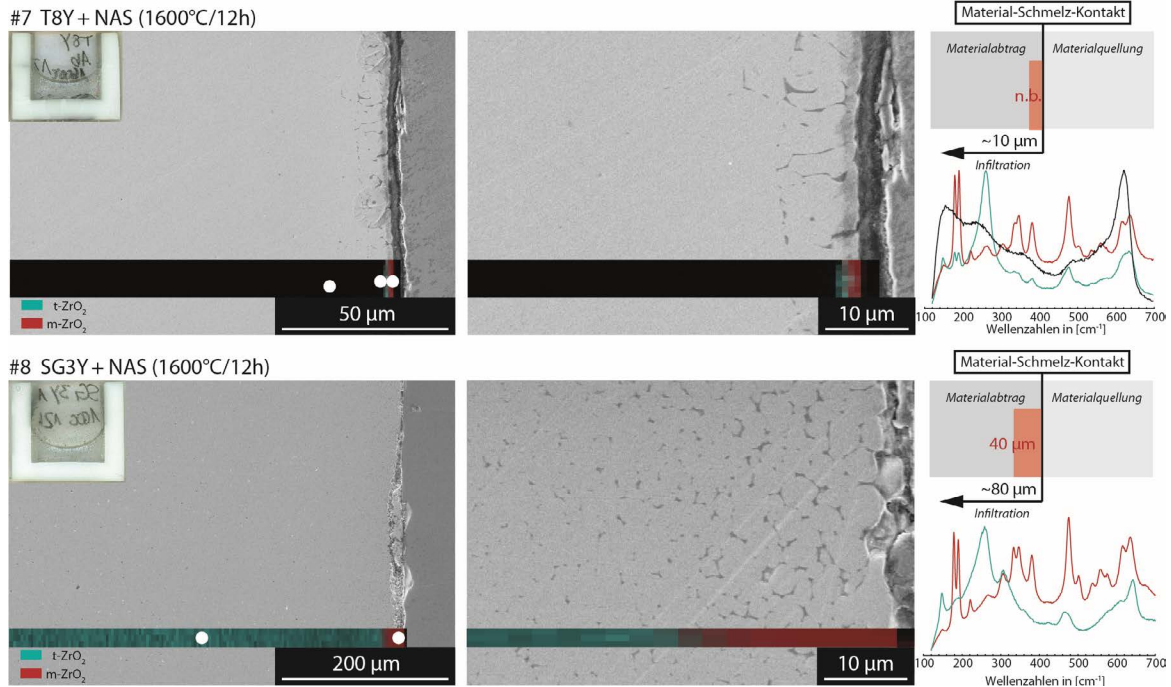


Abb. 6.4-12: Einfluss des  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Gehalts auf die Korrosion in der NAS-Schmelze: Unterschiede in der initialen Korngröße von T8Y und SG3Y.

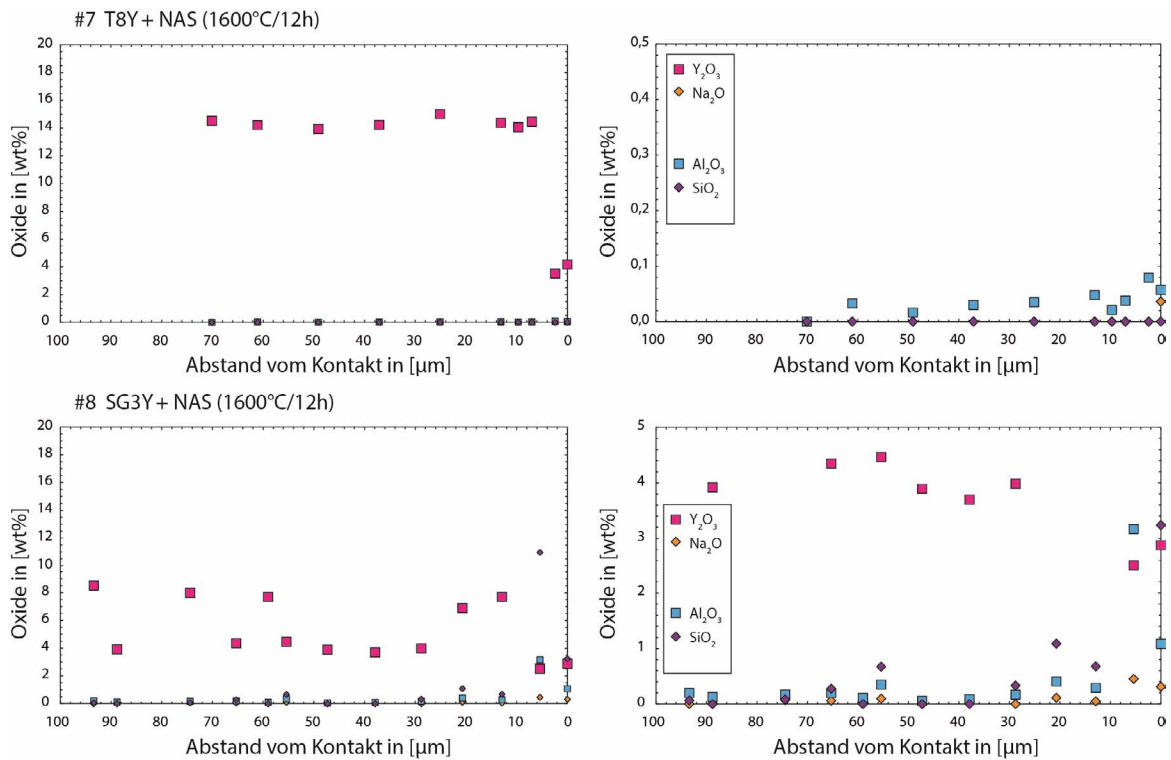


Abb. 6.4-13: EMPA-Profile, gemessen in den  $\text{ZrO}_2$ -Körnern des korrodierten T8Y- (oben) bzw. SG3Y-Materials (unten), nach 12 h bei 1600°C in der NAS-Schmelze. Profile senkrecht zum Material-Schmelz-Kontakt.

Beim Kontakt zur NAS-Schmelze, die aufgrund der hohen Viskosität und des schlechten Benetzungsverhaltens in beiden Fällen nur sehr geringe Korrosionserscheinungen zeigt, sind dennoch Unterschiede zwischen FSZ und PSZ/TZP festzustellen. Das  $Y_2O_3$  wird in beiden Proben aus dem  $ZrO_2$ -Material ausgelaugt und es erfolgt ein geringer Materialabtrag. Anzeichen für eine Materialquellung gibt es nicht, was auf die hohe Viskosität und die schlechte Benetzung zurückzuführen ist. Wie auch schon bei den Versuchen mit der CAS-Schmelze, zeigt das PSZ/TZP-Material einen deutlich stärkeren Transformationsbereich und eine tiefergreifendere Infiltration (Abb. 6.4-12).

Die EMPA-Profilmessungen (Abb. 6.4-13) zeigen keine Auffälligkeiten. Entsprechend der Phasenverteilung (siehe Raman-Phasenmapping) ist es im kontaktnahen, monoklin-umgewandelten Bereich zur Auslaugung des  $Y_2O_3$  unter einen kritischen Wert von ca. 2,5 wt% gekommen, weshalb bei RT die monokline Phase stabil ist. In den  $ZrO_2$ -Körnern konnten keine höhere Einlagerung von Schmelzkomponenten nachgewiesen werden (vgl. Abb. 7.4 13 rechts), was zum einen auf die strukturell stabile NAS-Schmelze und deren fest eingebauten Oxidkomponenten zurückzuführen und zum anderen durch die schlechte Löslichkeit der Schmelzkomponenten im  $ZrO_2$ -Gitter begründet ist. Das Fehlen von gut löslichen, reaktiven Komponenten (z.B. Erdalkalien CaO bzw. MgO) ist auch hauptverantwortlich für die schlechtere Benetzung und somit für die geringe Infiltrationswirkung und die generelle Reaktionsträgheit der NAS-Schmelze gegenüber der YSZ-Keramiken.

Auch in dieser Probe streut die  $Y_2O_3$ -Verteilung, entsprechend der heterogenen Stabilisatorverteilung im Ausgangsmaterial, im unkorrodierten SG3Y-Material von ~9 wt% bis ~4 wt%. Ein Gefüge mit ähnlich deutlicher binärer Kornverteilung, wie es im Kontakt zur CAS-Schmelze auftritt, konnte nicht beobachtet werden, was auf die schwächere Beteiligung der wenig reaktiven NAS-Schmelze und das entsprechend geringe Auflösungsvermögen von zurückzuführen ist.

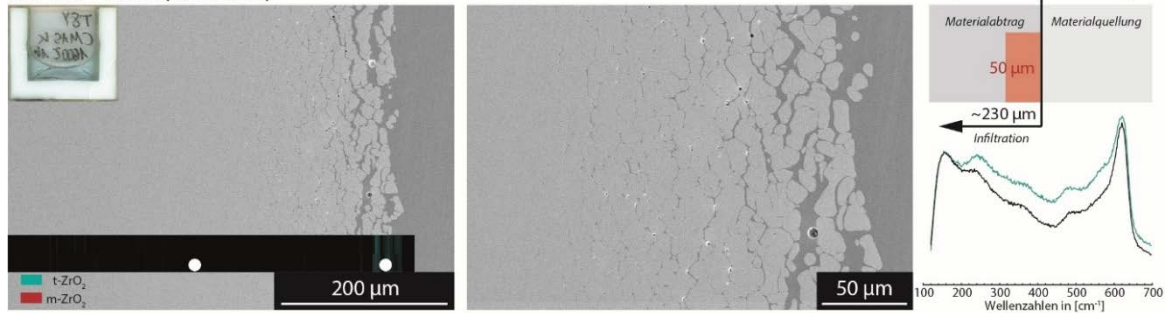
### CMAS/CMAS+

Die Korrosionsexperimente mit den beiden CMASs-Schmelzen nach 1 h bei 1600°C (Abb. 6.4-14 & Abb. 6.4-15) zeigen in allen Bereichen deutliche Unterschiede zwischen dem T8Y- und dem SG3Y-Material, sind aber materialbezogen in ihrem Erscheinungsbild sehr ähnlich. Die Intensität, mit der die Korrosionsphänomene auftreten, ist allerdings bei der CMAS+ Schmelze höher, was auf eine höhere Reaktivität bzw. niedrigere Viskosität zurückzuführen ist. Die zugehörigen EMPA-Profilmessungen sind in Abb. 6.4-16 & Abb. 6.4-17 dargestellt.

Die niedrigviskosen, gut benetzenden CMASs-Schmelzen dringen entlang der Korngrenzphasen in das hoch  $Y_2O_3$ -stabilisierte T8Y-Material ein. Es kommt zu einer ausgeprägten Kornseparation. Die m- $ZrO_2$ -Phase konnte in keiner der T8Y-Proben nachgewiesen werden. Auch t- $ZrO_2$  ist nur in leichten Ansätzen am äußersten Kontakt zu erahnen. Wie die Raman-Punktmessungen zeigen, sind die Unterschiede in den einzelnen Spektren nur sehr gering, so dass man noch nicht von einer rein tetragonalen Phase sprechen kann. Der  $Y_2O_3$ -Gehalt in den Körnern nimmt dabei stetig von ~14,5 wt% (unaffektierten Material im Tiegelwandinneren) bis

auf ca. 6-8 wt% (Körnern am äußersten Kontakt) ab.  $Y_2O_3$  Gehalte von <6 wt% wurden in keinem der untersuchten Körner gemessen. Im Gegenzug zum  $Y_2O_3$ -Verlust hat ein Einbau von bis zu 2,5 wt% des sehr gut löslichen CaO aus der Schmelze stattgefunden.

#39 T8Y + CMAS (1600°C/1h)



#40 SG3Y + CMAS (1600°C/1h)

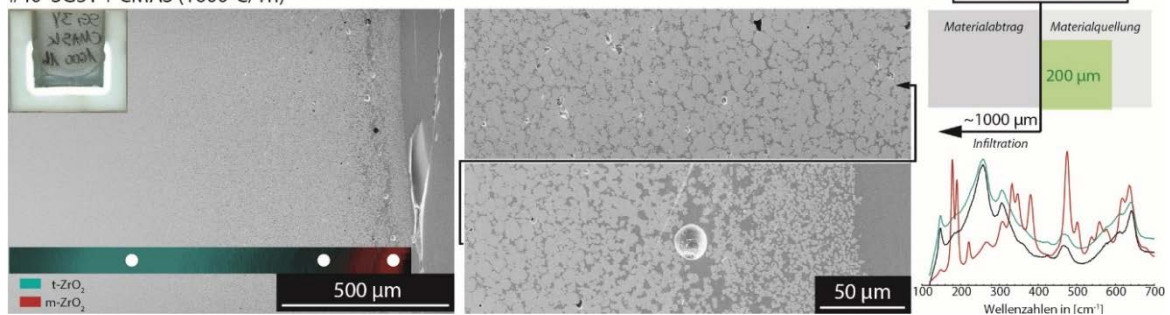
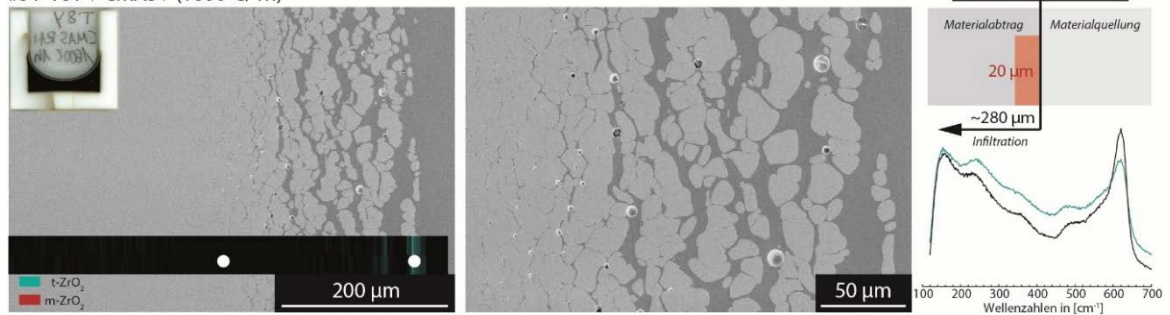


Abb. 6.4-14: Korrosion des T8Y- (oben) und SG3Y-Materials (unten) im Kontakt zur CMAS-Schmelze nach 1 h bei 1600°C.

#51 T8Y + CMAS+ (1600°C/1h)



#52 SG3Y + CMAS+ (1600°C/1h)

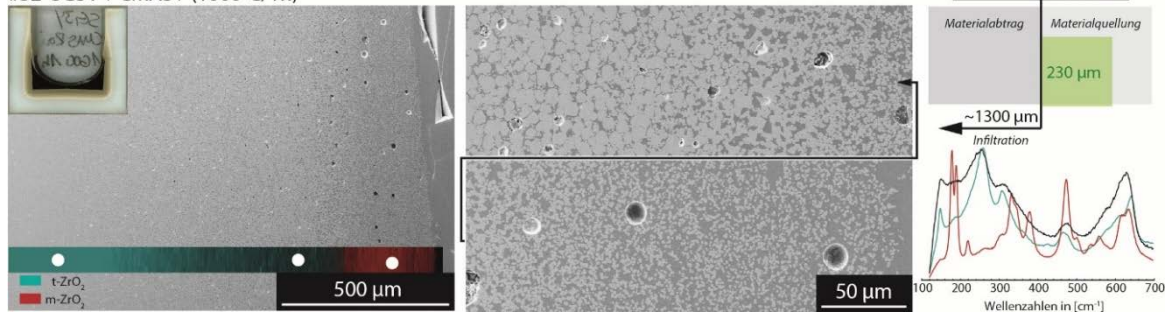


Abb. 6.4-15: Korrosion des T8Y- (oben) und SG3Y-Materials (unten) im Kontakt zur CMAS+ Schmelze nach 1 h bei 1600°C.

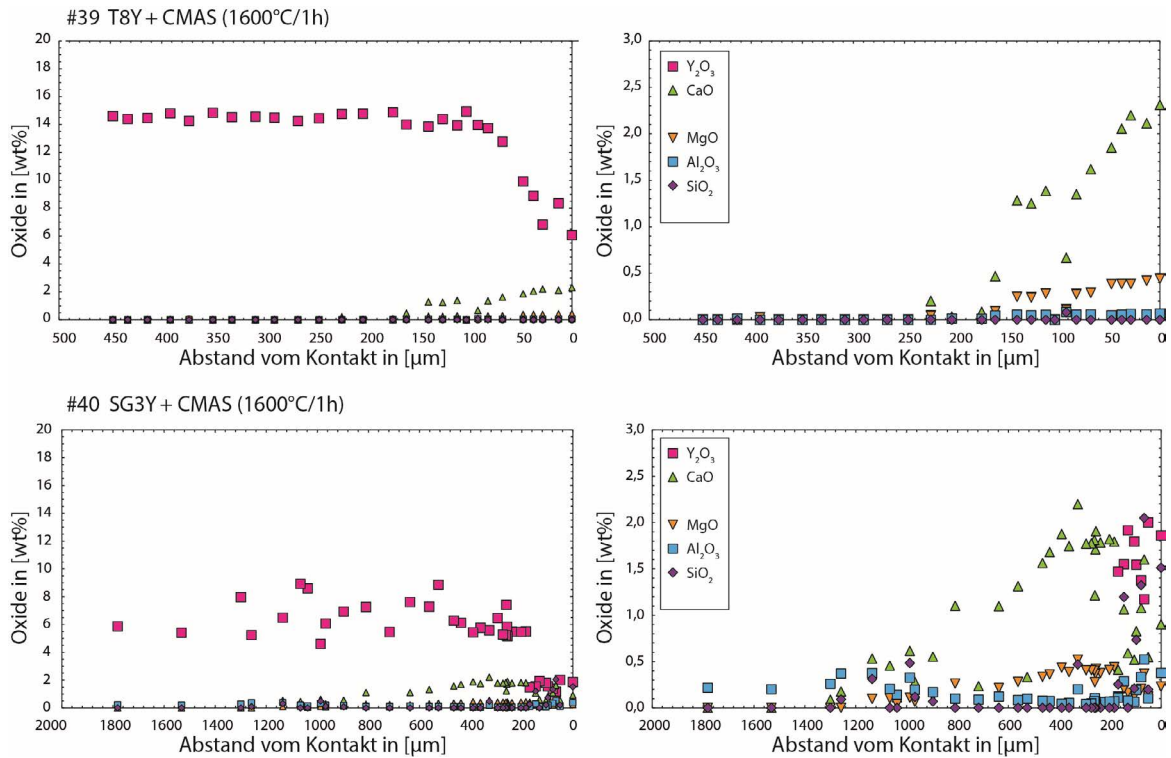


Abb. 6.4-16: EMPA-Profile gemessen in den  $ZrO_2$ -Körnern des korrodierten T8Y- (oben) und SG3Y-Materials (unten) nach der Korrosion in der CMAS-Schmelze für 1 h bei 1600°C. Profile senkrecht zum Material-Schmelz-Kontakt.

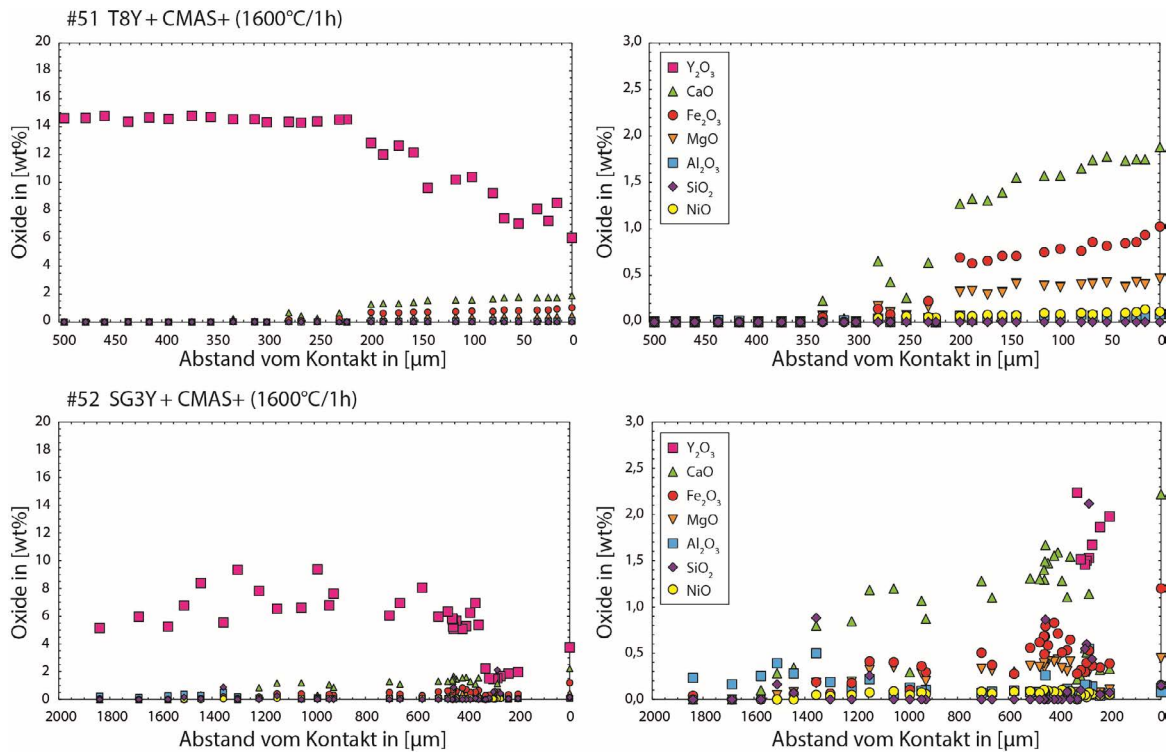


Abb. 6.4-17: EMPA-Profile gemessen in den  $ZrO_2$  Körnern des korrodierten T8Y- (oben) und SG3Y-Materials (unten) nach der Korrosion in der CMAS+ Schmelze für 1 h bei 1600°C. Profile senkrecht zum Material-Schmelz-Kontakt.

Des Weiteren konnten größere Anteile  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und auch  $\text{MgO}$  in den  $\text{ZrO}_2$ -Körnern nachgewiesen werden. Der Einbau von  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$  führt zu einer Fremdstabilisierung des  $\text{ZrO}_2$ -Gitters, welche die Transformation in die  $t\text{-ZrO}_2$ -Phase unterbindet und die kubische Struktur weiter stabil hält. Des Weiteren ist ein erhöhtes Kornwachstum der kubischen Körner feststellbar, wie es u.a. KRÄMER et al.<sup>[22]</sup> beobachtet und beschrieben haben. Im Vergleich zum Ausgangsmaterial sind die Körner im Bereich des aufgelösten Gefüges deutlich vergrößert, was auf einen flüssigphasengestützten Kornreifeprozess zurückzuführen ist.

Wie die Restwandstärkenmessungen ergaben, ist es im Kontakt zu den beiden CMAS-Schmelzen trotz der Aufschwemmung zu einem messbaren Materialabtrag gekommen. Die Ursache hierfür ist die Komplettauflösung des Materials, zu der es beim Überschreiten der Mischungslücke von der  $c\text{-ZrO}_2$  ( $\sim 6\text{-}8$  wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{-}2,5$  wt%  $\text{CaO}$ ,  $\pm\text{MgO}$ ) zur niedriger stabilisierten  $t\text{-ZrO}_2$  Phase kommt (vgl. Korrosionsmodell Kapitel 6.3.3). Durch die sehr gute Löslichkeit von  $\text{ZrO}_2$  ( $\sim 12$  wt% siehe Kapitel 6.2.3) in beiden CMAS-Schmelzen, in Kombination mit der niedrigen Viskosität der Schmelzen, kommt es nach der Auflösung des  $\text{ZrO}_2$  zu einem schnellen Abtransport und einer schnellen Verteilung in der freien Bulkschmelze (detaillierte Diskussion siehe Kapitel 6.4.3.8 „Einfluss Viskosität (Temperatur)“), was die direkte Wiederausfällung in der  $t\text{-ZrO}_2$ -Phase unterbindet. Eine Doppelschichtbildung, wie in der CAS-Schmelze, ist daher in den CMAS-Schmelzen bei  $1600^\circ\text{C}$  nicht zu beobachten. Somit ist die Korrosion des FSZ-Materials durch die CMAS-Schmelzen durch Korngrenzphasenauflösung und Bulkauflösung geprägt.

Wie die SEM-Bilder zeigen, sind sowohl in der CMAS- als auch der CMAS+-Probe die Körner am äußersten Kontakt stark abgerundet und stark verkleinert. Beides sind Hinweise auf einer Bulkauflösung. Die Kornseparation wird durch das sehr gute Benetzungsverhalten und die sehr geringe Viskosität, wie sie für die CMAS bzw. CMAS+ Schmelze nachgewiesen wurden (siehe Kapitel 4.6 & 5.2), hervorgerufen. Die Kombination aus niedriger Viskosität und sehr gutem Benetzungsverhalten sorgt für eine stark kriechende Schmelze (detaillierte Diskussion siehe Kapitel 6.4.3.7 „Einfluss Viskosität und (Benetzungsverhalten)“), die insbesondere entlang der Korngrenzen ins Material vordringt. Auch wenn die SEM-Aufnahmen des aufgeschwemmten Gefüges eher auf einen Quellprozess schließen lassen, scheint der Materialabtrag durch Auflösung zu überwiegen. Vergleicht man die beobachteten Korrosionserscheinungen des FSZ-Materials in den CMAS-Schmelzen mit denen in der CAS-Schmelze, so entsprechen diese rein äußerlich den Korrosionserscheinungen der inneren Korrosionsschicht (vgl. Korrosionsmodell Kapitel 6.3.3). Beim T8Y-Material kann die Schmelze aufgrund der geringeren Korngrenzphasenkonzentration und der großen Körner, die sich nicht so leicht verdrängen lassen, nicht so schnell ins Material eindringen. Die Infiltration beginnt zu stocken. Die Infiltration fällt im Vergleich zum SG3Y-Material aber noch relativ gering aus.

Beim SG3Y-Material ist der Korrosionsprozess deutlich weiter fortgeschritten. Es ist zu einer Infiltration von  $1200\text{-}1500$   $\mu\text{m}$  gekommen. Das Material ist aufgequollen, das Korngefüge zerstört und aufgeweicht, wie es zuvor bereits im Kontakt zur CAS- und auch zur NAS-Schmelze beobachtet wurde. Am äußersten Kontakt ist es zu einer vollständigen Zersetzung der  $t\text{-ZrO}_2$ -Körner gekommen. Diese zersetzten sich in Folge der Stabilisatorauslaugung in viele kleinere monokline Körner und liegen bei abgekühlter Probe als kleine, runde  $m\text{-ZrO}_2$  Körner vor. Eine

detaillierte Untersuchung des Kornersetzungprozesses folgt in Kapitel 6.4.3.5 „Einfluss Korngröße“ (Unterpunkt „Korrosion auf Korngrößenmaßstab“).

Bei der CMAS+-Probe ist die Korrosion (Infiltration/Transformation) stärker fortgeschritten als bei der CMAS-Probe, was auf Unterschiede in Viskosität/Benetzungsverhalten/Basizität/ $ZrO_2$ - und  $Y_2O_3$ -Aufnahmekapazität zurückzuführen ist (siehe Kapitel 6.4.3.7, Kapitel 6.4.3.8 und Kapitel 6.4.3.9 „Einfluss Viskosität/Basizität“). Der Grund für die tiefgreifendere Phasentransformation in den PSZ/TZP-Materialien ist im niedrigeren Stabilisatorgehalt und einer niedrigeren Ausgangskorngröße bzw. in der erhöhten Infiltration und der einhergehenden Materialquellung zu suchen. Über die Zerstörung des Kornverbundes und die Separation der einzelnen Körner schafft sich die strak kriechende, infiltrierende Schmelze Platz und kann auf diese Weise immer weiter ins Materialinnere vordringen. Es kommt zu einem material-einwärts-gerichteten stetigen Schmelzfluss. Dabei steht die eindringende Schmelze nie lange mit den gleichen Körnern in Kontakt. Es kann sich kein Gleichgewicht zwischen Schmelze und  $ZrO_2$ -Körnern ausbilden.

Für die dem Material-Schmelz-Kontakt nahen Körner bedeutet dies, dass die sie umgebende Schmelze ständig durch den materialeinwärts-gerichteten Schmelzfluss aus dem freien Schmelzreservoir gespeist wird und sich somit ständig erneuert. Dadurch wird am Kontakt keine  $Y_2O_3$ - und  $ZrO_2$ -Sättigung erreicht und die Körner werden immer weiter ausgelaugt und aufgelöst. In Folge dessen werden die Körner am äußersten Kontakt kontinuierlich bis auf ~2 wt% ausgelaugt, destabilisiert und aufgelöst. Die weiterfließende Schmelze nimmt dabei an jedem Korn, das sie passiert, weiteres  $Y_2O_3$  und  $ZrO_2$  auf, was die Reaktivität gegenüber den  $ZrO_2$  Körner mit fortschreitender Infiltrationstiefe verringert. Im Gegenzug gibt sie im  $ZrO_2$ -Gitter lösliche Komponenten CaO, MgO und ( $Fe_2O_3$ ) an die Körner ab. Diese Fremdstabilisierung ist sowohl in den EMPA-Profilmessungen, als auch indirekt in den Raman-Analysen, die im Anschluss an die m- $ZrO_2$  dominierten Kontakt-nahen Bereiche geringen Anteile einer kubischen Phase zeigen, zu erkennen (detaillierte Diskussion siehe Kapitel 6.4.3.7, Kapitel 6.4.3.8 und Kapitel 6.4.3.9 „Einfluss Viskosität/Basizität“).

Die EMPA-Profilmessungen im  $ZrO_2$ -Material (Abb. 6.4-16 & Abb. 6.4-17) zeigen bei der jeweiligen maximalen Infiltrationstiefe eine scheinbare Anreicherung an  $SiO_2$  und  $Al_2O_3$  in den  $ZrO_2$ -Körnern, was auf Mischanalysen zurückzuführen ist. Bedingt durch die sehr kleine Ausgangskorngröße des SG3Y-Materials (~1  $\mu m$ ) wird bei den EMP-Messungen immer auch die an den Korngrenzen befindliche, infiltrierte Schmelze mitgemessen, was den scheinbaren  $SiO_2$ -/ $Al_2O_3$ -Einbau erklärt.

## Zusammenfassung

Im Vergleich zum T8Y-Material (FSZ) ist das SG3Y-Material (PSZ/TZP) auch bei vergleichbarer Korngröße gegenüber der getesteten silikatischen Schmelzzusammensetzungen korrosionsanfälliger. Da beim SG3Y-Material mit 6 wt%  $Y_2O_3$  keine Mischungslücke überbrückt werden muss, findet neben der starken Infiltration ein konstanter Auslaugungs- Destabilisierungs- und Materialauflösungsprozess statt. Eine korrosionshemmende vorgelagerte Schicht,

wie sie im Kontakt zur CAS-Schmelze beim FSZ-Material gebildet wird, entsteht beim PSZ/TZP-Material nicht.

Die Versuche haben aber auch gezeigt, dass der Korngrößeneffekt einen großen Einfluss auf die Korrosion hat. Die Versuche mit unterschiedlichen Schmelzzusammensetzungen zeigen weiter, dass der Korrosionsprozess zudem sehr stark von den Schmelzeigenschaften Viskosität/Basizität abhängt. Sowohl die Korngrößeneffekte als auch die Einflüsse der Schmelzviskosität/-basizität werden gesondert in den nachfolgenden Kapiteln behandelt.

### 6.4.3.4 Einfluss Stabilisatorotyp

Auch der Stabilisatorotyp hat großen Einfluss auf den Korrosionsprozess bzw. die Korrosionsbeständigkeit von stabilisierten  $ZrO_2$ -Materialien gegenüber silikatischer Schmelzen. In diesem Kapitel wird das Korrosionsverhalten der typischerweise in der Industrie verwendeten MSZ-Keramik gegenüber der YSZ-Keramik verglichen. Leider waren keine ausreichend dichten CSZ-Materialien verfügbar, weshalb lediglich der Vergleich zwischen MSZ- und YSZ-Materialien realisiert werden konnte.

Die Versuche wurden ebenfalls als Tiegelversuche durchgeführt. Verglichen werden die mit ~4,2 wt% und 3,4 wt% MgO (~12 mol% und 10 mol%) stabilisierten Materialien IBU10Mg und SG10Mg sowie die bereits bekannten  $Y_2O_3$ -stabilisierten Materialien SG3Y (5,8 wt%) und T8Y (~14,5 wt%). Ein Vergleich mit MSZ- und YSZ-Materialien gleichen Stabilisatorgehalts ist leider nicht möglich. Auch die Porosität ist mit 2-3 % bei den MgO-stabilisierten Materialien höher. Die Ausgangskorngröße der MgO-stabilisierten Materialien ist mit ~1  $\mu m$  mit der SG3Y Keramik vergleichbar.

Am besten lässt sich der Einfluss des Stabilisatortyps anhand von Korrosionstests mit nominell MgO-/ $Y_2O_3$ -freien Schmelzen nachvollziehen, da somit in der Schmelze keine „Vorsättigung“ an den Stabilisator Oxiden vorliegt. Die niedrig viskose CAS- und die hoch viskose NAS-Schmelze erfüllen dieses Kriterium. Die Versuche für den folgenden Vergleich wurden alle bei 2 h Haltezeit und 1600°C durchgeführt. Ergänzend wurden auch Versuche mit der MgO-haltigen CMAS-/CMAS+-Schmelze durchgeführt, um den Effekt einer Vorsättigung auf das Korrosionsverhalten von MSZ-Keramiken zu untersuchen.

## CAS

Abb. 6.4-18 zeigt in der oberen Hälfte die beiden YSZ-Materialien im Kontakt zur CAS-Schmelze. Die Korrosionserscheinungen der beiden Materialien wurden bereits ausführlich im Kapitel 6.4.3.3 „Einfluss Stabilisatorgehalt“ diskutiert. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen. Im T8Y-Material ist es zu einem Materialabtrag gekommen. Die Schmelze ist ca. 80  $\mu m$  ins Material eingedrungen und hat dabei zu einer doppelten Korrosionsschichtbildung mit einer Transformation in die monokline bzw. tetragonale Phase geführt. Die m- $ZrO_2$ -dominierte Schicht ist ca. 40  $\mu m$  mächtig. Im SG3Y-Material ist es in Folge der erhöhten Infiltration (~1050  $\mu m$ ), der Korngrenzphasenauflösung und der Phasentransformation zu einer Materialquellung von ca. 120  $\mu m$  gekommen. Als Folge der intensiveren Material-



Schmelz-Interaktion hat sich eine ca. 200  $\mu\text{m}$  mächtige m-ZrO<sub>2</sub>-dominierte Schicht ausgebildet. Auch diese SG3Y-Probe zeigt nach dem Versuch eine Entmischung in zwei unterschiedlich große und unterschiedlich Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltige Korngruppen (siehe Kapitel 6.4.3.3). Dies erklärt die konstant erhöhten Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Werte (9 wt%) in den EMPA-Profilen (Abb. 6.4-19). In beiden YSZ-Tiegeln (siehe Schliffbilder Abb. 6.4-18 T8Y & SG3Y) ist die Schmelze während der Tests im Tiegel verblieben.

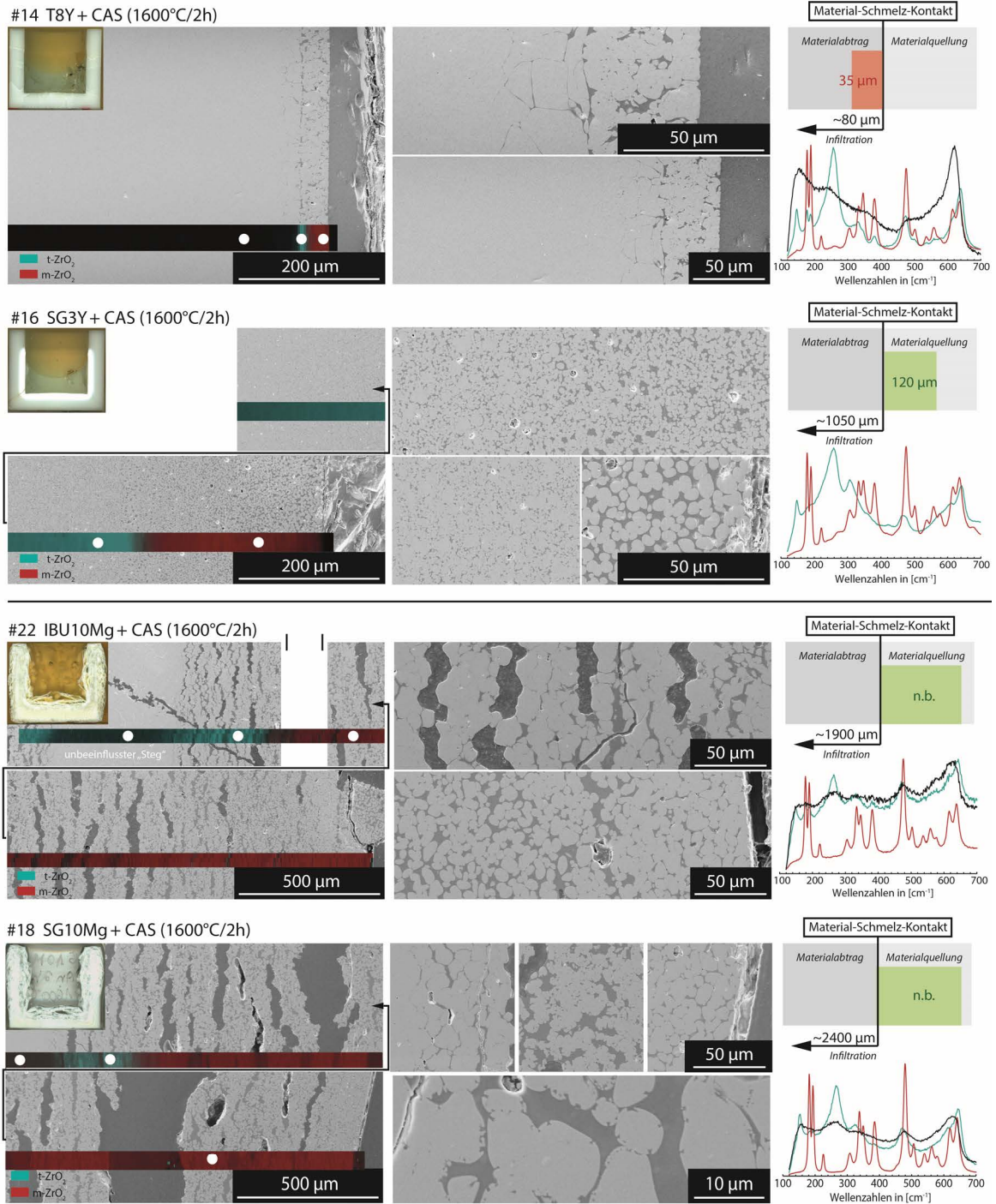


Abb. 6.4-18: Tiegeltests der Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisierten Materialien T8Y und SG3Y (obere Hälfte) und der MgO-stabilisierten Materialien IBU10Mg und SG10Mg (untere Hälfte) mit der CAS-Schmelze nach 2 h bei 1600°C.

Die untere Hälfte zeigt die beiden MgO-stabilisierten Materialien im Kontakt zur CAS-Schmelze. Bereits makroskopisch ist eine drastische Schädigung beider Materialien (siehe Schliffbilder) zu erkennen. Es ist bei der Reaktion mit der CAS-Schmelze zu einer starken Delaminierung des Materials gekommen. In beiden Proben hat die Schmelze das Material stark infiltriert, was auf das sehr gute Benetzungsverhalten der CAS-Schmelze auf den MSZ-Materialien zurückzuführen ist (siehe Kapitel 5.2.6). Das gute Benetzungsverhalten führt zu einem starken Kriechverhalten, das wiederum dazu führt, dass die Schmelze im Inneren der Tiegelwand, über diese hinweg, auf die Außenseite der Tiegelwand gekrochen ist. Die komplette Schmelze ist ins Material infiltriert, sodass im Tiegel selbst keine Restschmelze mehr vorhanden ist. Im Zentrum der Tiegelwand ist ein schmaler, unbeeinflusster Steg von ca. 450-500  $\mu\text{m}$  verblieben, der eine tetragonale bis kubische Phase aufweist (siehe Raman-Punktmessungen).

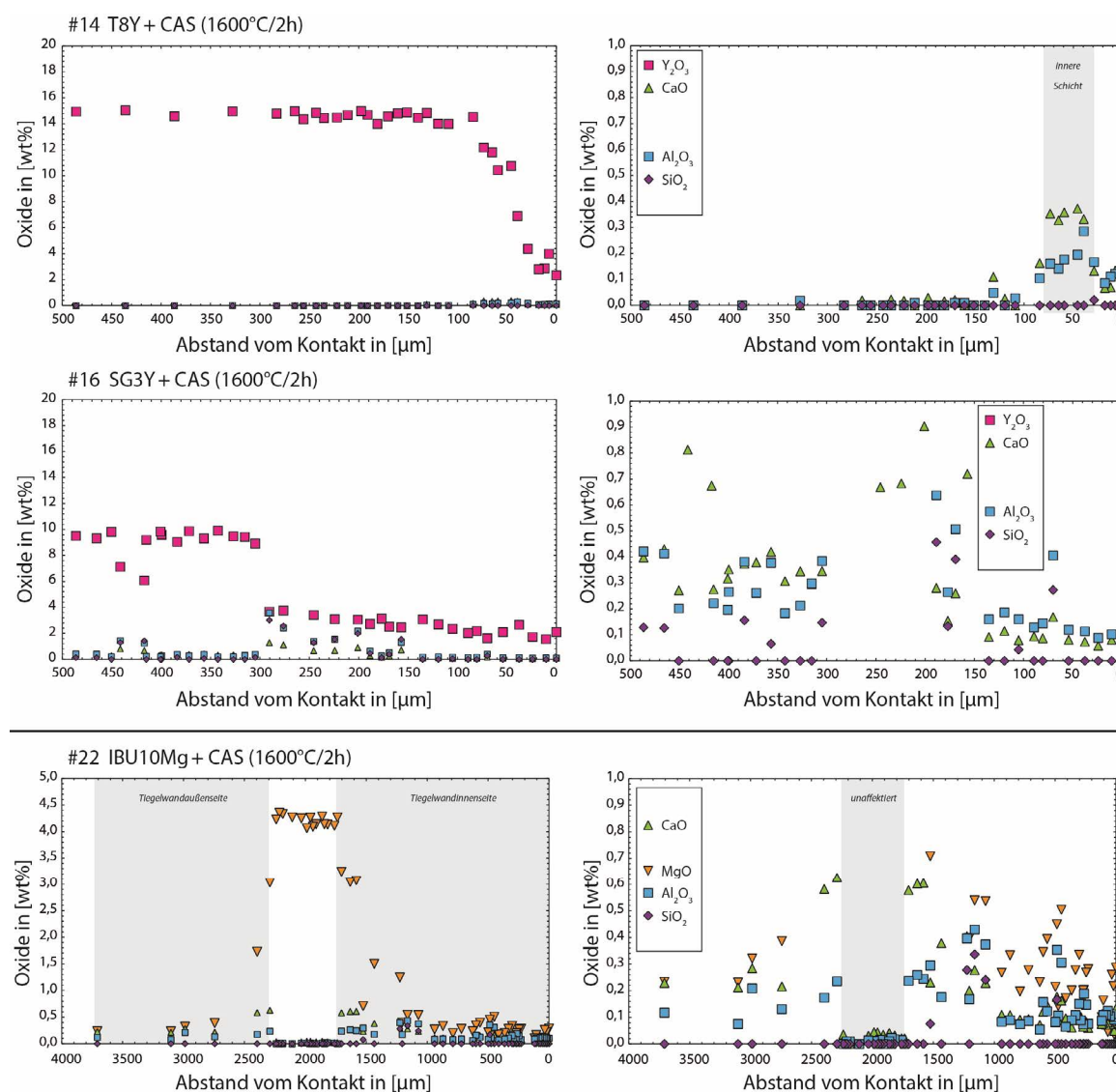


Abb. 6.4-19: EMPA-Profile gemessen in den  $\text{ZrO}_2$ -Körnern des korrodierten T8Y- (oben) bzw. SG3Y- (Mitte) und IBU10Mg- Materials (unten) nach der Korrosion in der CAS-Schmelze bei  $1600^\circ\text{C}$  für 2 h.

Durch den intensiven Kontakt mit der Schmelze ist es, vom ehemaligen Material-Schmelz-Kontakt aus gemessen, bis zu einer Tiefe von ca. 1500  $\mu\text{m}$  zu einer vollständigen Umwandlung

in die monokline Phase gekommen. Anhand der Raman-Punktmessungen ist zu erkennen, dass die Phasentransformation vollständig abgelaufen ist und keine Reste einer t-ZrO<sub>2</sub>-Phase vorhanden sind, was auf eine vollständige Auslaugung des MgO schließen lässt. Dies belegen auch die durchgeführten EMPA-Profilmessungen (Abb. 6.4-19 unten). In den monoklinen Bereichen ist das MgO größtenteils bis auf <0,5 wt% ausgelaugt worden. Im Gegenzug sind nur geringe Mengen an CaO aus der Schmelze in die ZrO<sub>2</sub>-Körner eingebaut worden. Die niedrigen Gehalte an den stabilisierenden Komponenten (MgO, CaO) führen bei Abkühlung unter ~1100°C zu einer vollständigen Transformation in die monokline Phase. Im weiteren Verlauf der Profilmessung steigt der MgO-Gehalt in den t-ZrO<sub>2</sub>-halteigen Bereichen (siehe Raman-Phasenmapping) bis zum unaffektierten Material auf 4-4,5 wt% an. Auch die CaO-Anteile steigen in diesem Bereich leicht auf 0,7 wt% an. Das unbeeinflusste Restmaterial zeigt dagegen keine CaO-Anreicherung, was den Schluss zulässt, dass es tatsächlich in diesem Bereich zu keiner Reaktion mit der Schmelze gekommen ist. Die stark benetzende, niedrigviskose Schmelze ist innerhalb der Tiegelwand, über den unbeeinflussten Bereich, auf die Außenseite der Tiegelwand gelangt. Dort sind die Auslaugungserscheinungen ebenso stark ausgeprägt, wie am ursprünglichen Kontakt zur Schmelze im Inneren des Tiegels. Das MgO wurde ebenfalls auf <0,5 wt% ausgelaugt. Dies zeigt, wie stark der im Volumenverhältnis zum Tiegelmaterial geringe Schmelzanteil mit dem MgO-Material reagiert bzw. das MgO auslaugt. Die Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass das MgO-Auslaugungspotential der CAS-Schmelze sehr viel höher ist, als es bei Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> der Fall ist. Belegt wird diese Vermutung durch EDX-Elementverteilungsmappings, die im Abschnitt „Korrosionsantrieb“ dargestellt werden. Eine detaillierte Diskussion zum Thema findet in Kapitel 6.4.3.7, 6.4.3.8 und 6.4.3.9 „Einfluss Viskosität/Basizität“ statt. Folglich ist die Korrosionsresistenz von Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisiertem ZrO<sub>2</sub> gegenüber CAS-Schmelzen deutlich höher, als die von MgO-stabilisiertem ZrO<sub>2</sub>.

Die Delaminierung des korrodierten Bereichs ist auf die Auflösung der Korngrenzphasen und den Volumensprung bei der Transformation in die monokline Phase zurückzuführen. Wie in Abb. 6.4-3 b) dargestellt kommt es in Folge des Volumensprungs zu starken Druckspannungen innerhalb der einzelnen Kornlagen. Der einzige Weg diese abzubauen ist eine Aufwölbung in Richtung des geringsten Widerstands. Auf diese Weise wird eine Schicht nach der nächsten abgehoben und die Probe delaminiert. Die tiefgreifende Delaminierung wird besonders begünstigt durch das sehr gute Benetzungsverhalten und die niedrige Viskosität der stark infiltrierenden CAS-Schmelze. In wie fern sich die deutlich höherviskose NAS-Schmelze auf den Korrosionsfortgang auswirkt, zeigt der folgende Vergleich von YSZ- und MSZ-Materialien.

## NAS

Die folgende Abb. 6.4-20 (obere Hälfte) zeigt das T8Y- und das SG3Y-Material im Kontakt zur NAS-Schmelze nach 2 h bei 1600°C. Im vorangegangenen Kapitel 6.4.3.3 Einfluss Stabilisatorgehalt wurden die Korrosionserscheinungen bereits anhand der 12 h Proben erläutert. Für die beiden 2 h-Proben (T8Y und SG3Y) gilt, dass es nur zu einer sehr geringen Korrosion gekommen ist. Sowohl die Raman-Phasenmappings, als auch die zugehörigen EMPA-Profilmes-

sungen (Abb. 6.4-21) belegen dies. So ist es lediglich am äußersten Kontakt zu einer geringfügigen Auslaugung des  $Y_2O_3$  und einer damit einhergehenden Phasentransformation in die monokline Phase gekommen.

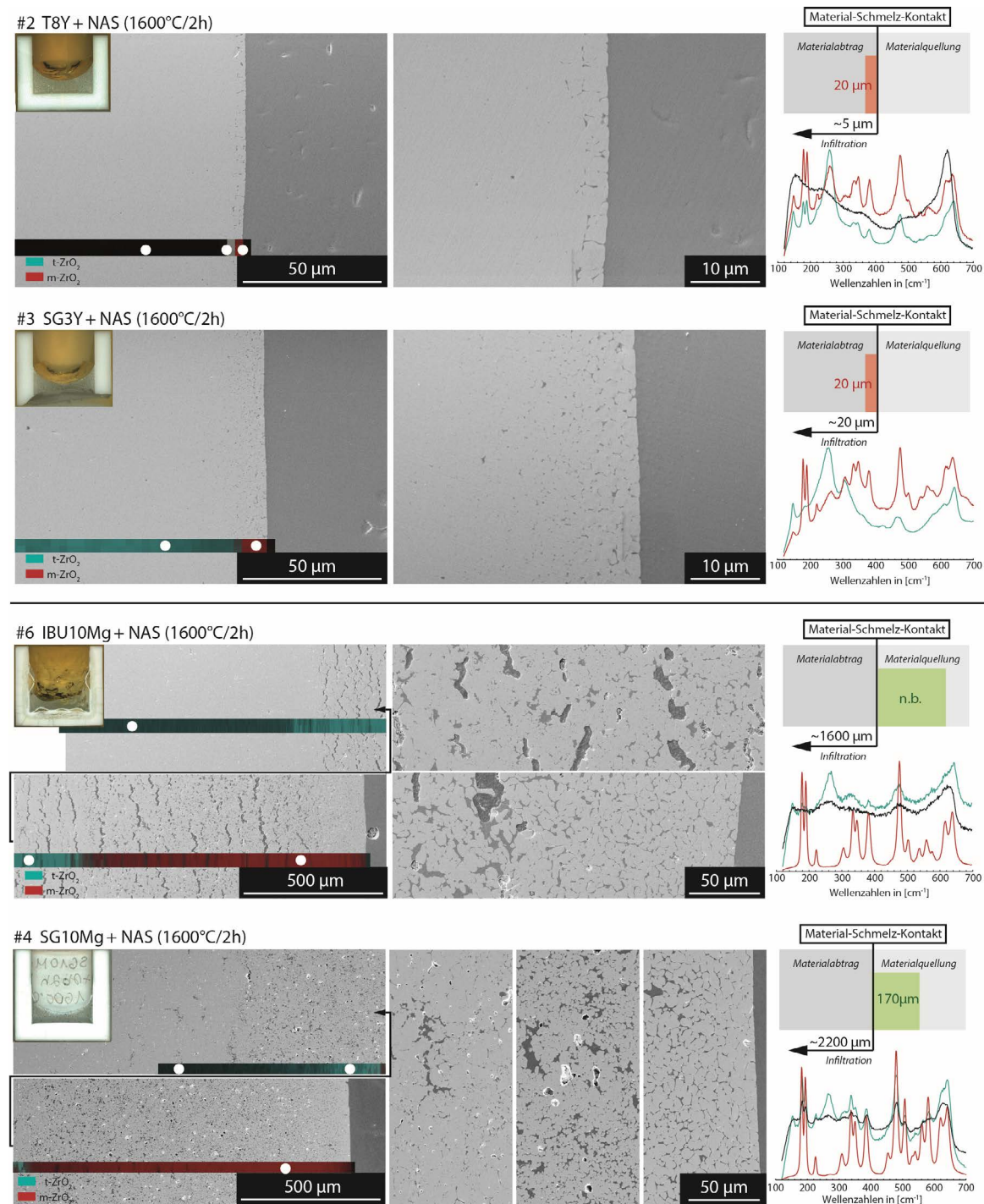


Abb. 6.4-20: Tiegeltests der  $Y_2O_3$ -Stabilisierten Materialien T8Y und SG3Y (obere Hälfte) und der MgO-Stabilisierten Materialien IBU10Mg und SG10Mg (untere Hälfte) mit der NAS-Schmelze nach 2 h bei 1600°C.

Die MgO-stabilisierten Materialien zeigen dagegen, auch im Kontakt zur sehr hoch viskosen NAS-Schmelze, sehr starke Korrosionserscheinungen. Abb. 6.4-20 (untere Hälfte) zeigt das IBU10Mg- und das SG10Mg-Material nach dem Korrosionsversuch in NAS-Schmelze bei

1600°C/2 h. Sowohl die Infiltration als auch die Phasentransformation ist bei den MSZ- deutlich weiter vorangeschritten als bei den YSZ-Materialien. Das entsprechende EMPA-Profil in Abb. 6.4-21 (unten) zeigt, dass es auch im Kontakt zur NAS-Schmelze zu einer starken Stabilisatorauslaugung gekommen ist.

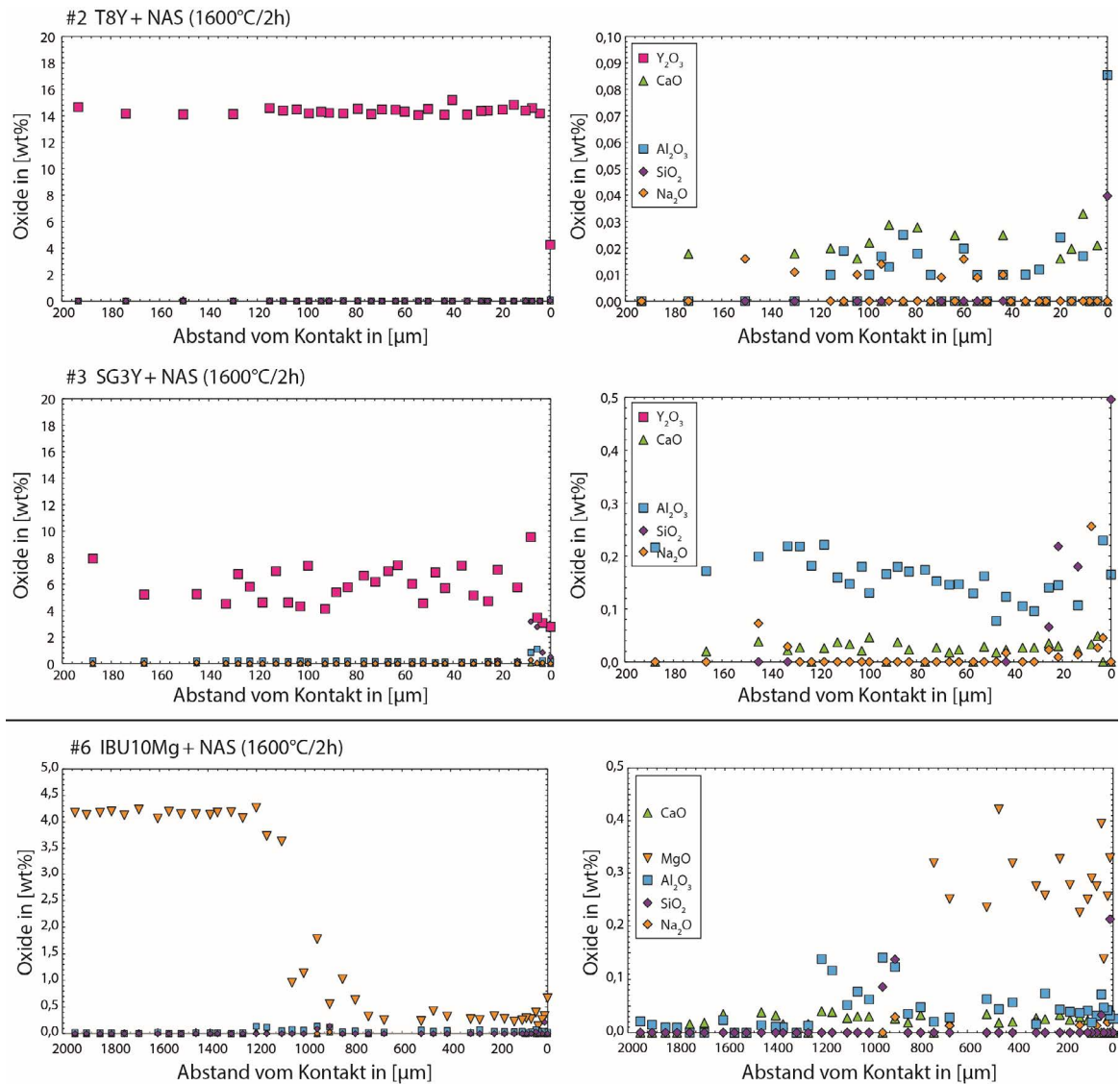


Abb. 6.4-21: EMPA-Profile gemessen in den ZrO<sub>2</sub> Körnern des korrodierten T8Y (oben) bzw. SG3Y (Mitte) und IBU10Mg Material (unten) nach der Korrosion in der NAS-Schmelze bei 1600°C für 2 h.

Auch eine starke Materialquellung ist erfolgt, welche durch die starke und tiefgreifende Infiltration begründet wird. Zwischen dem SG10Mg- und dem IBU10Mg-Material sind leichte Unterschiede zu erkennen. Die Infiltration und auch die Umwandlungstiefe sind beim SG10Mg-Material etwas tiefer als bei IBU10Mg. Da beide Materialien eine ähnliche Ausgangskorngröße aufweisen, muss die Ursache für diese Unterschiede in der Porosität liegen. Diese ist beim SG10Mg-Material mit ~3 % ca. doppelt so hoch wie bei IBU10Mg (~1,8 %). Der Einfluss der Porosität wird im Kapitel 6.4.3.6 „Einfluss der Porosität“ genauer diskutiert. Warum es beim SG10Mg- im Vergleich zum IBU10Mg-Material zu keiner offensichtlichen Delaminierung kommt ist unklar.

Auch im Kontakt zur NAS-Schmelze zeigt sich, dass das MgO sehr viel stärker auslaugt wird, als das  $Y_2O_3$  aus den YSZ-Keramiken. Die Auslaugung auf unter 1 wt% MgO schreitet ca. 850  $\mu\text{m}$  ins Materialinnere voran. Dies hat eine vollständige Destabilisierung und folglich eine Phasentransformation in die m- $ZrO_2$ -Phase zur Folge, welche durch die Raman-Messungen bestätigt wird.

### CMAS/CMAS+

Der nachfolgende Abschnitt zeigt den Vergleich des T8Y-, SG3Y-, IBU10Mg- und SG10Mg-Materials im Kontakt zu den beiden basischen CMASs-Schmelzen nach 0,5 h bei 1600°C.

Die Korrosionserscheinungen des T8Y- und des SG3Y-Materials wurden bereits ausführlich in Kapitel 6.4.3.3 „Einfluss Stabilisatorgehalt“ beschrieben und diskutiert. Die in den Abb. 6.4-22 (obere Hälfte) und Abb. 6.4-23 (obere Hälfte) gezeigten Korrosionserscheinungen nach 0,5 h in den CMAS-Schmelzen stimmen mit den zuvor beschriebenen überein. Die zugehörigen EMPA-Profilmessungen sind in Abb. 6.4-24 und Abb. 6.4-25 dargestellt. Die Änderungen in  $Y_2O_3$ -Gehalt decken sich mit den Raman-Messungen und der ermittelten Transformationstiefe. Auch die Infiltrationstiefe spiegelt sich in den EMPA-Profilmessungen wider. So zeigen die jeweiligen Proben immer eine, bis an die lichtmikroskopisch gemessene Infiltrationsgrenze heranreichende Anreicherung von CaO, MgO, ( $Fe_2O_3$ ) in den  $ZrO_2$ -Körnern. Die EMP-Analysen im monoklinen Bereich der SG3Y-Proben ist schwer Fehlerbehaftet, da es aufgrund der sehr geringen  $ZrO_2$ -Korngröße im umgewandelten Bereich (ca. 1-2  $\mu\text{m}$ ) zu Mischanalysen mit der umgebenden Schmelze kommt. So zeigen die Messungen u.a. erhöhte  $SiO_2$ -Gehalte, welche aufgrund der Mischanalyse zustande kommen.

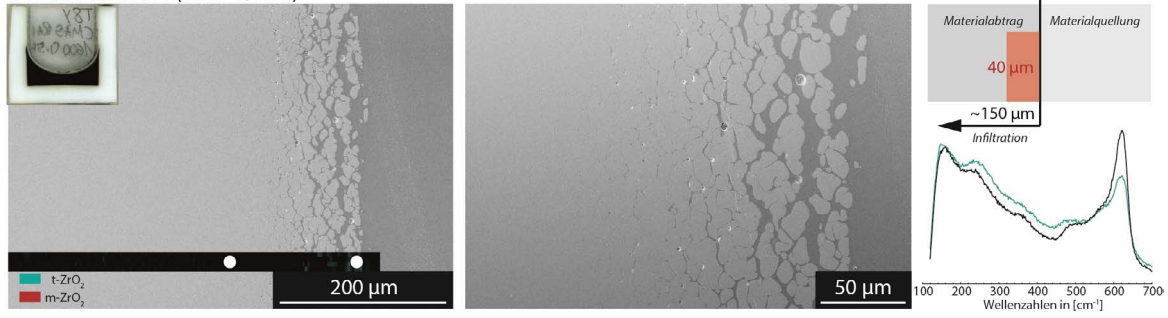
Die MgO-stabilisierten Materialien in Abb. 6.4-22 (untere Hälfte) und Abb. 6.4-23 (untere Hälfte) zeigen ähnliche Delaminierungserscheinungen wie im Kontakt zu den sauren CAS- und NAS-Schmelzen. Auch hier sind Unterschiede in den Korrosionserscheinungen zwischen dem IBU10Mg- und dem SG10Mg-Material zu erkennen. Beim IBU10Mg-Material ist eine offensichtliche Delaminierung zu erkennen, während das SG10Mg-Material diese nur ansatzweise zeigt. Die Ursache bleibt allerdings unklar. Im Vergleich zu den  $Y_2O_3$ -stabilisierten Materialien zeigt sich, dass aufgrund der sehr guten Benetzbarkeit der stark kriechenden CMASs-Schmelzen eine Infiltration innerhalb des Tiegelmaterials bis zum oberen Ende der Tiegelwand erfolgt ist. Dies führt über die gesamte Tiegelwandhöhe zu Materialquellungsprozessen. Aufgrund der fehlenden Referenzwandstärke ist eine Bestimmung der Materialabtrags/-quellrate in beiden Fällen nicht möglich.

Trotz des bereits vorhandenen MgO bzw. einer gewissen Vorsättigung der CMAS-Schmelzen, kommt es bei den Experimenten mit den MSZ-Materialien zu einer tieferegreifenden Umwandlung in die monokline Phase. Diese übertrifft die Transformationstiefe in den YSZ-Proben um ein Vielfaches, auch wenn die Differenz zwischen beiden Materialgruppen nicht mehr so drastisch ausfällt, wie im Kontakt zu den nominell MgO-freien Schmelzen CAS und NAS. Aus den Ergebnissen lässt sich ableiten, dass auch in den CMASs-Schmelzen die MgO-Löslichkeit höher ist als die  $Y_2O_3$ -Löslichkeit.

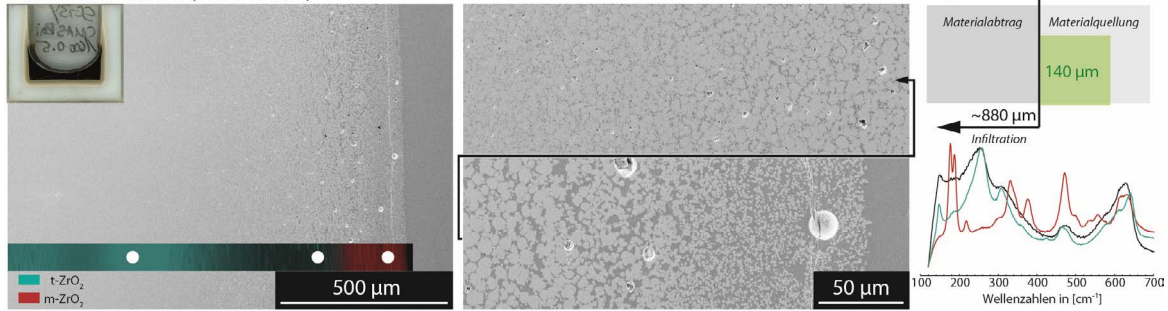


## 6 Korrosionsexperimente

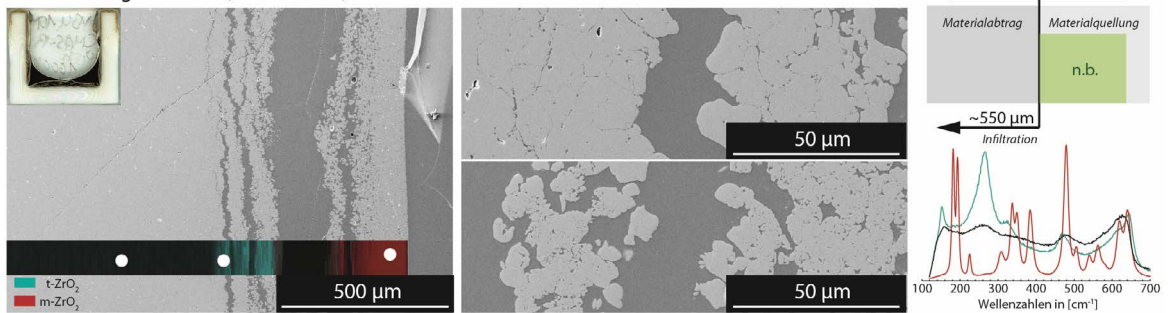
#44 T8Y + CMAS+ (1600°C/0.5h)



#45 SG3Y + CMAS+ (1600°C/0.5h)



#48 IBU10Mg + CMAS+ (1600°C/0.5h)



#46 SG10Mg + CMAS+ (1600°C/0.5h)

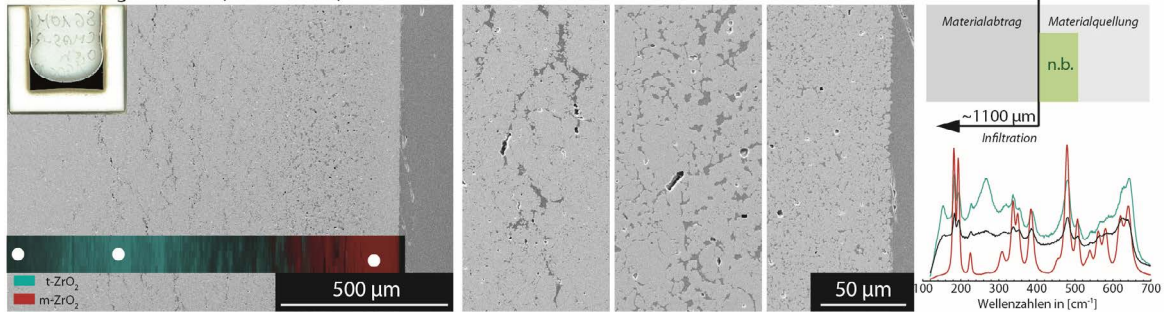


Abb. 6.4-23: Tiegeltest des T8Y-, SG3Y-, IBU10Mg- und SG10Mg-Materials im Kontakt zur CMAS+-Schmelze nach 0,5 h bei 1600°C.



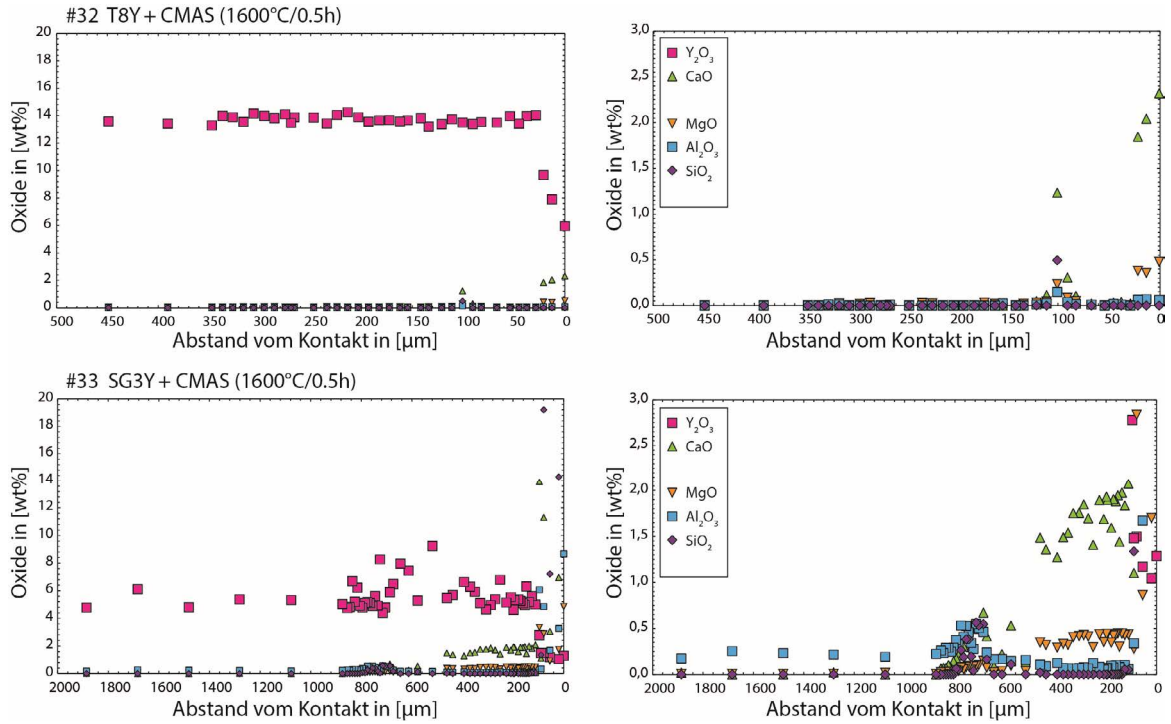


Abb. 6.4-24: EMPA-Profile gemessen im T8Y- (oben) bzw. SG3Y-Material (unten) nach der Korrosion in der CMAS-Schmelze bei 1600°C für 0,5 h.

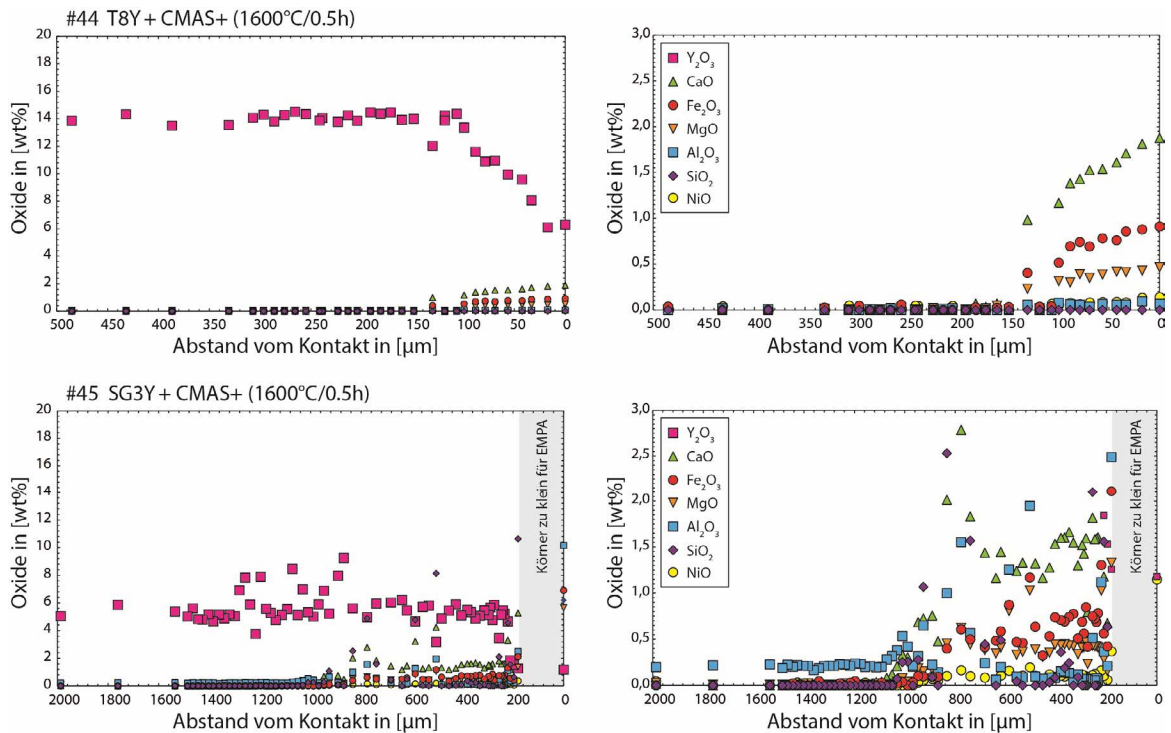


Abb. 6.4-25: EMPA-Profile gemessen im T8Y-(oben) bzw. SG3Y-Material (unten) nach der Korrosion in der CMAS+-Schmelze bei 1600°C für 0,5 h.

## Korrosionsantrieb

Der Antrieb, der für die starke MgO-Auslaugung verantwortlich gemacht wird, wird in der starken Affinität der silikatischen, sauren Schmelzen gegenüber MgO vermutet. ANEZIRIS et al.<sup>[37]</sup> haben gezeigt, dass es beim Kontakt zu einer silikatischer Schlacke zur Bildung von MgO-SiO<sub>2</sub>-Phasen kommt. AIBA et al.<sup>[35]</sup> haben den gleichen Effekt an CaO-stabilisiertem ZrO<sub>2</sub> festgestellt. Sie berichten in ihrer Arbeit, dass insbesondere die SiO<sub>2</sub>-Komponenten mit dem CaO aus dem CSZ reagiert und auf diese Weise eine Schmelze mit pseudowollastonitischer Zusammensetzung (CaSiO<sub>3</sub>) entsteht. Des Weiteren konnten die Autoren zeigen, dass auch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zur Destabilisierung beitragen. STRAKHOV & ZHUKOVSKAYA<sup>[40]</sup> haben in ihrer Arbeit 1979 bereits davon berichtet, dass die Löslichkeit von Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in silikatischen (sauren) Schmelzen nicht so hoch ist, wie die von MgO oder CaO, da das SiO<sub>2</sub> aus der Schmelze eine sehr große Affinität gegenüber MgO bzw. CaO zeigt, aber eine sehr geringe gegenüber Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aufweist. Dies liegt an der Tendenz des SiO<sub>2</sub> mit dem aufgenommenen MgO/CaO entsprechende stabile Silikatphasen (vgl. Gl. 6.4-1 & 6.4-2) zu bilden. Durch die Kristallisation entsprechender Phasen entsteht ein „Sink“ für das ausgelaugte MgO/CaO und die Stabilisatorauslaugung aus den ZrO<sub>2</sub>-Körnern kann sättigungsunabhängig voranschreiten.

Wie bereits aus der Untersuchung der korrodierten MSZ-Schieberplatte nach industriellem Einsatz (Kapitel 6.1) bekannt ist, kommt es zu unterschiedlichsten Phasenneubildungen, welche Reaktionsprodukt aus Schmelz- und MSZ-Komponenten darstellen. Auf diese Weise bildet sich aus dem SiO<sub>2</sub>-Anteil der Schmelze und dem MgO aus der MSZ-Keramik nach Gl. 6.4-1 Forsterit-ähnlichen Phasen (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>).



Bei entsprechend hohem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt kann es ebenfalls zu einer Neuphasenbildung zwischen dem MgO-Stabilisator und der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Komponente der Schmelze kommen. Ein häufiges Korrosionsprodukt von MgO-haltigen Feuerfestmaterialien im Hochtemperatureinsatz ist eine Spinell-ähnliche (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) Zusammensetzung (Gl. 6.4-2), wie sie ebenfalls anhand des verschlissenen Ausbruchmaterials in Kapitel 6.1 nachgewiesen werden konnte.



YSZ-Materialien sind hingegen deutlich reaktionsträger und somit unempfindlicher im Kontakt zu silikatischen Schmelzen. Wie die durchgeführten Experimente mit Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gesättigter Schmelze gezeigt haben, wird das Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nur bis zum Erreichen der Sättigung in die Schmelzphase aufgenommen (siehe Kapitel 6.4.3.2 „Einfluss Schmelzsättigung“). Eine Kristallisation von einer entsprechenden YS- oder YA-Phase (vgl. Gl. 6.4-3 & 6.4-4) konnte in keiner der untersuchten Proben beobachtet werden, auch wenn die zu erwartende Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>- bzw. Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-Phase nach Gl. 6.4-3 bzw. Gl. 6.4-4 bei den gegebenen Versuchsbedingungen ebenfalls thermodynamisch stabil ist.



Berechnet man die Gibbs-Energie der Reaktionen (Gl. 6.4-1 bis Gl. 6.4-4) bei 1600°C unter der Annahme  $\Delta H_f_{25^\circ\text{C}} \approx \text{const.}$  und  $S^\circ_{25^\circ\text{C}} \approx \text{const.}$ , ergibt sich für Gl. 6.4-1 ein  $\Delta G_{\text{Reak}} < 0$  ( $\approx -59$  kJ/mol), für Gl. 6.4-2 ein  $\Delta G_{\text{Reak}} < 0$  ( $\approx -39$  kJ/mol), für Gl. 6.4-3 ein  $\Delta G_{\text{Reak}} < 0$  ( $-1018$  kJ/mol) und für Gl. 6.4-4 ein  $\Delta G_{\text{Reak}} < 0$  ( $-1203$  kJ/mol). Die Daten zur Berechnung der Gibbs-Energie beruhen auf den Daten aus ROBIE & HEMINGWAY<sup>[320]</sup>, CUBID et al.<sup>[321]</sup>, FABRICHNAYA et al.<sup>[322, 323]</sup> und BARIN<sup>[324]</sup>.

Zusätzlich durchgeführte EDS-Elementverteilungsmappings der korrodierten MSZ-Proben belegen die Neuphasenbildung im intergranularen schmelzgefüllten Porenraum. Abb. 6.4-26 zeigt ein EDS-Mapping im korrodierten Bereich der IBU10Mg+CAS(1600°C/2h)-Probe.

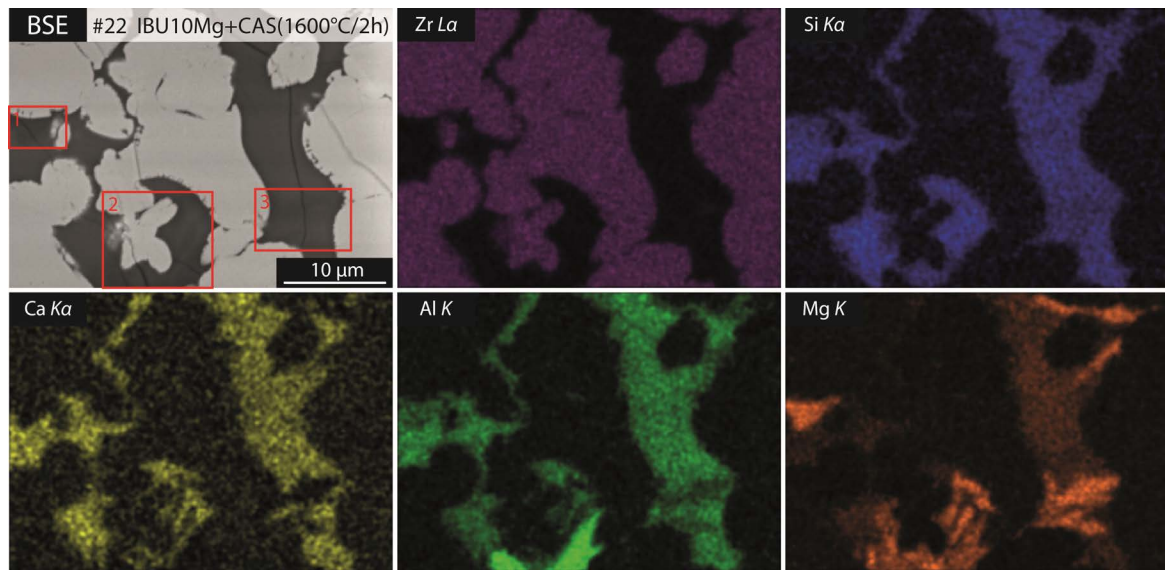


Abb. 6.4-26: EDS-Elementverteilungsmapping im korrodierten Bereich der IBU10Mg+CAS(1600°C/2h)-Probe. Die roten Felder (1-3) markieren Schmelzeinschlüsse, aus denen eine sekundäre Phase auskristallisiert ist.

Die Felder 1-3 zeigen eine deutliche Anreicherung an Mg. Zusätzlich sind nur noch Si und O vorhanden, was auf eine reine MS-Phase schließen lässt. Zusätzlich zur MS-Phase gibt es auch Bereiche (rotes Feld 2) in denen eine Al-reiche Phase zu sehen ist, die außer geringere Mengen an Mg und O keine weiteren Elemente aufweist. Die EDS-Analysen deuten auf eine klassische Forsterit- bzw. Spinell-Zusammensetzung hin, wie sie typischerweise als Produkt der Korrosion von MSZ-Materialien im Kontakt zu alumosilikatischen Schlacken auftreten (siehe Kapitel 6.1). Die gezeigten  $\mu\text{-XRD}^2$ -Messungen in Abb. 6.4-2 zeigen leichte Anzeichen einer Forsterit-Phase. Eine eindeutige strukturelle Phasenidentifikation konnte jedoch bei keiner der Phasen durchgeführt werden, da die Anteile vermutlich unterhalb der Nachweisgrenze der  $\mu\text{-XRD}^2$ -Methode liegen. Die AM- und MS-Phase liegen dabei, wie in Feld 2 zu sehen, miteinander verwachsen vor, wie es bereits aus den Untersuchungen der korrodierten MSZ-Schieberplatte von der Forsterit-Phase und der Spinell-Phase bekannt ist.

EMPA-Messungen der korrodierten  $\text{ZrO}_2$ -Körner und der benachbarten intergranularen Schmelzeinlagerungen bestätigen die vollständige MgO-Auslaugung und eine sehr starke Anreicherung in der Schmelzphase (Abb. 6.4-27 links). Das MgO reichert sich bis zu 20 wt% in der nominell MgO-freien CAS-Schmelze an. In den rot-markierten Messpunkten, die eine der kristallinen Sekundärphasen abdecken, steigt der MgO-Gehalt teilweise bis auf 50 wt%. Diese

Messpunkte stellen aufgrund der sehr kleinen Kristalle immer eine Mischanalyse aus Rest-Schmelzphase,  $ZrO_2$ -Körnern und evtl. vorhandener weiterer Sekundärphasen dar, weshalb bei den Punktanalysen nicht die ideale Spinell- bzw. Forsterit-Zusammensetzung gemessen wird.

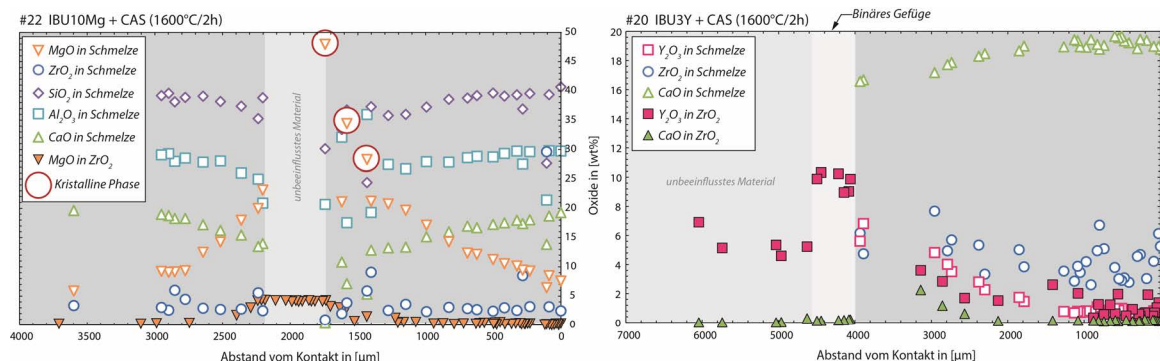


Abb. 6.4-27: EMPA-Profilmessungen der IBU10Mg+CAS(1600°C/2h)-Probe (links) (vgl. Abb. 6.4-19) und der IBU3Y+CAS(1600°C/2h)-Probe (rechts) mit Messwerten aus den intergranularen, infiltrierten Schmelze (leere Symbole) und den  $ZrO_2$ -Körnern (volle Symbole) der korrodierten und unkorrodierten Keramiken.

Die IBU3Y+CAS(1600°C/2h)-Probe (Abb. 6.4-27 rechts) zeigt erwartungsgemäß eine deutlich niedrigere  $Y_2O_3$ -Auslaugung aus der Keramik bzw.  $Y_2O_3$ -Anreicherung in der Schmelze. Das  $Y_2O_3$  wird dabei lediglich bis zum Sättigungswert von ~6 wt% am direkten Material-Schmelzkontakt in die CAS-Schmelze aufgenommen. Die Bildung einer kristallinen Silikatphase konnte nicht beobachtet werden. Ein EDS-Elementverteilungsmapping der korrodierten Keramik zeigt keine Anreicherungen von bestimmten Elementen als Folge einer Rekristallisation aus der Schmelze (Abb. 6.4-28). Das ausgelaugte  $Y_2O_3$  verteilt sich homogen in der angrenzenden CAS-Schmelze. Somit stoppt der Destabilisierungsprozess, sobald der Sättigungswert der Schmelze erreicht ist, da kein Sink in Form einer sich bildenden YS- oder YA-Phase entsteht.

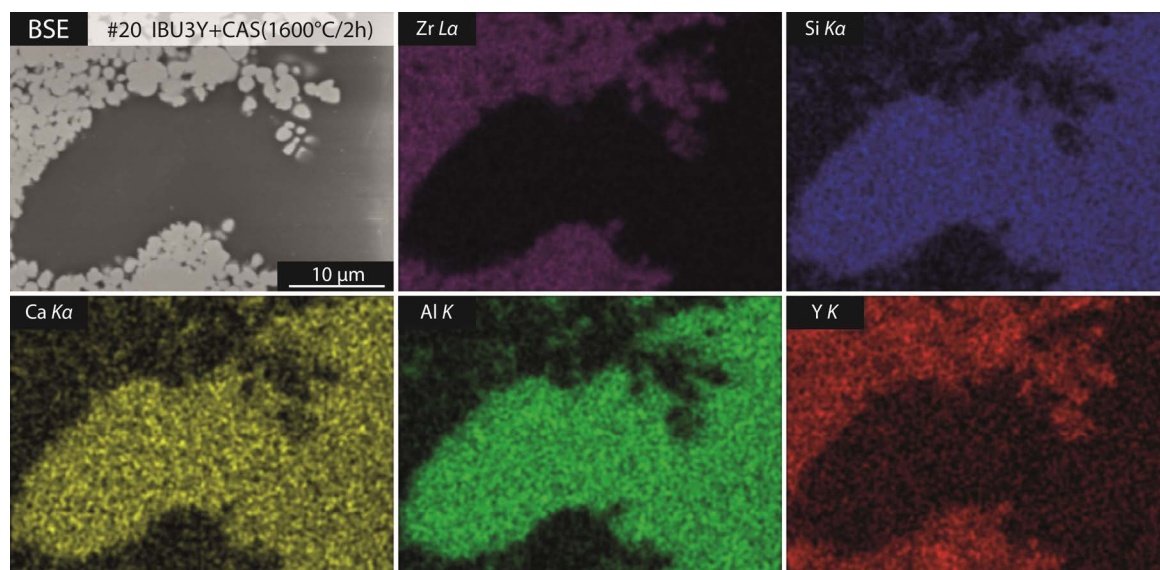


Abb. 6.4-28: : EDS-Elementverteilungsmapping im korrodierten Bereich der IBU3Y+CAS(1600°C/2h)-Probe.

Auch anhand der stark korrodierten IBU10Mg+NAS(1600°C/2h)-Probe wurden EDS-Elementverteilungsmappings aufgenommen (Abb. 6.4-29). Wie das Mg-Mapping zeigt, hat auch

die Korrosion in der NAS-Schmelze zu einer beinahe vollständigen MgO-Auslaugung aus den  $ZrO_2$  Körnern und einer starken Anreicherung in der Schmelzphase geführt. Damit stimmen die EDS-Analysen mit den EMP-Analysen (Abb. 6.4-21) überein. Auch in dieser Probe ist es nachweislich zu einer lokalen Elementanreicherung in den interstitiellen Schmelzeinlagerungen gekommen, wie die Elementverteilungsmuster zeigen. Einige Bereiche sind stark an Na und Al angereichert, und besitzen dabei auch größere Anteile an Si, während sich die übrige interstitielle Phase fast ausschließlich aus Mg und Si zusammensetzt und kaum Al aufweist.

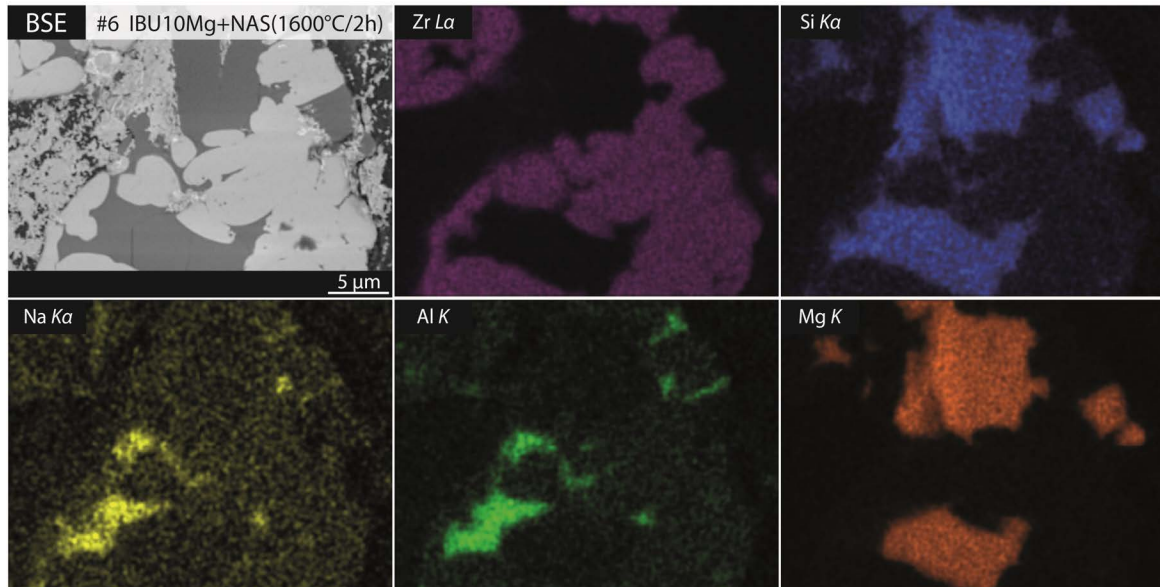


Abb. 6.4-29: : EDS-Elementverteilungsmapping im korrodierten Bereich der IBU10Mg+NAS(1600°C/2h)-Probe.

Es konnte nicht genauer geklärt werden, um welche Phasen es sich handelt, da die Konzentrationen beider Phasen unterhalb der Nachweisgrenze der  $\mu$ -XRD<sup>2</sup>-Methode liegen bzw. es sich evtl. um röntgenamorphe Phasen handelt. Es ist jedoch davon auszugehen, dass es sich bei der MS-Phase wiederum um eine kristalline Phase mit Forsterit-ähnlicher Zusammensetzung handelt. Durch diesen Prozess entsteht wiederum ein MgO-Sink und immer mehr MgO wird in die Schmelze ausgelaugt, die ihrerseits durch die Bildung der MS-Phase immer weiter an  $SiO_2$  verarmt. Der Prozess stoppt, wenn kein MgO mehr aus dem  $ZrO_2$  ausgelaugt bzw. kein  $SiO_2$  aus der Schmelze mehr für die MS-Phasenbildung zur Verfügung steht. Die MgO-Gehalte von <0,5 wt% der ausgelaugten  $ZrO_2$ -Körner (siehe Abb. 6.4-21) belegen, dass der Auslaugungsprozess vollständig abgelaufen ist und die  $Mg_2SiO_4$ -Ausfällung aufgrund des mangelnden MgO-Nachschubs stoppt.

Die Restschmelze ist zu diesem Zeitpunkt stark an  $SiO_2$ -untersättigt und ist damit deutlich niedriger viskos als die Ausgangsschmelze. Wie sich dies auf die Korrosion der  $ZrO_2$ -Körner auswirkt, konnte nicht untersucht werden. Durch den  $SiO_2$ -Verlust kommt in der Restschmelze zu einer indirekten Anreicherung der Elemente Na und Al, wie das EDS-Elementmapping aus Abb. 6.4-29 zeigt. Da die Probe nach dem Versuch innerhalb weniger Sekunden auf unter 1000°C abgeschreckt wurde, ist eine weitere Phasenbildung unterhalb 1600°C kinetisch sehr stark gehemmt. Dennoch ist es möglich, dass aus den stark  $SiO_2$ -untersättigten Restschmelzreservoirs eine NAS-Phase mit Nephelin-ähnlicher Zusammensetzung ausfällt, welche thermodynamisch erst unter 1550°C stabil wird. Nachgewiesen werden konnte diese

jedoch nicht. Somit ist davon auszugehen, dass sich während des Versuchs bei 1600°C eine MS-Phase mit Fortserit-ähnlicher Zusammensetzung bildet und sich  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der an  $\text{SiO}_2$ -verarmten Schmelze anreichern, die dann beim Abkühlvorgang erstarrt bzw. evtl. als amorphe oder kristalline NAS-Phase Nephelin-ähnlicher Zusammensetzung auskristallisiert.

### Zusammenfassung

Abschließend lassen sich die Ergebnisse zu den Experimenten mit den unterschiedlichen Stabilisatorotypen in Kontakt zu silikatischen Schmelzen wie folgt zusammenfassen: MSZ-Keramiken korrodieren im Kontakt zu silikatischen Schmelzen und Schlacken sehr viel schneller als YSZ. Auch basischere Schmelzen zeigen eine höhere Aggressivität gegenüber MSZ.

Aufgrund der sehr starken Tendenz des  $\text{SiO}_2$  bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit dem MgO-Anteil aus den MSZ-Materialien hochtemperaturstabiles  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  bzw.  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  zu bilden, wird das MgO permanent aus dem Material ausgelaugt und das  $\text{ZrO}_2$  immer weiter destabilisiert. Da sich die  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ - bzw. die  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -Phase bei 1600°C bildet und stabil vorliegt, wird dieser Prozess stetig fortgeführt, bis eine der beteiligten Komponenten nicht mehr in ausreichender Menge vorhanden ist. Auch die  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -Phase wäre bei 1600°C stabil, konnte aber in keiner Probe nachgewiesen werden. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass das  $\text{Y}_2\text{O}_3$  strukturell sehr gut in die Schmelzphasen eingebunden wird, sodass die  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -haltige Glasphase stabiler ist bzw. energetisch günstiger, als die Neubildung einer YS-Phase. Dies kann auf eine gute Einbindung des  $\text{Y}_2\text{O}_3$  im Glasnetzwerk hindeuten. In den angrenzenden Schmelzeinlagerungen ist das  $\text{Y}_2\text{O}_3$  gleichmäßig verteilt und wird nicht, wie das MgO, in bestimmten Bereichen angereichert. Da eine Bildung einer YS-Phase nicht stattfindet, reichert sich das ausgelaugte  $\text{Y}_2\text{O}_3$  lediglich bis zum Erreichen des Sättigungswerts in der Schmelze an, ehe die Auslaugung und folglich die Destabilisierung stoppt. Dies ist besonders bei der sehr reaktionsträgen NAS-Schmelze zu beobachten. Eine detaillierte Diskussion zum Thema folgt in Kapitel 6.4.3.7, 6.4.3.8 und 6.4.3.9 „Einfluss Viskosität/Basizität“.

In Bezug auf saure silikatische Schmelzen zeigt sich somit eindeutig, dass die YSZ-Materialien den MSZ-Materialien vorzuziehen sind. Sowohl Infiltration als Materialquellung und Destabilisierung sind bei den YSZ-Materialien deutlich niedriger. Im Kontakt zu den basischeren CMAS-Schmelzen wird der Unterschied in den Korrosionserscheinungen zwischen YSZ- und MSZ-Keramiken kleiner, ist aber dennoch vorhanden. Dies liegt an der bereits vorhandenen „Vorsättigung“ der Schmelze mit MgO. Zusätzlich ist der  $\text{SiO}_2$  Anteil bzw. das  $\text{SiO}_2/\text{MgO}+\text{CaO}$  Verhältnis in beiden Schmelzen deutlich niedriger als bei der CAS- und NAS-Schmelze, was die Tendenz, weiteres MgO aus dem  $\text{ZrO}_2$ -Material auszulaugen, abmildert.

Der Vergleich mit unterschiedlichen Stabilisatorotypen ( $\text{MgO}$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) hat ergeben, dass insbesondere die  $\text{SiO}_2$ -Komponente in den Schmelzen einen großen Einfluss auf die Korrosion der MgO-stabilisierten  $\text{ZrO}_2$ -Materialien hat. Grundsätzlich gilt, je höher der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt bzw. je niedriger die Basizität, desto größer ist die Tendenz MgO und  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , die vorwiegend als Netzwerkwandler fungieren, aus der Keramik auszulaugen (siehe Kapitel 6.2.3 & 6.4.3.9 „Einfluss Basizität“).

Zusätzlich zur Basizität spielt aber auch die Viskosität eine große Rolle. Dies zeigt sich beim Vergleich der NAS- mit der CAS-Schmelze. Die NAS-Schmelze hat den nominell höchsten SiO<sub>2</sub>-Gehalt hat aber auch eine sehr hohe Viskosität. Die CAS-Schmelze hingegen hat 50 % weniger SiO<sub>2</sub> und eine deutlich niedrigere Viskosität, was zu schnelleren Diffusionsprozessen und stärkerer Infiltration entlang der Korngrenzen führt und somit eine größere Schädigung im Material nach sich zieht (vgl. Kapitel 6.4.3.7 & 6.4.3.8 „Einfluss Viskosität“).

Die Unterschiede in den Korrosionserscheinungen zwischen MSZ und YSZ basieren auf der unterschiedlich starken stabilisatorverlustbedingten Transformation in die m-ZrO<sub>2</sub>-Phase (Abb. 6.4-30 a) und sind somit direkt vom Stabilisatortyp abhängig. Die Unterschiede in der Infiltration (Abb. 6.4-30 b) werden in erster Linie durch das Benetzungsverhalten, also den physikalischen Wechselwirkungen von Keramik und Schmelzphase, bestimmt. Das Benetzungsverhalten seinerseits ist sehr stark von der chemischen Zusammensetzung von Schmelze und Keramik abhängig und somit auch indirekt vom Stabilisatortyp. Aber auch die Korngröße, die Porosität und die Viskosität der Schmelze beeinflussen den Infiltrationsprozess und somit die Korrosion (siehe folgende Kapitel). Die Auswertungen von Korrosionsbeständigkeitstests in Form von Infiltrationstiefenbestimmungen sind daher differenziert zu betrachten. Das Gleiche gilt für den Materialquellung (Abb. 6.4-30 c), die maßgeblich von der Infiltration abhängt. Da die Oberflächenenergie von MSZ-Materialien deutlich höher ist, als die der YSZ-Materialien, werden erstere besser benetzt. Dies ist auch auf die hohe Reaktivität der silikatischen Schmelzen, mit der MgO-haltigen Keramik zurückzuführen (siehe Kapitel 5.2.4). Als Folge daraus können die Schmelzen entlang der Korngrenzen und über die Poren deutlich einfacher und schneller ins Material infiltrieren. Dieser Effekt ist sehr schön beim Vergleich der SG3Y-Probe und der IBU10Mg-Probe im Kontakt zur schlecht benetzenden NAS-Schmelze zu sehen. Trotz der kleinen Korngröße von ~1 µm kann die Schmelze nicht sehr tief ins SG3Y-

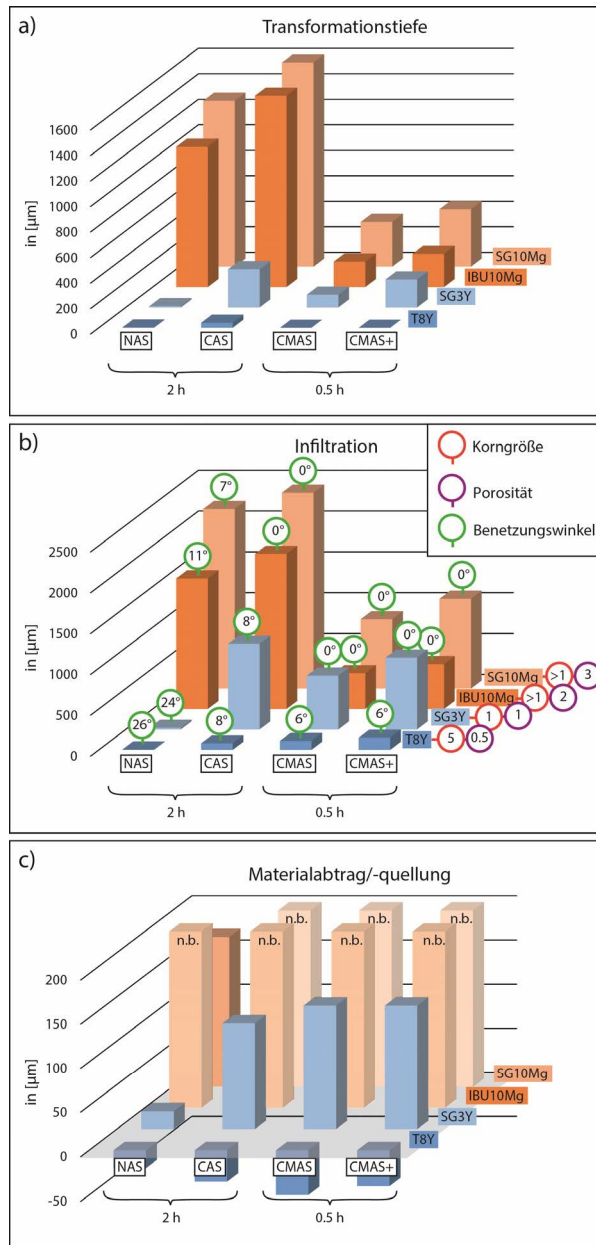


Abb. 6.4-30: Vergleich der YSZ-Proben (blau) mit den MSZ-Proben (orange) im Kontakt zu den sauren Schmelzen NAS & CAS und den basischen CMAS-Schmelzen. (a) Transformationstiefe, (b) Infiltrationstiefe mit Benetzungswinkel (grün) und Porosität (violett) und (c) Materialabtrag/-Quellung.

Materialien sind daher differenziert zu betrachten. Das Gleiche gilt für den Materialquellung (Abb. 6.4-30 c), die maßgeblich von der Infiltration abhängt. Da die Oberflächenenergie von MSZ-Materialien deutlich höher ist, als die der YSZ-Materialien, werden erstere besser benetzt. Dies ist auch auf die hohe Reaktivität der silikatischen Schmelzen, mit der MgO-haltigen Keramik zurückzuführen (siehe Kapitel 5.2.4). Als Folge daraus können die Schmelzen entlang der Korngrenzen und über die Poren deutlich einfacher und schneller ins Material infiltrieren. Dieser Effekt ist sehr schön beim Vergleich der SG3Y-Probe und der IBU10Mg-Probe im Kontakt zur schlecht benetzenden NAS-Schmelze zu sehen. Trotz der kleinen Korngröße von ~1 µm kann die Schmelze nicht sehr tief ins SG3Y-

Material vordringen. Bei beiden MSZ-Materialien sind die Infiltration und auch die Materialquellung trotz größerer Körner aufgrund des sehr viel besseren Benetzungsverhaltens viel höher.

### 6.4.3.5 Einfluss Korngröße

Wie der Vergleich der folgenden Proben zeigt, hat die Korngröße der unterschiedlich stabilisierten ZrO<sub>2</sub>-Materialien unter gewissen Voraussetzungen einen Einfluss auf das Korrosionsverhalten des entsprechenden Materials. Eine besonders kleine Korngröße hat eine hohe Korngrenzphasenkonzentration zur Folge, die wiederum Wegbarkeiten für eine eindringende Schmelzphase darstellen. Ein einfaches Rechenbeispiel verdeutlicht diesen Sachverhalt: Ein Korn (Würfel) mit einer Kantenlänge von 10 µm besitzt 6 Flächen á 100 µm<sup>2</sup>. Halbiert man die Korngröße auf 5 µm bei gleichbleibendem Gesamtvolumen bleibt die äußere Oberfläche die gleiche (6 x 100 µm<sup>2</sup>), aber im Inneren entstehen 3 neue Flächen (Korngrenzflächen) á 100 µm<sup>2</sup>. In diesem vereinfachten Würfelbeispiel sinkt die Korngrenzphasenkonzentration um 50% bei einer Verdopplung der Korngröße.

Die Korngrenzphasen sind Schwachstellen im Korngefüge und stellen gute Wegbarkeiten für die angreifende Schmelze dar, zumal in den Korngrenzphasen auch die häufigen Verunreinigungen (CaO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) enthalten sind, die durch die silikatischen Schmelzen sehr gut gelöst werden. Sobald einzelne Körner vollständig von Schmelze umschlossen sind werden sie aus dem Kornverbund herausgelöst, das Korngefüge weicht sukzessive auf und einzelne Körner können komplett in die Schmelze abtransportiert werden und lösen sich dabei deutlich schneller auf. Der in vielen Tiegelproben beobachtete Materialquelleffekt beruht zum größten Teil auf diesem Prozess. Bei größeren Körnern dauert der Infiltrationsprozess, die Materialaufweichung und -quellung und die Kornaus- bzw. -auflösung erheblich länger.

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Tiegelexperimente der YSZ-Materialien T8Y, IBU3Y, SG3Y und dem MSZ-Material SG10Mg im Kontakt zur CAS-Schmelze bei 1600°C und 2 h Haltezeit dargestellt. Zum Vergleich wurden die Versuche unter den gleichen Voraussetzungen mit den jeweils bei 1650°C für 4 h gesinterten Materialien durchgeführt. Dieser Sinterschritt hat bei allen Materialien zu einer deutlichen Steigerung der Korngröße geführt (siehe Kapitel 3.2). So konnte die mittlere Korngröße des T8Y-Materials von ~5 µm auf ~10 µm, bei SG3Y von ~1 µm auf ~5 µm, bei IBU3Y von ~1 µm auf ~4 µm und beim SG10Mg-Material auf ca. 35! µm gesteigert werden. Bei den angeführten Korngrößen ist zu beachten, dass es sich um Messwerte aus den Ausgangsmaterialien vor den Tiegelexperimenten handelt. Die in den SEM-Bildern gezeigten Gefüge können durchaus von diesen Werten abweichen, da es während des Versuchs zu einer weiter fortschreitenden Kornreifung kommt, die in einigen Fällen noch zusätzlich durch die Anwesenheit einer Schmelzphase (Stichwort „flüssigphasengestütztes Sintern“)unterstützt wird.

Beim T8Y-Material hat eine Steigerung der Korngröße des Ausgangsmaterials keinen messbaren Effekt auf das Korrosionsverhalten (Abb. 6.4-31).



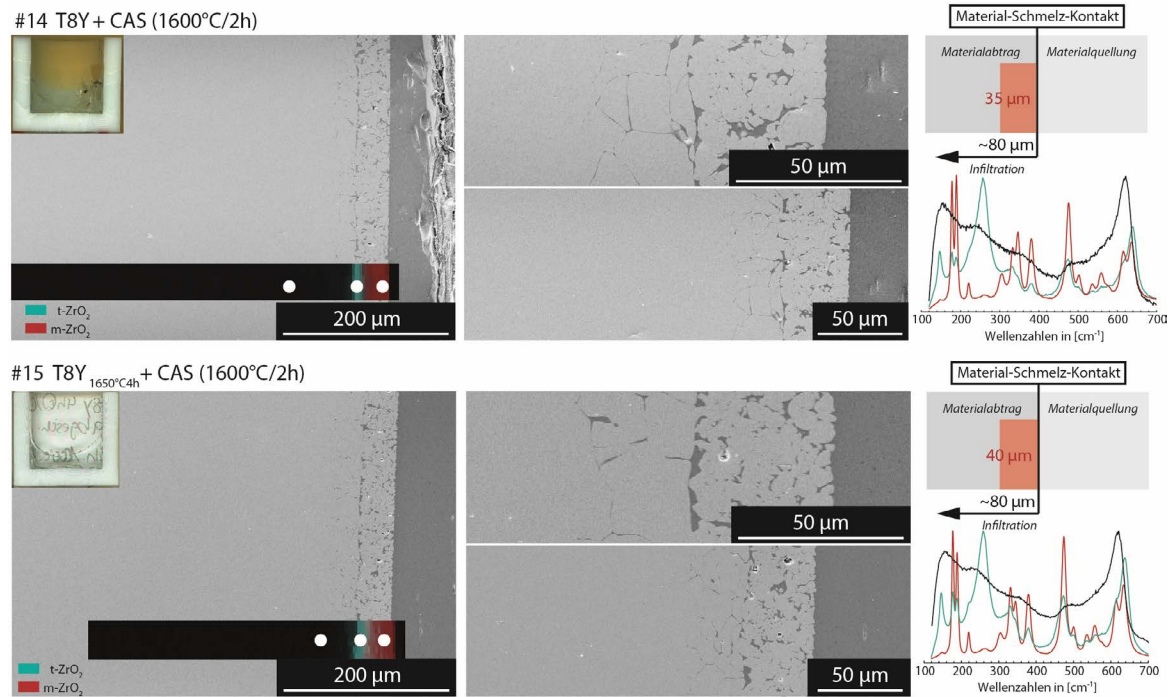


Abb. 6.4-31: Tiegeltests des T8Y-Materials mit unterschiedlichen Korngrößen des Ausgangsmaterials ( $\sim 5 \mu\text{m}$  (oben) und  $\sim 10 \mu\text{m}$  (unten)) mit der CAS-Schmelze nach 2 h bei  $1600^\circ\text{C}$ .

Sowohl die Infiltration ins Material, als auch der Materialabtrag ist für beide Materialien identisch. Auch die Phasenverteilung zeigt keine Auffälligkeiten. Die Korrosion ist in beiden Fällen identisch. Dies lässt sich durch den speziellen Korrosionsverlauf beim T8Y- bzw. generell bei Y-FSZ-Materialien erklären. Da die äußere Korrosionsschicht durch einen Auflösungs- und Wiederausfällungsprozess entsteht, der aber, wie der Vergleich von monokristallinem und polykristallinem Material (Kapitel 6.3) gezeigt hat, unabhängig von der Korngröße abläuft, sind bei diesem Material keine Unterschiede zu erwarten.

Anders verhält es sich bei den PSZ/TZP-Materialien IBU3Y und SG3Y (Abb. 6.4-32). Wie zuvor beschrieben unterscheidet sich der Korrosionsprozess von niedrig  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilisierten und hoch  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilisierten  $\text{ZrO}_2$ -Materialien. Dadurch dass der Korrosionsprozess dieser Materialien sehr stark durch die Korngrenzphasenauflösung gekennzeichnet ist, ist mit einem deutlichen Einfluss auf die Korrosion durch Änderungen in der Korngröße zu rechnen.

Bei dem IBU3Y-Material mit  $\sim 1 \mu\text{m}$  Korngröße ist es nach 2 h bei  $1600^\circ\text{C}$  im Kontakt zur CAS-Schmelze zu einer kompletten Aufschäumung des Tiegelmaterials gekommen (siehe Schliffbild), sodass keine freie Schmelzphase mehr im Tiegel zu finden ist. Das Material hat sich flocken- und schichtartig von der Wand getrennt und ist durch die komplette Infiltration sehr stark aufgequollen. Dabei sind lediglich die ersten  $500 \mu\text{m}$  in die monokline Phase umgewandelt. Bei dem restlichen aufgeschäumten Material ist die tetragonale Struktur erhalten geblieben. Dies veranschaulicht den starken Anteil der Korngrenzphasenauflösung bei der Materialkorrosion

Die Steigerung der Korngröße auf  $\sim 4 \mu\text{m}$  hat zu einer deutlichen Abmilderung der Infiltration und auch der Phasentransformation bzw. der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Auslaugung geführt. Das Materialgefüge

der Tiegelwand ist trotz einer Infiltration von z.T. bis zu 860  $\mu\text{m}$  noch in Takt. Auch die Transformation in die monokline Phase mit nur ca. 100  $\mu\text{m}$  deutlich abgeschwächt.

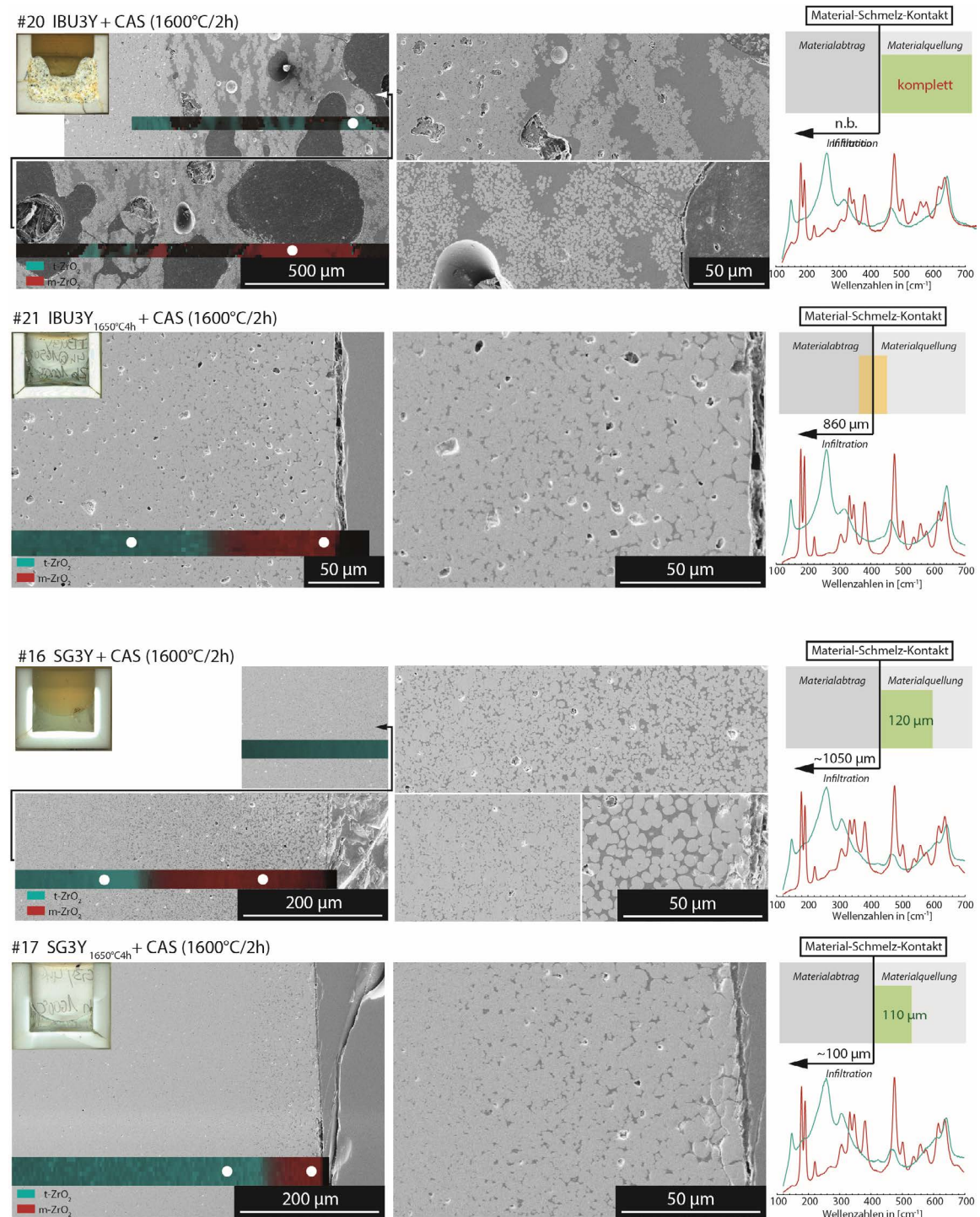


Abb. 6.4-32: Tiegeltests des IBU3Y- (oben) bzw. SG3Y-Materials (unten) mit unterschiedlichen Korngrößen des Ausgangsmaterials mit der CAS-Schmelze nach 2 h bei 1600°C.

Beim SG3Y-Material verhält es sich tendenziell ähnlich, allerdings bei insgesamt deutlich schwächer ausgeprägten Korrosionserscheinungen. Das Ausgangsmaterial mit  $\sim 1 \mu\text{m}$  Korngröße (#16) zeigt keine starken Quellerscheinungen (siehe Schliffbild) und konsequenter Weise ist die Umwandlung in die monokline Phase mit  $\sim 250 \mu\text{m}$  nicht so weit fortgeschritten.

Der Unterschied zum gezeigten IBU3Y Material (#20) mit gleicher Korngröße wird in der initialen geschlossenen Materialporosität vermutet (siehe folgendes Kapitel 6.4.3.6 „Einfluss der Porosität“). Auch beim SG3Y-Material zeigt die Kornvergrößerung auf  $\sim 5 \mu\text{m}$  (#17) eine deutliche Verbesserung der Korrosionsresistenz, auch wenn die gemessene Materialquellung nicht merklich niedriger ist. Die Infiltrationstiefe ist um das 10-fache gesunken und auch die Phasentransformation in  $m\text{-ZrO}_2$  ist bedingt durch die verschlechterte Infiltration mit  $<100 \mu\text{m}$  mehr als halbiert worden.

Der Zusammenhang zwischen Korngröße und Korrosionsresistenz ist auch in dem MgO-stabilisierten SG10Mg-Material zu finden (Abb. 6.4-33). Beim SG10Mg-Material, mit kleinerer initialer Korngröße (#18), ist es zu einer tiefgreifenden Schmelzinfiltration gekommen. Bedingt durch die sehr gute Benetzbarkeit des MSZ-Materials durch die CAS-Schmelze (siehe Kapitel 5.2.4) ist letztere sogar über den Tiegelrand an die Außenseite der Tiegelwand gekrochen und hat dort zu ähnlich starken Korrosionserscheinungen wie auf der dargestellten Innenseite geführt. In Folge der tiefgreifenden Destabilisierung und der Umwandlung in die  $m\text{-ZrO}_2$ -Phase kommt es zu einem starken Delaminierungsprozess.

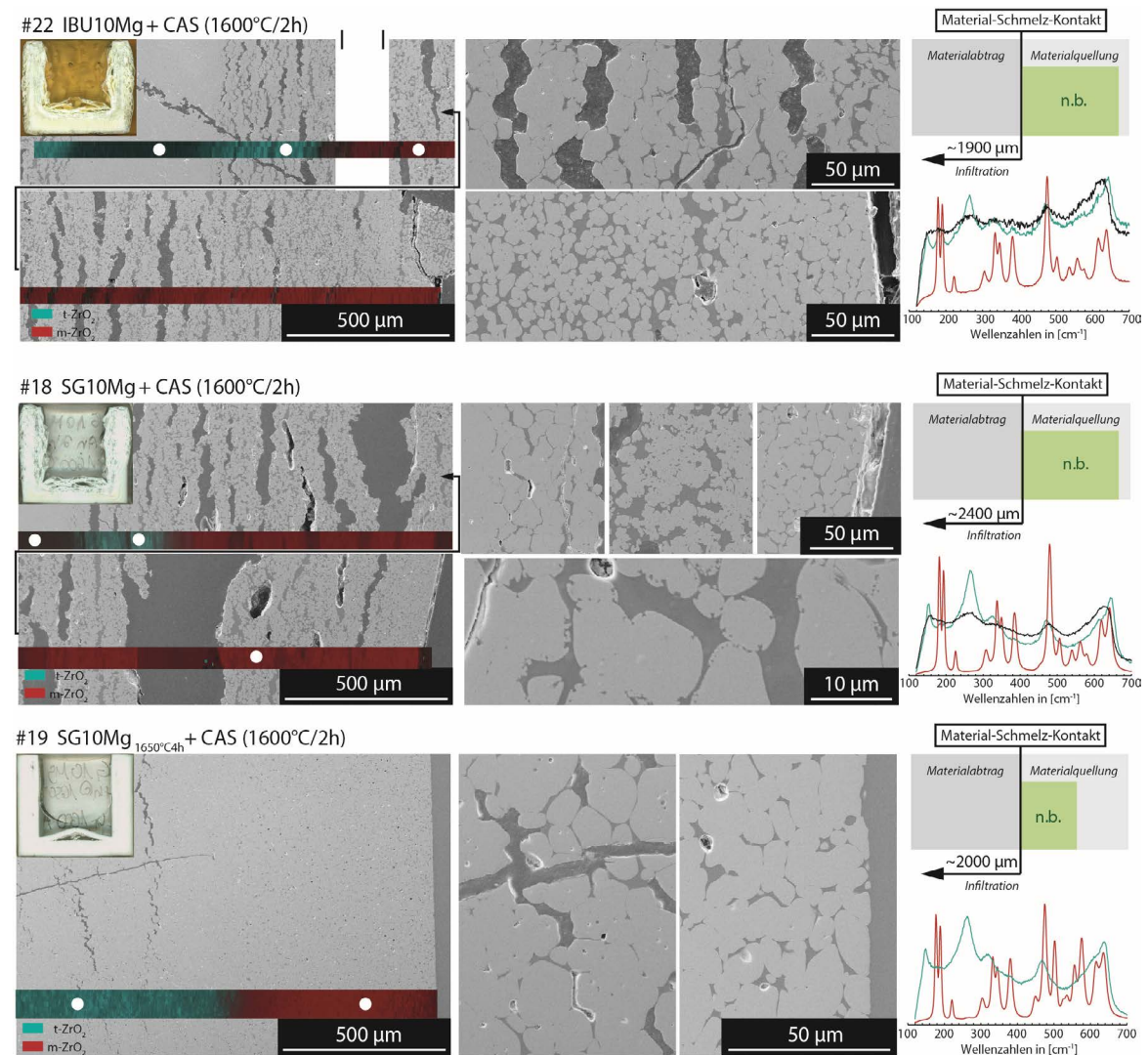


Abb. 6.4-33: Tiegeltests des IBU10Mg- (oben) bzw. SG10Mg-Materials (Mitte & unten) mit unterschiedlichen Korngrößen des Ausgangsmaterials mit der CAS-Schmelze nach 2 h bei 1600°C.

Das gleiche zeigt die IBU10Mg-Probe (Abb. 6.4-4 #22). Die Phasentransformation in m-ZrO<sub>2</sub> im Kontaktbereich zur Schmelze ist bei den Materialien mit kleinerer initialer Korngröße sehr stark fortgeschritten und in allen Bereichen vollständig abgelaufen, so dass mittels Raman-spektroskopie keine t-ZrO<sub>2</sub>-Phase mehr nachweisbar ist (Diskussion siehe Kapitel 6.4.3.4 „Einfluss Stabilisatorotyp“). Der Vergleich mit den zusätzlich für 4 h bei 1650°C gesinterten Proben zeigt, dass eine Vergrößerung der Körner auf bis zu 35 µm zu einer deutlichen Abmilderung der Korrosionseffekte geführt hat (#19). Wie die SEM-Bilder zeigen, ist es noch zu keiner vollständigen Delaminierung des Materials in der untersuchten Tiegelwand gekommen, auch wenn erste Ansätze in Form von Material-Schmelz-Kontakt-parallelen Rissen im Korngefüge dies bereits andeuten. Der Tiegelboden allerdings zeigt auch hier bereits erste Delaminierungen. Die Infiltration ist um 400 µm weniger weit fortgeschritten, was auf die niedrigere Korngrenzphasenkonzentration zurückzuführen ist. Auch die Transformation in die m-ZrO<sub>2</sub>-Phase ist sehr stark abgemildert. Wie auch bei den YSZ-Materialien, ist diese mit ~600 µm sehr viel geringer als bei den feinkörnigeren Materialien (~2200 µm), wobei dabei zu beachten ist, dass bei den 2200 µm Tiefe bereits ein erheblicher Anteil an Materialquellung enthalten ist. Berücksichtigt man lediglich die Keramikanteile ohne die durch die Quellung verursachten interlamellaren Zwischenräume, ergibt sich noch immer eine Transformationstiefe von >1200 µm.

Somit ist der Grund für die erhöhte Korrosionsresistenz/Infiltrationsresistenz der höher und länger gesinterten Keramiken, gegenüber der kürzer und niedriger gesinterten Keramiken, auf die Kornvergrößerung zurückzuführen. Für alle getesteten Keramiken trifft zu, dass es durch den Sinterschritt bei höherer Temperatur und längerer Haltezeit zu einer Kornvergrößerung gekommen ist. Diese reduziert die Korngrenzphasenkonzentration, welche als Wegbarkeiten für die infiltrierende Schmelze dient. Zusätzlich wird das Oberfläche/Volumen-Verhältnis der ZrO<sub>2</sub>-Körner verringert, was den Stabilisatorauslaugungsprozess verlangsamt. Dies macht sich besonders bei den PSZ/TZP-Materialien bemerkbar. Je größer die t-ZrO<sub>2</sub>-Körner sind, desto größer sind die Diffusionswege des MgO/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in die Schmelze und desto länger dauern die komplette Destabilisierung in die m-ZrO<sub>2</sub>-Phase und der darauf folgende Kornzerfall und die Auflösung. Der Korrosionsprozess eines YSZ-Materials auf Korngrößenmaßstab, beginnend bei der c-ZrO<sub>2</sub>→t-ZrO<sub>2</sub>-Umwandlung durch Auflösungs- und Wiederausfällungsprozesse, über den kontinuierlichen Stabilisatorverlust bis hin zum Zerfall in m-ZrO<sub>2</sub>-Fragmente, wird im folgenden Abschnitt genauer analysiert. Sowohl die Verringerung der Korngrenzphasenkonzentration, als auch die Senkung der Oberfläche bzw. die Erhöhung der Diffusionswege sorgen für eine bessere Korrosionsresistenz.

### Korrosion auf Korngrößenmaßstab

Inwiefern die einzelnen Körner durch die Stabilisatorauslaugung betroffen sind und wie sich dieser auf die Kornstabilität auswirkt konnte anhand der meisten Tiegelproben nicht nachvollzogen werden, da die Ausgangskorngröße zu gering ist. In der Literatur existiert ein Modell nach AIBA et al.<sup>[35]</sup> nachdem es durch die Reaktion von CaO-stabilisierten c-ZrO<sub>2</sub>-Körnern zu einer Zersetzung in die monokline Phase kommt. Die Autoren zeigen, dass sich die Körner während des Einsatzes in einem Kompositfeuerfestmaterial, das als Eintauchdüse bei der

Stahlerzeugung im Einsatz war, strukturell verändern. Beobachtet wurde diese Phänomen lediglich an Körnern  $>50\ \mu\text{m}$ , da Körner  $<50\ \mu\text{m}$ , laut den Autoren, unter den gegebenen Bedingungen vollständig umgewandelt wurden. Die im Kontakt zu den Körnern stehende  $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}$ -haltige Schmelzphase interagiert mit den  $\text{ZrO}_2$ -Körnern und laugt das  $\text{CaO}$  aus. Die Autoren gehen von einer direkten Überführung der kubischen in die monokline Phase aus. Diese Aussage stützt sich alleine auf EDS-Elementverteilungsmappings und EDS-Punktanalysen. Strukturelle Untersuchungen mittels Raman-Spektroskopie oder  $\mu\text{-XRD}^2$  wurden nicht durchgeführt. Das publizierte Modell basiert lediglich auf angestellten Vergleichen mit Korrosionserscheinungen, die aus der Metallindustrie anhand von der Oxidation von Magnetit Körnern durch eine Gasphase bekannt sind. Wie die Korrosionsstudien im Folgenden zeigen werden, ist das von AIBA et al.<sup>[35]</sup> publizierte Modell unvollständig und für FSZ-Körner nicht korrekt.

Wie sich der Zerfallsprozess der einzelnen  $\text{ZrO}_2$ -Körner durch den fortschreitenden Stabilisatorverlust im Verlauf des Korrosionsprozesses, bis hin zum Kornzerfall in kleine  $m\text{-ZrO}_2$ -Fragmente auf Korngrößenebene darstellt, konnte im Rahmen dieses Projektes, mittels hochaufgelöster Raman-Spektroskopie und EMP-Analysen, anhand der grobkörnigen  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilisierten GTS-Probe im Kontakt zur CAS-Schmelze analysiert werden. Die Körner der Keramik sind ausreichend groß, um gezielte Phasenanalyse anhand einzelner Körner durchzuführen und diese anschließend mit den chemischen Daten aus EMPA-Profilmessungen dieser einzelnen Körner zu korrelieren.

Abb. 6.4-34 zeigt die GTS+CAS(1600°C/12h)-Probe im Profilschnitt (Mitte links). Aufgrund des relativ hohen Porenanteils von  $\sim 13\ \text{vol}\%$  und der guten Benetzbarkeit durch die CAS-Schmelze, ist es zu einer weitreichenden Infiltration ins Material gekommen. Die einzelnen bis zu  $20\ \mu\text{m}$  großen  $c\text{-ZrO}_2$ -Körner mit einem nominellen  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Gehalt von  $\sim 17\ \text{wt}\%$  werden durch Auflösung der Korngrenzphasen deutlich voneinander separiert. Dieser Umstand erlaubt die im Folgenden dargestellte Analyse einzelner,  $\pm$  vollständig von Schmelzphase umgebener, ausreichend großer FSZ-Körner.

Die Evolution des Korrosionsprozesses kann anhand der Körner ①-⑪ mit zunehmendem Abstand zum Material-Schmelz-Kontakt beobachtet werden. Dadurch ergibt sich eine gradierte kornübergreifende, sowie korninterne Korrosionsabfolge. Durch die starke Infiltration und Kornseparation kann jedes einzelne Korn, mit zunehmendem Abstand zum Material-Schmelz-Kontakt, als SC-Experiment mit unterschiedlicher Kontaktzeit zu unterschiedlich gesättigter Schmelze betrachtet werden. In Abb. 6.4-34 sind die Analysen verschiedene Körner ①-⑪ mit zunehmendem Abstand zum Material-Schmelz-Kontakt dargestellt.

Die rechte Spalte zeigt die Raman-Phasenmappings einiger ausgewählter Körner, mit Rot für  $m\text{-ZrO}_2$ , Cyan für  $t\text{-ZrO}_2$  und Blau für  $c\text{-ZrO}_2$ . Es ist eindeutig zu erkennen, dass es mit zunehmendem Abstand zu Kontakt sowohl unter den verschiedenen Körnern, als auch innerhalb der einzelnen Körner zu einer gradierten Korrosion kommt.

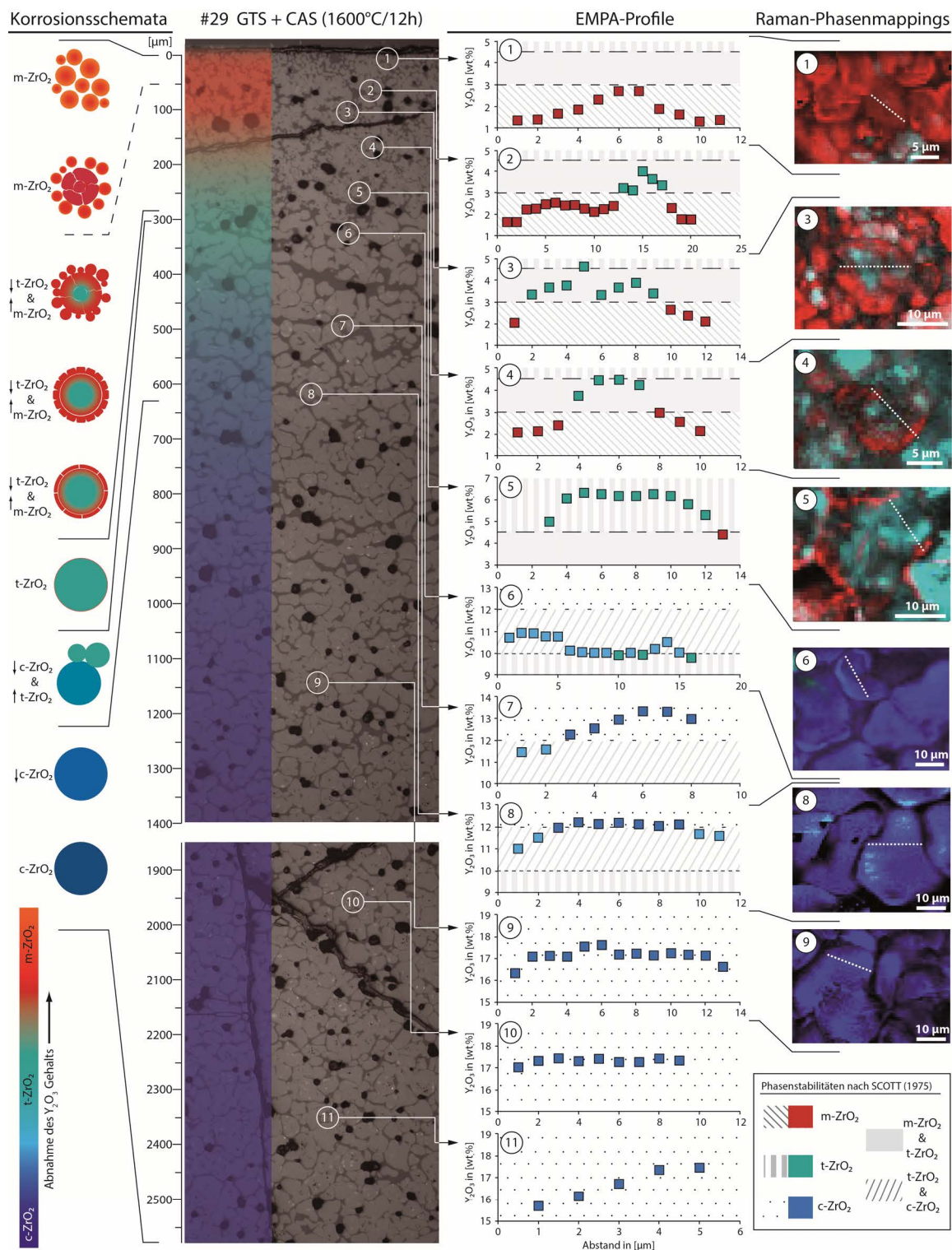


Abb. 6.4-34: Destabilisierungs- und Zersetzungsprozess auf Korngrößenebene anhand der GTS+CAS(1600°C/12h)-Probe. Oben in der mikroskopischen Aufnahme (bei 0 µm) befindet sich der Material-Schmelz-Kontakt.

In der Spalte daneben (Mitte rechts) sind die EMPA-Profilmessungen aller analysierter Körner dargestellt. Die chemischen Analysen korrelieren mit den Raman-Phasenmappings. Während das Korn ① am direkten Material-Schmelz-Kontakt bereits vollständig auf unter ~2,5-3 wt%  $Y_2O_3$  ausgelaugt, und somit komplett in die m-ZrO<sub>2</sub>-Phase umgewandelt wurde, zeigen die nachfolgenden Körner ②-⑤ mit zunehmendem Abstand zum Kontakt immer größere t-

ZrO<sub>2</sub>-Kernbereiche mit immer höheren Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalten. Die Auslaugung des Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist durch Diffusionsprozesse aus dem Kernbereich der ZrO<sub>2</sub>-Körner an deren Oberfläche bestimmt. Je größer das Korn ist, desto länger hält es das Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Kernbereich und desto langsamer wandelt es in die m-ZrO<sub>2</sub>-Phase um. Somit steigt bei t-ZrO<sub>2</sub>-Körnern die Korrosionsresistenz mit der Korngröße. Dies ist, neben der Verringerung der Korngrenzphasenkonzentration, ein weiterer korrosionsmindernder Effekt einer Kornvergrößerung.

Sinken die Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte der voll stabilisierten c-ZrO<sub>2</sub> Körner im Verlauf der Auslaugung auf unter 12 wt% (Korn ⑥-⑧) entsteht beim Abkühlen auf RT durch eine displazive Phasentransformation die t''-ZrO<sub>2</sub>-Phase. Diese chemischen Änderungen können anhand der EMPA-Profilmessungen der angegriffenen c-ZrO<sub>2</sub>-Körner nachvollzogen werden. Röntgenografisch sind t''- und c-ZrO<sub>2</sub> nicht zu unterscheiden, weshalb man allgemein von einer kubischen Struktur spricht. In den Raman-Phasenmappings ist die t''-ZrO<sub>2</sub>-Phase ansatzweise zu erahnen (siehe Kapitel 3.4). Der Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt in diesen „kubischen“ Körnern fällt nicht unter 9-10 wt%, übersteigt aber in den t-ZrO<sub>2</sub>-Körnern nicht die 6-7 wt%. Dies liegt an der Tatsache, dass sich die c-ZrO<sub>2</sub>-Phase aufgrund der Mischungslücke zwischen ~9 wt% und ~6 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 1600°C (siehe Kapitel 6.3.3) im Kontakt zu einer Schmelzphase nicht direkt in eine t-ZrO<sub>2</sub>-Phase umwandeln lässt, ohne davor kurzzeitig in Lösung zu gehen. Durch diese rekonstruktive, diffusive Phasentransformation entstehen voneinander getrennte Körner, weshalb die kubische Phase nicht mit einer syngenetisch gebildeten t- oder m-ZrO<sub>2</sub>-Phase in einem Korn vorliegt. Es ist kein Korn zu finden, das alle 3 Phasen in sich vereint.

Bei genauerer Betrachtung der von AIBA et al.<sup>[35]</sup> gezeigten korrodierten Körner, ist ebenfalls zu beobachten, dass das c-ZrO<sub>2</sub> nicht mit t- bzw. m-ZrO<sub>2</sub> in einem Korn vorliegt. Die von AIBA et al.<sup>[35]</sup> beobachtete, vorgelagerte Schicht aus feinkörnigem, monoklinem ZrO<sub>2</sub> ist räumlich vom Ausgangskorn getrennt, sodass es sich auch hierbei um unterschiedliche Körner handelt. An einigen Körnern konnte jedoch neben der c-ZrO<sub>2</sub>-Phase auch m-ZrO<sub>2</sub> beobachtet werden, das in sehr dünnen Schichten am Randbereich der Körner auftritt. Dies ist aber nicht auf die stetig fortschreitende Stabilisatorauslaugung zurückzuführen, sondern vielmehr durch die beim Abkühlprozess auftretende Schmelzübersättigung. Letztere bedingt eine retrograde ZrO<sub>2</sub>-Ausfällung, welches sich als m-ZrO<sub>2</sub> auf den bestehenden Körnern niederschlägt (siehe Kapitel 6.3.2.4).

Im Gegensatz zu den c-ZrO<sub>2</sub>-Körnern, können t-ZrO<sub>2</sub> und das, durch Auslaugung und Destabilisierung entstandene m-ZrO<sub>2</sub> aufgrund der diffusionslosen displaziven Phasentransformation, die beim Abkühlen von 1600°C auf RT erfolgt, in einem Korn vorliegen. Dies wird durch die Raman-Phasenmappings anhand von Korn ②-⑤ belegt. Wie genau der weitere Zerfall der t-ZrO<sub>2</sub>-Körner in viele kleinere m-ZrO<sub>2</sub>-Fragmente abläuft, ist nicht abschließend zu klären. Da bei 1600°C und ~2,5 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die t-ZrO<sub>2</sub>- und nicht die m-ZrO<sub>2</sub>-Phase stabil ist, ist es wahrscheinlich, dass der Zerfallsschritt mit dem Abkühlprozess zusammenhängt. Abb. 6.4-35 zeigt die Raman-spektroskopische Untersuchung eines einzelnen ZrO<sub>2</sub>-Korns im Abstand von ca. 150 µm vom Material Schmelz Kontakt (Bereich von Korn ③).

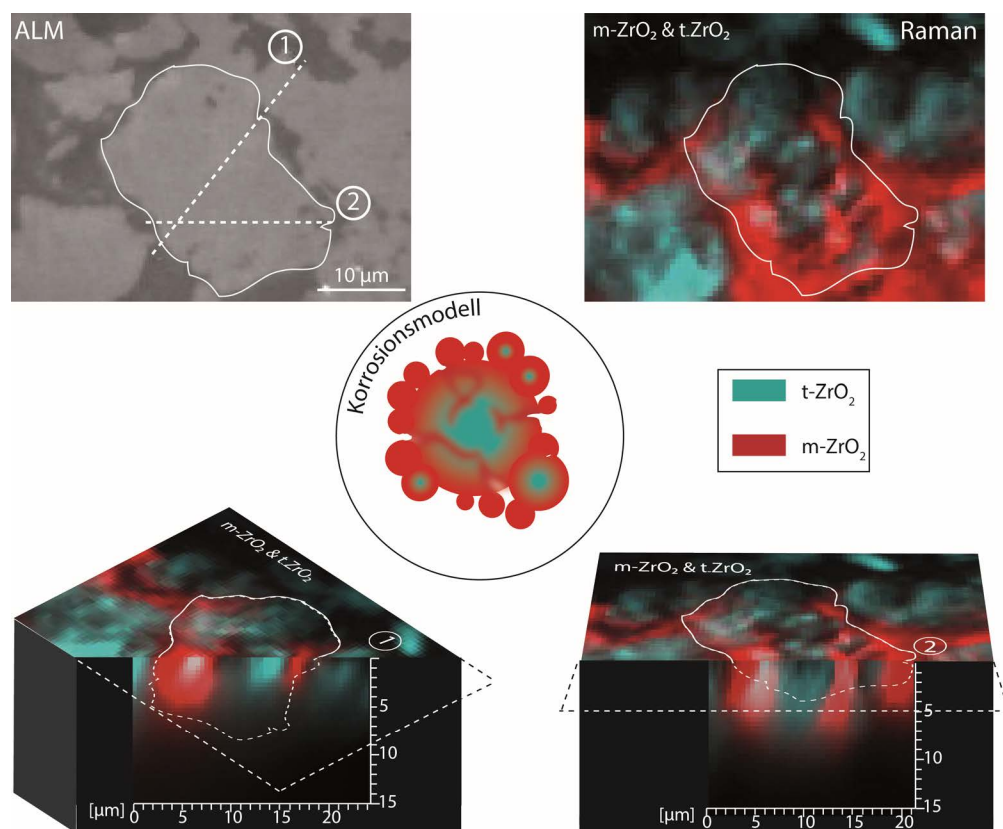


Abb. 6.4-35: Material-Schmelz-Kontakt-nahes Raman-Phasenmapping eines einzelnen, fast vollständig von Schmelze umgebenen t-ZrO<sub>2</sub>-Korns mit 2 Tiefenprofilmessungen entlang der Profile 1 und 2. Rechts dargestellt: Das daraus abgeleitete Korrosionsmodell.

Die detaillierte Einzelkornmessung zeigt, dass das tetragonale Einzelkorn in mehrere Fragmente mit z.T. noch vorhandenen tetragonalen Kernbereichen zerfallen ist, wobei die Einzel-Fragmente vollständig von m-ZrO<sub>2</sub> umgeben sind. Das skizzierte Modell in Abb. 6.4-35 (Mitte) veranschaulicht diesen Sachverhalt. Wie auch bereits von AIBA et al.<sup>[35]</sup> postuliert, wird das Korn vom Randbereich beginnend so stark ausgelaugt, dass bei RT nur noch die m-ZrO<sub>2</sub>-Phase stabil ist. In den Kornbereichen, in denen der Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt bereits unter die kritischen ~2,5 wt% gefallen ist, wandelt das t-ZrO<sub>2</sub>-Korn beim Abkühlen unter ~1100°C partiell in die monokline Phase um. Dies hat einen Volumensprung und folglich korninterne Spannungen zur Folge und das Korn zerfällt in mehrere Fragmente. Das erweiterte, vervollständigte Korrosionsmodell nach AIBA et al.<sup>[35]</sup> ist in Abb. 6.4-34 in der linken Spalte dargestellt. Um noch genauere Einblicke in den Zersetzungsprozess zu erhalten, sind hochaufgelöste TEM-Aufnahmen notwendig, die aber im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt wurden.

## Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine Gefügevergrößerung bzw. eine größere Korngröße sich bei stabilisierten ZrO<sub>2</sub>-Materialien positiv auf deren Korrosionsresistenz gegenüber einem Schmelzangriff auswirken. Sowohl die Infiltration (Abb. 6.4-36 a) als auch die Transformationstiefe (Abb. 6.4-36 b) werden deutlich verringert. Dies ist auf die Minderung der Korngrenzphasenkonzentration, über die die Schmelze primär in die polykristallinen Materialien eindringt, und die Erhöhung der Diffusionswege der Stabilisatorkomponenten aus



den Einzelkörnern in die Schmelzphase zurückzuführen. Die Kornvergrößerung wirkt sich aber lediglich bei PSZ/TZP-Materialien, bei denen die tetragonalen Körner direkt in die m-ZrO<sub>2</sub>-Phase übergehen, korrosionsreduzierend aus. Bei FSZ-Materialien hat die Korngröße, wie anhand des T8Y-Materials und der zuvor vorgestellten polykristallinen M10Y- und SC-Keramik, keinen direkten Einfluss auf das Korrosionsverhalten, da der Korrosionsprozess von der c-ZrO<sub>2</sub>- in die t-ZrO<sub>2</sub>-Phase durch einen Auflösungs- und Wiederausfällungsprozess abläuft, der annähernd korngrößenunabhängig ist (siehe Kapitel 6.3).

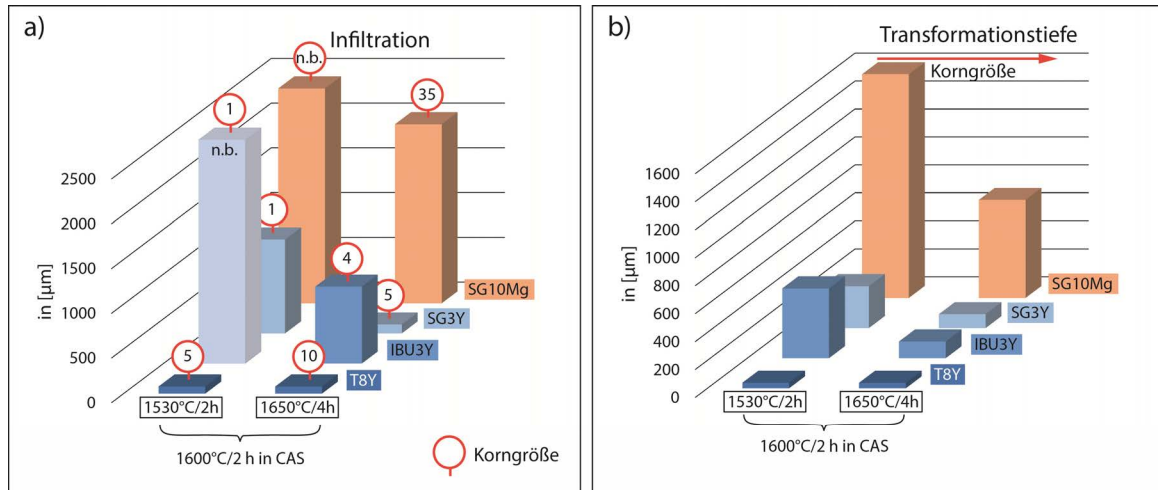


Abb. 6.4-36: Auswirkungen einer Gefügevergrößerung auf die Korrosion von Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und MgO-stabilisiertem ZrO<sub>2</sub>.

Wie bereits durch den Vergleich der beiden 5,8 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisierten Materialien IBU3Y und SG3Y, die sich lediglich in ihrer Porosität unterschieden, angedeutet wurde, spielt auch die Porosität der Materialien eine sehr wichtige Rolle beim Korrosionsprozess. Dieser Einfluss wird im nachfolgenden Kapitel 6.4.3.6 genauer beleuchtet.

#### 6.4.3.6 Einfluss der Porosität

Nicht zuletzt durch das bekannte Modell von Nach POIRIER & GEIGER [43] ist bekannt, dass die Porosität und insbesondere eine offene Porosität, einen großen Einfluss auf die Korrosion von feuerfesten Materialien haben. Allerdings haben auch größere Anteile einer geschlossenen Porosität einen z.T. verheerenden Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit. Dieser Faktor wurde bisher in der Literatur weitestgehend vernachlässigt. Eine Arbeit von CHUNG & SCHLESINGER<sup>[36]</sup> hat gezeigt, dass dichte MSZ- und CSZ-Werkstoffe wesentlich korrosionsbeständiger gegenüber basischen, sauren und eisenreichen Schmelzen sind als identisch zusammengesetzte Stoffe mit einer niedrigeren Gesamtdichte. Anhand von YSZ-Materialien im Kontakt zu silikatischen Schmelzen wurde der Effekt einer geschlossenen Porosität auf das Korrosionsverhalten bisher noch nicht genauer untersucht.

Der folgende Vergleich zeigt die beiden Y-FSZ-Materialien T8Y (~15 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und GTS (~17 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sowie die beiden ~6 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisierten PSZ/TZP-Materialien IBU3Y und SG3Y nach den Korrosionstests mit einer niedrigviskosen (CAS) und einer hochviskosen (NAS) Schmelze.  $P_{ges}/P_{off}$  wurden, wie in Kapitel 3.3.1 dargestellt, für T8Y auf 0,4 %/0 %, GTS 13 %/0,2 %, IBU3Y 4,7 %/0 % und SG3Y 0,8 %/0 % bestimmt. Die mittlere Korngröße ist im

GTS-Material mit  $\sim 10 \mu\text{m}$  doppelt so wie im T8Y-Material ( $\sim 5 \mu\text{m}$ ) (siehe Kapitel 3.3.2), was etwa einer Reduzierung der Korngrenzphasenfläche um  $\sim 50\%$  entspricht.

CAS

Abb. 6.4-37 zeigt die Proben im Kontakt zur CAS-Schmelze nach 12 h bzw. 2 h bei  $1600^\circ\text{C}$ . Die FSZ-Materialien T8Y und GTS zeigen Raman-spektroskopisch das gleiche Phasenverteilungsmuster, allerdings in unterschiedlicher Stärke. Insbesondere der monokline Bereich ist bei der GTS-Probe stärker ausgeprägt. Das Phasenverteilungsmuster ist aber identisch, was auf einen sehr ähnlichen Korrosionsprozess schließen lässt. Mikroskopisch und makroskopisch unterscheiden sich die beiden Proben jedoch geringfügig. Bei der hochporösen GTS-Probe ist die für die Korrosion durch die CAS-Schmelze charakteristische doppelte Korrosionsschichtbildung nicht erkennbar, lediglich die Raman-Messungen deuten darauf hin.

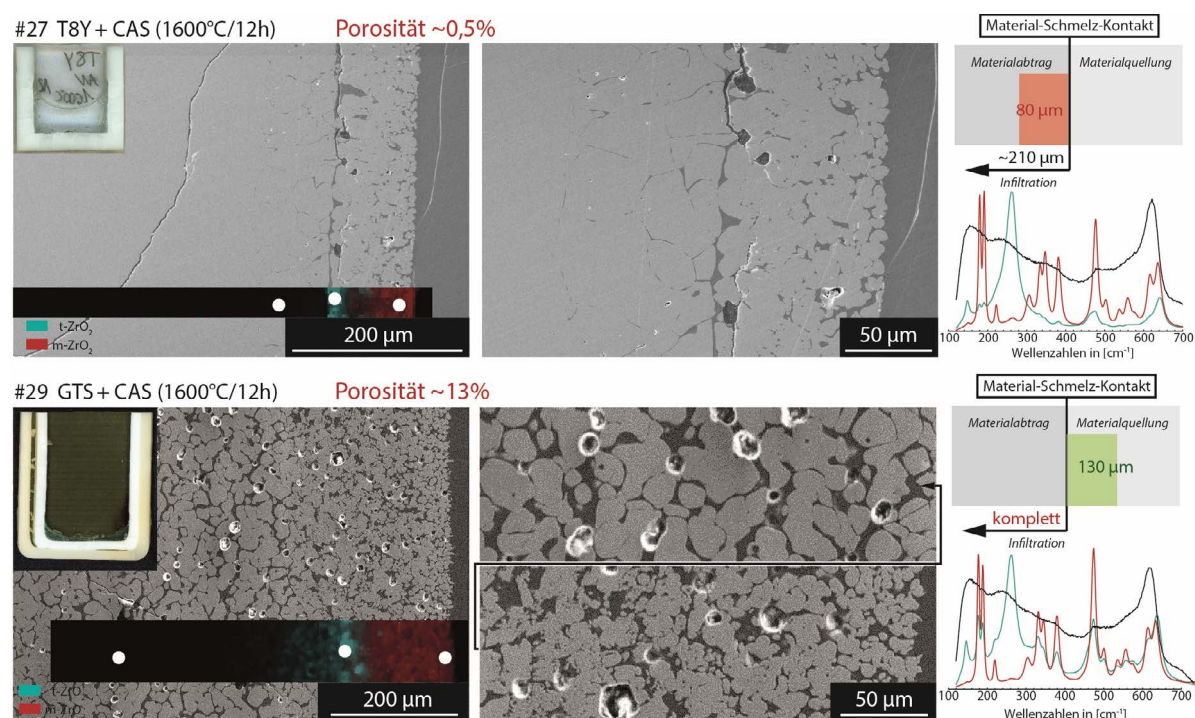


Abb. 6.4-37: Vergleich unterschiedlich poröser Y-FSZ-Proben nach der Korrosion durch die niedrigviskose CAS-Schmelze.

Im Gegensatz zur T8Y-Probe ist es bei der GTS-Probe zudem zu einer Materialquellung gekommen. Über die vorhandenen offenen Porosität und die großen Porenräume kann die Schmelze deutlich leichter und in der gleichen Zeit auch tiefer ins Material vordringen und dabei die Körner voneinander separieren und das Material aufschwemmen. Dies wird durch die SEM-Bilder der GTS-Probe bestätigt. Die Materialauflösung wird deutlich von der Quellung überlagert. Auch die für Y-FSZ-Material typische Grenzschicht von äußerer zu innerer Korrosionsschicht ist aufgrund der kompletten Infiltration und der Materialquellung nicht mehr zu erkennen. Es wird vermutet, dass zusätzlich zu den intergranularen Poren auch die Korngrenzphase der GTS-Probe eine wichtige Rolle beim Infiltrationsprozess spielt. Zwar ist die Korngröße der GTS-Probe ca. doppelt so groß wie die der T8Y-Keramik, aber die GTS-Keramik weist eine über 30-fach höhere Konzentration an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 25-fach höhere Konzentration

ration an CaO-Verunreinigungen gegenüber dem T8Y-Material auf und besitzt zusätzlich größere Anteile an SiO<sub>2</sub>. Da sich die Verunreinigungen bevorzugt in den Korngrenzphasen ansammeln und diese sehr leicht von der CAS-Schmelze aufgenommen werden können, wird die Korrosion entlang der Korngrenzphasen beschleunigt. Die dichte und reinere T8Y-Probe zeigt hingegen ein, der Versuchszeit von 12 h entsprechendes Korrosionsbild mit doppelter Schichtbildung, leichtem Materialabtrag und geringerer Transformationstiefe. Die Infiltration ist mit 210 µm ebenfalls um ein Vielfaches geringer als bei dem GTS-Material.

Die mit 6 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilisierten PSZ/TZP-Proben IBU3Y und SG3Y im Kontakt zur CAS-Schmelze sind in Abb. 6.4-32 dargestellt. Bereits das Schliffbild zeigt extreme, makroskopisch sichtbare Unterschiede. Bei dem IBU3Y-Material ist es zu einer regelrechten Aufschäumung der infiltrierten Tiegelwand gekommen, die so weit fortgeschritten ist, dass keine freie Schmelze mehr im Tiegel verblieben ist. Bei der identisch zusammengesetzten SG3Y-Probe mit gleicher Korngröße ist es lediglich zu einer starken Infiltration und einer damit einhergehenden leichten Materialquellung gekommen, ohne nennenswerte Nebenerscheinungen.

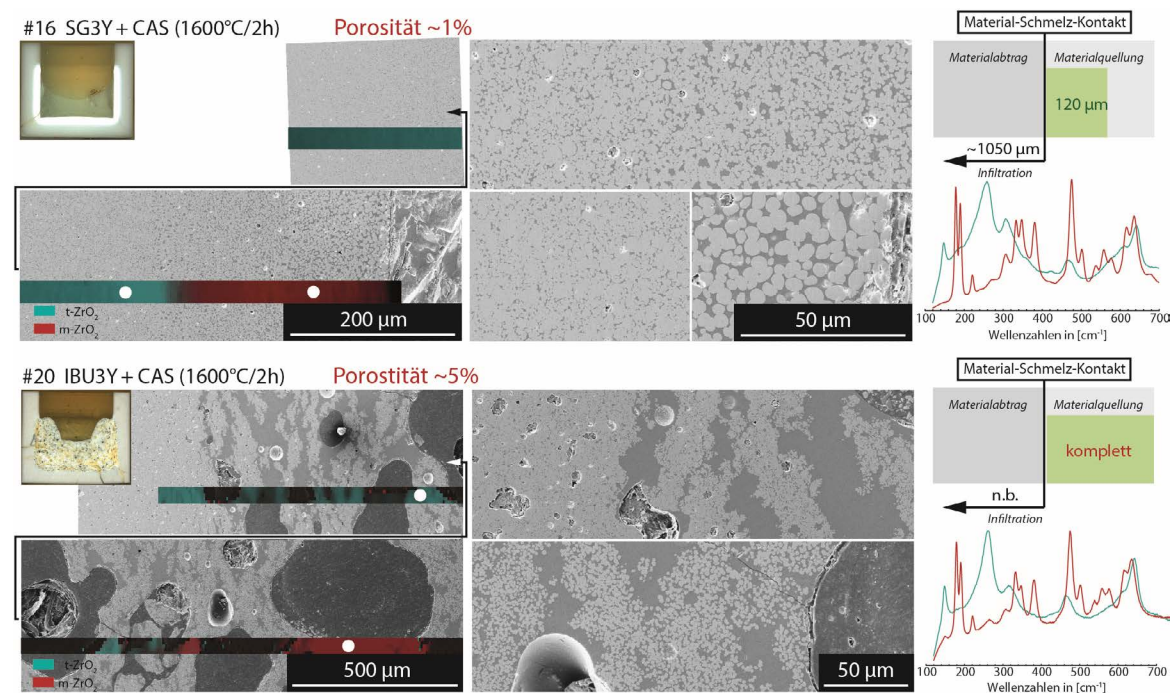


Abb. 6.4-38: Vergleich unterschiedlich poröser Y-PSZ/TZP-Proben nach der Korrosion durch die niedrigviskose CAS-Schmelze.

Der einzige bekannte Unterschied zwischen den beiden Proben ist ein Porenanteil von ~4 %  $P_{\text{geschl}}$ . Dieser wird für die starke Materialaufschäumung/-quellung verantwortlich gemacht. Das folgende Modell (Abb. 6.4-39) veranschaulicht den Ablauf der Materialaufschäumung/-quellung. Die in den Porenräumen vorhandene Luft dehnt sich auf dem Weg von RT auf Versuchstemperatur (1600°C) aus. Dies geschieht, solange das Korngefüge noch in Takt ist, bei konstantem Volumen, konstanter Stoffmenge und steigendem Poreninnendruck und kann über die ideale Gasgleichung Gl.6.4-5 berechnet werden.

$$\text{Gl.6.4-5} \quad \rho \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Dabei ist  $p$  der Druck in  $[\text{N}/\text{m}^2]$ ,  $V$  das Volumen in  $[\text{m}^3]$ ,  $n$  die Stoffmenge in  $[\text{mol}]$ ,  $R$  die allgemeine Gaskonstante in  $[\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}]$  und  $T$  die Temperatur in  $[\text{K}]$ . Der Sprung von  $25^\circ\text{C}$  RT auf  $1600^\circ\text{C}$  Versuchstemperatur ergibt somit einen Druckanstieg bzw. einen Volumensprung von ca. 650 %! Wird das sehr feinkörnige Material von der Schmelze infiltriert und die einzelnen Körner voneinander separiert, kommt es zur Materialaufweichung. Sobald die Stabilität des Korngefüges durch die Auflösung der Grenzphase und die infiltrierende Schmelze herabgesetzt wird, reicht der Poreninnendruck aus, um das Korngefüge auseinander zu treiben (siehe Abb. 6.4-39). Dieser Prozess kann allerdings nur stattfinden, wenn die Poren keine Verbindung an die Oberfläche haben (keine offene Porosität) bzw. wenn der Weg durch Schmelzphase und/oder ineinander verkeilte Körner blockiert wird. Je größer die Körner sind desto energieaufwendiger ist deren Verschiebung. Größere Körner haben mehr Kontaktpunkte untereinander als kleine. Je mehr Kontaktpunkte desto größer ist die Reibung die überwunden werden muss, um Körner gegeneinander zu verschieben. Auch die Reduzierung der Korngrenzen, welche einer Reduzierung von Gleitebenen gleichkommt, trägt für eine Erschwerung der Kornbewegung und somit der Materialaufblähung bei. Dies erklärt, warum das feinkörnige IBU3Y-Material, bei identischer Porosität, deutlich stärker Auseinandergetrieben wird, als das grobkörnigere Pendant bzw. das deutlich porösere GTS-Material.

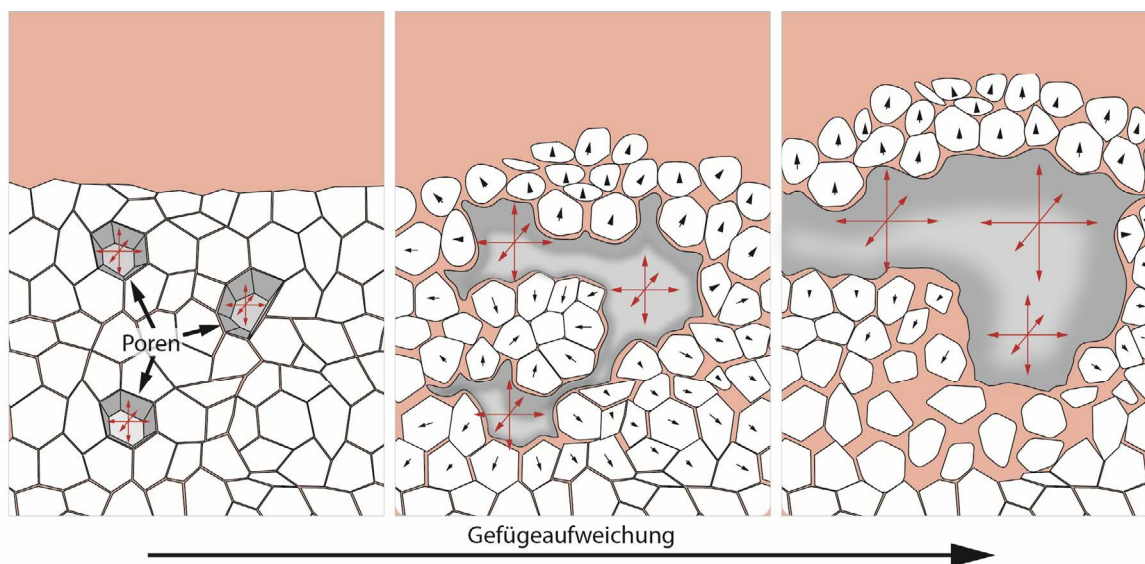


Abb. 6.4-39: Schematische Darstellung der Probenaufblähung bedingt durch die Porenraumausdehnung.

Der Einfluss der Porosität wurde ebenfalls für die unterschiedlich porösen MSZ-Keramiken SG10Mg und IBU10Mg untersucht, die sich in der Korngröße und der Bulkzusammensetzung nicht unterscheiden. Abb. 6.4-40 zeigt den Vergleich des IBU10Mg-Materials mit  $\sim 2\%$  Porosität und des SG10Mg-Materials mit  $\sim 3\%$  Porenanteil. Makroskopisch ist in beiden Proben eine sehr starke Schädigung mit Delaminierungseffekten zu erkennen, die allerdings auf Materialquellungseffekte zurückzuführen sind, die durch die Bildung der  $m\text{-ZrO}_2$ -Phase beim Abkühlen entstehen. Die Unterschiede zwischen beiden Materialien sind sehr gering, aber dennoch ist die Infiltration beim IBU10Mg-Material niedriger als beim SG10Mg-Material. Auch die Transformation in die  $m\text{-ZrO}_2$ -Phase ist beim niedriger porösen IBU10Mg weniger tief fortgeschritten. Die Porositätsunterschiede sind allerdings zu gering, um fundierte Aussagen über den Porositätseinfluss machen zu können.

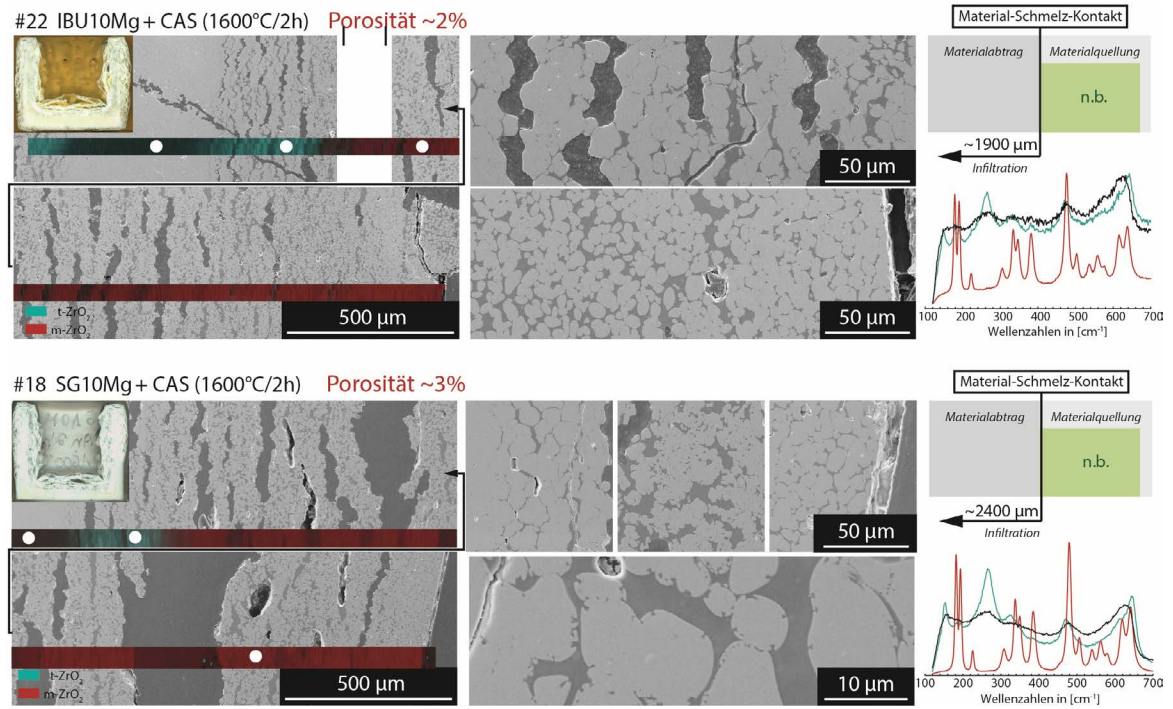


Abb. 6.4-40: Vergleich unterschiedlich poröser MSZ-Proben nach der Korrosion durch die niedrigviskose CAS-Schmelze.

## NAS

Auch bei den Korrosionsexperimenten mit der deutlich höherviskosen und schlechter benetzenden NAS-Schmelze zeigt sich ein Porositätseinfluss. Der Vergleich von T8Y- und GTS-Material (Abb. 6.4-41) zeigt, dass die gegenüber der  $ZrO_2$ -Körner wenig aggressive NAS-Schmelze durch Auflösung der Korngrenzphasen und über die Porenräume sehr tief ins Material eindringen kann (~180 µm gegenüber 10 µm) und dadurch das Korngefüge aufweicht.

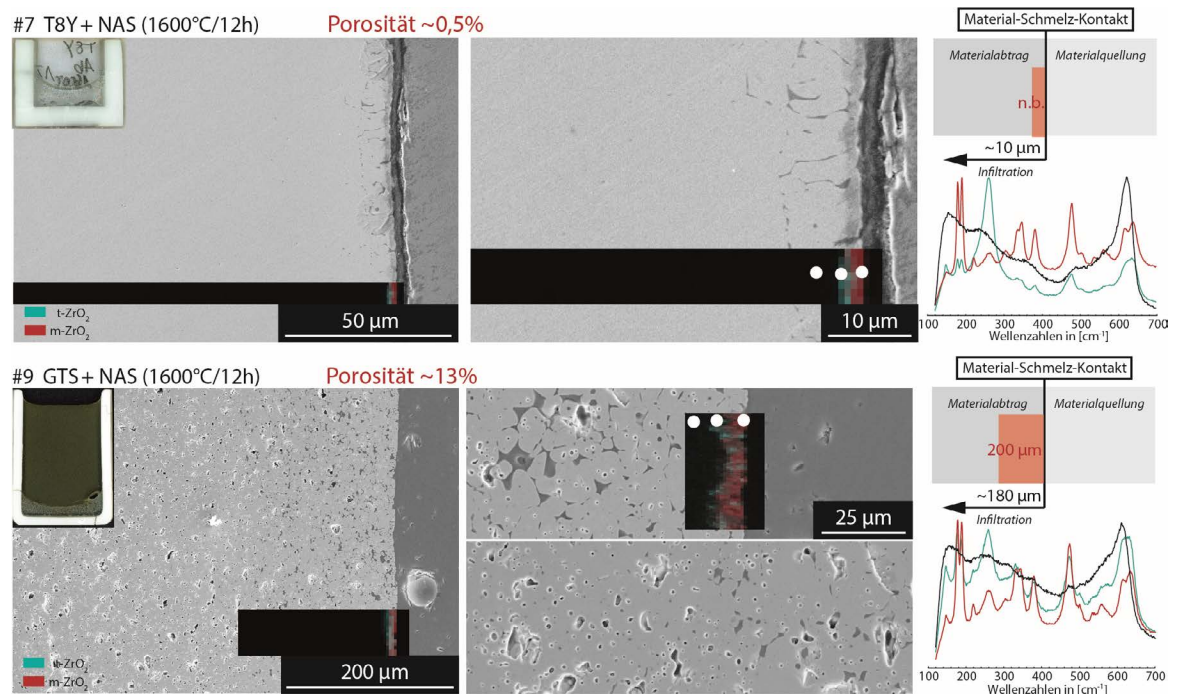


Abb. 6.4-41: Vergleich unterschiedlich poröser Y-FSZ-Proben nach der Korrosion durch die hochviskose NAS-Schmelze.

Die höhere Infiltration des GTS-Materials bewirkt eine tiefergreifende Stabilisatorauslaugung, welche eine höhere Transformationstiefe nach sich zieht. Der durch die hohe Porosität und die Korngrenzphasen verursachte erhöhte Schmelzfluss ins Keramikinnere führt deutlich mehr Schmelze an den kontaktnahen  $ZrO_2$ -Körnern vorbei, als bei einer dichten Keramik. Dadurch kann mehr  $Y_2O_3$  aus den Körnern ausgelaugt werden.

Die PSZ/TZP-Materialien zeigen im Kontakt zur NAS-Schmelze ebenfalls Infiltrationserscheinungen, die beim IBU3Y-Material etwas tiefer reichen als beim SG3Y-Material (Abb. 6.4-42). Wie anhand der SEM-Aufnahme der Korrosionsschicht der höherporösen IBU3Y-Probe zu sehen ist, stellen die Porenräume gute Wegbarkeiten für die infiltrierende Schmelze dar, wodurch letztere schneller bzw. in der gleichen Zeit tiefer ins Material vordringen kann. Bei der IBU3Y-Probe konnte auch eine leichte Quellung gemessen werden, die auf den Porenausdehnungseffekt zurückgeführt werden kann.

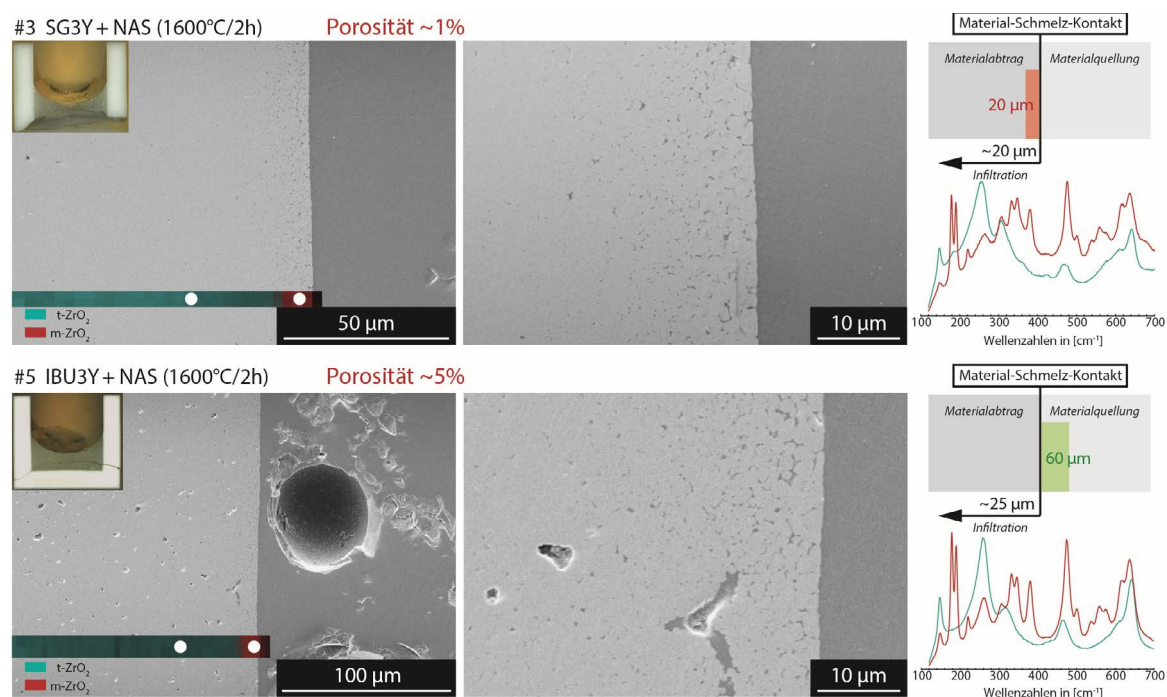


Abb. 6.4-42: Vergleich unterschiedlich poröser Y-PSZ/TZP-Proben nach der Korrosion durch die hochviskose NAS-Schmelze.

Eine vergleichbar starke Aufblähung, wie sie im Kontakt zur CAS-Schmelze erfolgt ist, konnte im Kontakt zur NAS-Schmelze nicht beobachtet werden. Die ist auf die höhere Viskosität, das schlechtere Benetzungsverhalten und die dadurch bedingte geringere Infiltration in die Tiegelwand und die schlechtere Kornseparation zurückzuführen. Die Transformationstiefe ist in beiden Materialien identisch gering ausgeprägt. Der generelle Korrosionsfortschritt ist bei der NAS-Schmelze durch die erhöhte Viskosität und die niedrige Basizität vergleichsweise gering, da es sehr schnell zu einer kontaktnahen Schmelzsättigung kommt, die diffusiv nur sehr langsam überbrückt werden kann. Eine detailliertere Diskussion zum Thema findet sich in den folgenden Kapiteln 6.4.3.7, 6.4.3.8 und 6.4.3.9 „Einfluss Viskosität und Basizität“.

Auch bei den MSZ-Keramiken hat die Porosität auch einen nachweislichen Einfluss auf den Korrosionsfortschritt im Kontakt zur hochviskosen NAS-Schmelze. Abb. 6.4-43 zeigt den Vergleich des IBU10Mg-Materials mit  $\sim 2\%$  Porenanteil, gegenüber dem SG10Mg-Material mit einer gemessenen Porosität von  $\sim 3\%$ . Erwartungsgemäß fällt auch hierbei der Unterschied zwischen beiden Materialien, bedingt durch den nur geringen Unterschied in der Porosität, minimal aus. Dennoch ist die Infiltration im SG10Mg-Material messbar weiter fortgeschritten als im IBU10Mg Material. Auch die Transformationstiefe fällt stärker aus als bei der IBU10Mg-Keramik.

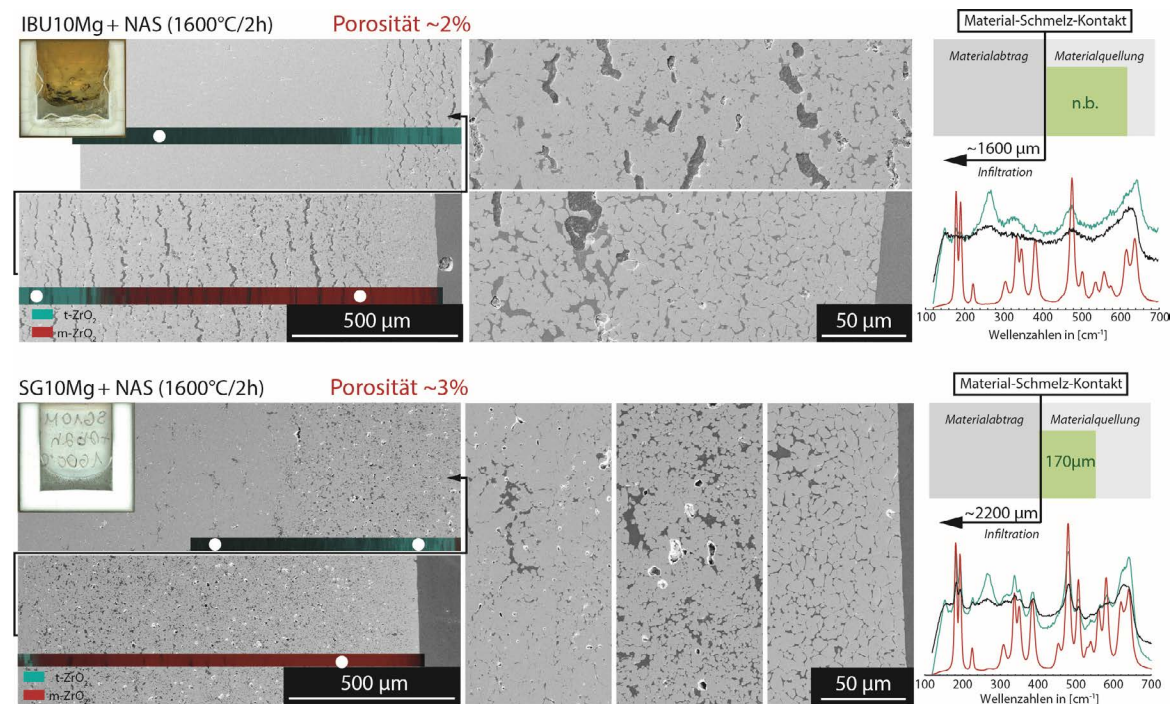


Abb. 6.4-43: Vergleich unterschiedlich poröser MSZ-Proben nach der Korrosion durch die hochviskose NAS-Schmelze.

## Zusammenfassung

In Abb. 6.4-44 sind die zuvor präsentierten Ergebnisse zusammengefasst. Verglichen wurden jeweils zwei Materialien mit  $\pm$  gleichem Stabilisatorgehalt,  $\pm$  gleicher Korngröße aber unterschiedlicher Porosität, die unter denselben Bedingungen (Zeit/Temperatur/Schmelzzusammensetzung) korrodiert wurden. Die Schaubilder zeigen eine deutliche Abnahme der Korrosionserscheinungen mit Abnahme der Porosität. Die gilt sowohl für sehr gut benetzende Schmelzen, wie am Beispiel der CAS-Schmelze gezeigt werden konnte, aber auch -wenn auch mit weniger starkem Effekt- für weniger gut benetzende, höherviskose Schmelzen (z.B. NAS), im Kontakt zu YSZ und MSZ gleichermaßen.

Die Versuche mit unterschiedlich porösen, aber ansonsten  $\pm$ identisch zusammengesetzten YSZ-Materialien zeigen, dass auch eine geschlossene Porosität einen großen Einfluss auf das Korrosionsverhalten von feuerfesten Materialien haben kann. Für MSZ gilt dies ebenfalls.

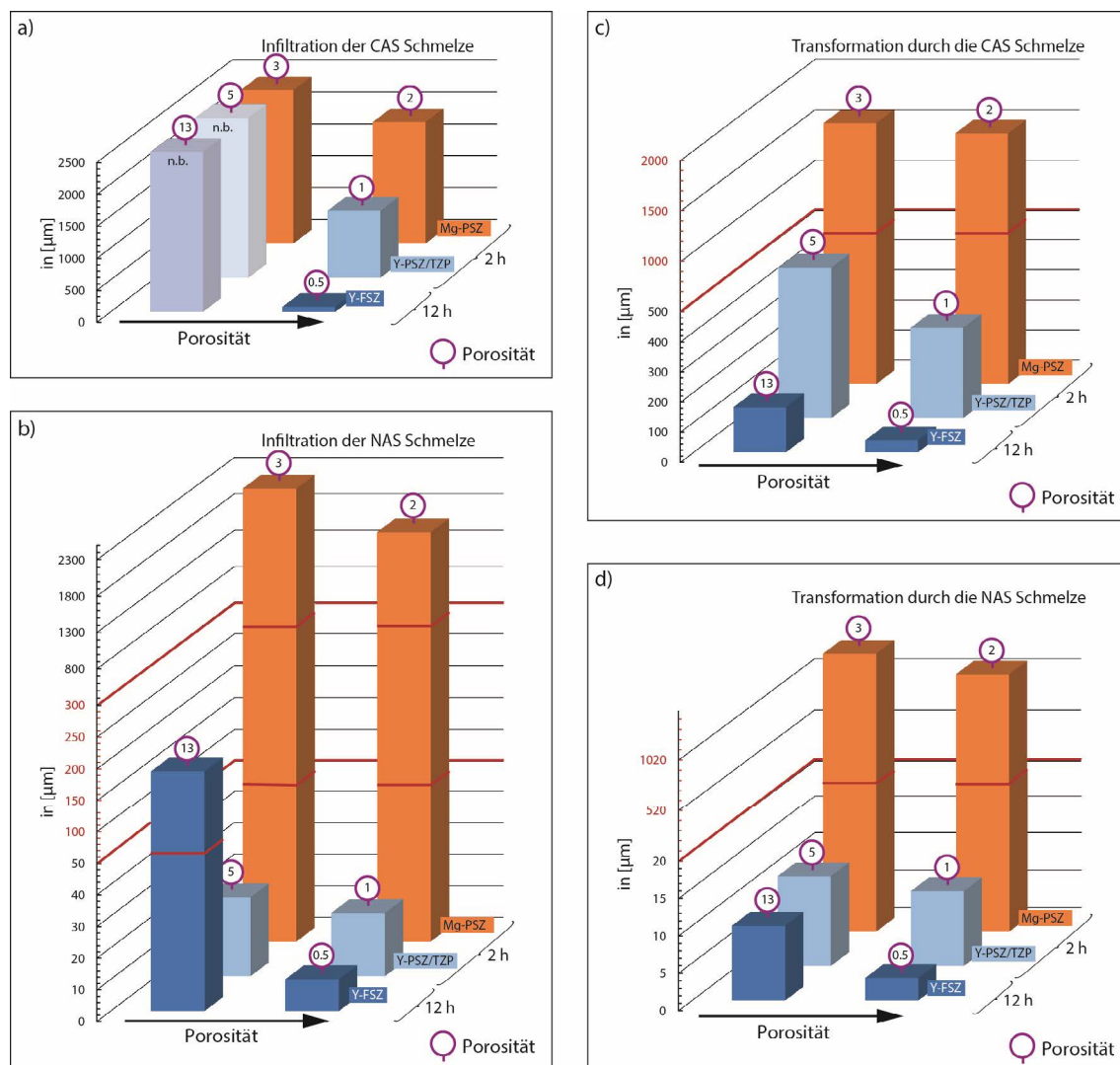


Abb. 6.4-44: Auswirkungen der materialinternen Porosität auf die Korrosionserscheinungen, wie Infiltration und Transformation, im Kontakt zur CAS- (a & c) bzw. NAS-Schmelze (b & d).

Die in der Literatur vorhandene Modelle zur Berechnung der Infiltrationstiefe, wie z.B. nach POIRIER & GEIGER<sup>[43]</sup> (Gl.1-1), sind somit um den Einfluss der geschlossenen Porosität zu korrigieren, da diese die Infiltration beeinflussen kann.

Der Einfluss der geschlossenen Porosität auf den Korrosionsprozess ist vielseitig. Zum einen dringt die Schmelze über die existierenden Hohlräume schneller in das Material ein, was den Infiltrationsprozess beschleunigt und intensiviert, und zum anderen können geschlossene Porenräume bzw. die darin eingeschlossene Luft ein Aufblähen des infiltrierten Materials bewirken. Wie zuvor dargestellt, ist der Einfluss der geschlossenen Porosität dabei stark von der Korngröße bzw. der Korngrenzphasenkonzentration der untersuchten Materialien und von der jeweiligen Schmelze und deren Eigenschaften wie Viskosität, Benetzungsverhalten usw. abhängig.

Die Auswirkungen der schmelzseitigen Einflussfaktoren, wie Viskosität und Basizität auf die Korrosion von stabilisierten  $ZrO_2$ -Materialien, werden im Folgenden behandelt.



## 6.4.3.7 Einfluss Viskosität und (Benetzungsverhalten)

Wie in den vorangegangenen Kapiteln 4.5 & 4.6 dargestellt, weisen die NAS-, die CAS-, die CMAS- und die CMAS+-Schmelze aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung deutliche Unterschiede in ihren Viskositäts- und Basizitätswerten auf. Dadurch wird auch indirekt (siehe Kapitel 5) das Benetzungsverhalten der Schmelzen beeinflusst, welches einen entscheidenden Einfluss auf den Korrosionsprozess hat. Der Einfluss der Versuchstemperatur muss an dieser Stelle mit berücksichtigt werden, da gerade die Viskosität und das Benetzungsverhalten sehr stark von ihr abhängig sind. Diese beeinflussen wiederum den Korrosionsprozess, da letzterer eine intensive Benetzung voraussetzt.

In Verbindung mit einer niedrigen Viskosität entsteht eine stark kriechende Schmelze, die sehr schnell über die Auflösung der Korngrenzphasen ins Materialinnere vordringen kann, wie es zuvor in Kapitel 6.4.3.5 „Einfluss Korngröße“ gezeigt wurde. Eine niedrige Viskosität bedeutet auch meist eine sehr gute Schmelzdurchmischung, da konvektive sowie diffusive Prozesse sehr viel schneller ablaufen können. Umgekehrt kann eine hohe Viskosität in Verbindung mit einer schlechten Benetzbarkeit sogar zu einer starken Verlangsamung des Auflöseprozesses führen, da sich in Folge der schlechten Durchmischung eine gesättigte Schmelzschicht bildet, die die Korrosion sogar zum Erliegen bringen kann. Ein solcher Effekt zeigt sich bei den Versuchen mit YSZ-Keramiken im Kontakt zur hochviskosen NAS-Schmelze, sogar bei Temperaturen von 1600°C. Ein konkretes Beispiel ist in Abb. 6.4-45 dargestellt.

Die Grafik zeigt eine KLM-Aufnahme der GTS-Probe im Kontakt zur schlechtbenetzenden NAS-Schmelze ( $\theta \approx 30^\circ$ ). Die starke Durchsetzung mit Luftblasen nach 12 h bei 1600°C ist auf eine schlechte Entgasung nach dem Aufschmelzen des Glaspulvers in Folge einer relativ hohen Schmelzviskosität zurückzuführen. Am direkten Material-Schmelz-Kontakt sind einige größere Luftblasen zu erkennen, die sich durch das Eindringen der Schmelze in die luftgefüllten Poren und die damit einhergehende Verdrängung der Luft gebildet haben. Des Weiteren zeigt die

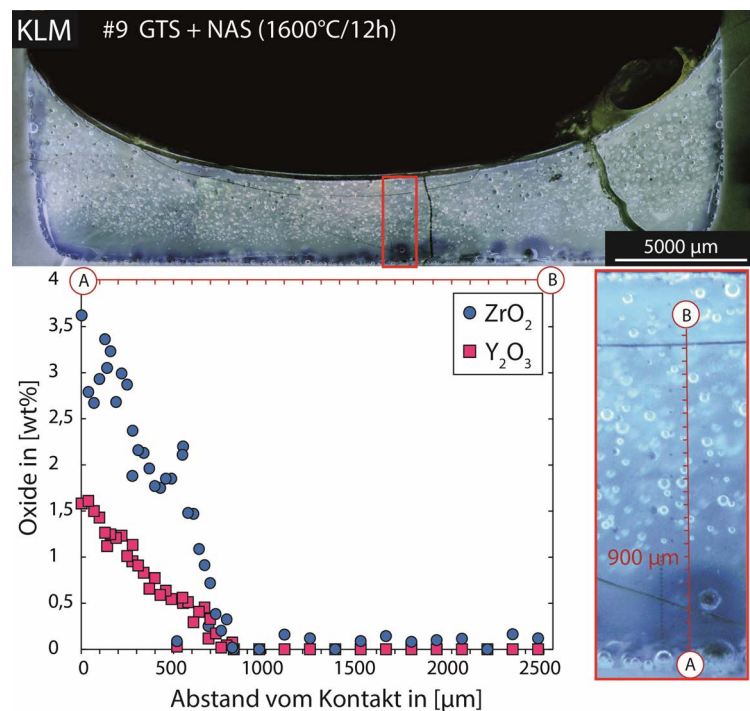


Abb. 6.4-45: KLM-Aufnahme der NAS-Schmelze in einem GTS-Tiegel nach 12 h bei 1600°C.

KLM-Aufnahme eine hell/blassblau lumineszierende NAS-Schmelze. Am direkten Kontakt ändert sich diese KL-Farbe hin zu dunklerem blau. Wie die EMPA-Profilmessung am direkten Kontakt zeigt, korreliert die dunkle KL-Farbe mit den erhöhten Werten an ZrO<sub>2</sub> und Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Am direkten Kontakt wird der Sättigungswert (siehe Kapitel 6.2.3) für ZrO<sub>2</sub> und Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erreicht. Die

Unregelmäßigkeiten bzw. Ausbuchtungen dieser blaulumineszierenden, an  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$  angereicherten Schmelzschicht entstehen durch die Konvektionsströmungen, die am 3-Phasenpunkt zwischen Luftblase, Schmelze und Keramik ihren Ursprung haben. An diesen Stellen wird die Schmelze besser durchmischt und die Schicht wird mächtiger. Ohne den Einfluss dieser konvektiven Durchmischung, bleibt die Schicht deutlich unter  $500\ \mu m$ , da ein diffusiver Austausch mit der ungesättigten Schmelze aufgrund der hohen Viskosität kaum stattfindet. Auch in den Proben der Sättigungsexperimente (Kapitel 6.2), die für 200 h bei  $1600^\circ C$  gehalten wurden, wird ein diffusiver Austausch mit der freien NAS-Schmelze weitestgehend verhindert. Dies verhindert die weitere Anreicherung der freien Schmelze an  $ZrO_2/Y_2O_3$ .

Bereits KATO & ARAKI<sup>[308]</sup> haben am direkten Kontakt zu  $ZrO_2$ -Materialien in ihren Korrosionsstudien mit unterschiedlichen Schmelzen festgestellt, dass am direkten Kontakt immer die  $ZrO_2$ -Sättigung erreicht wird. Darauf aufbauend haben sie die Vermutung geäußert, dass die Korrosion von  $ZrO_2$ -Materialien nicht von der absoluten  $ZrO_2$ -Löslichkeit in der Schmelze abhängig ist, sondern maßgeblich durch die Diffusion des gelösten  $ZrO_2$  in die gesamte Schmelze bestimmt wird. Die rechnerische Grundlage der Materialkorrosion basiert auf der Noyes-Whitney-Gleichung<sup>[325]</sup> (Gl. 6.4-6), die die Korrosionsrate in Abhängigkeit vom Abtransport des gelösten Stoffes beschreibt.

$$\text{Gl.6.4-6} \quad X = (C_s - C_0) \cdot \frac{D}{d}$$

Dabei ist X die Korrosionsrate,  $C_s$  die Sättigungskonzentration des Stoffes in der Schmelze,  $C_0$  die Konzentration des gelösten Stoffes in der „freien“/Bulk Schmelze, D die Diffusionskonstante und d die Dicke der Schicht des gelösten Stoffes an der Oberfläche zum aufzulösenden Material. Nach KOTO & ARAKI<sup>[308]</sup> ist der Term  $D/d$  sehr stark von der Viskosität einer Schmelze abhängig, wonach sich folgender Ausdruck (Gl.6.4-7) ergibt,

$$\text{Gl. 6.4-7} \quad X = k(C_s - C_0) \cdot \eta^m$$

wobei  $\eta$  die Viskosität der Schmelze in  $[dPa \cdot s]$  ist und k und m Konstanten sind.

Nach den Autoren lassen sich aus dem ermittelten Materialverlust, der in diesem Fall als X gegeben ist, und dem ermittelten Sättigungswert des zu berechnenden Stoffes, über Regressionsanalysen die beiden Konstanten bestimmen. Dabei wurde allerdings nicht berücksichtigt, dass es aufgrund von Materialquellungseffekten zu sehr stark schwankenden Werte von X, bis hin zu scheinbar negativen Korrosionsraten kommen kann, wie die vorangegangenen Analysen der Tiegelexperimente zeigen. Somit ist das Modell in dieser Form, trotz der ermittelten Sättigungswerte für  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$  in den eingesetzten Schmelzen, auf die Proben dieser Studie nicht anwendbar. Nichts desto trotz belegt das Modell eine eindeutige Abhängigkeit der Korrosion von der Viskosität der angreifenden Schmelze. Über die genaue Analyse der Diffusionsprofile des gelösten  $ZrO_2$  in der angrenzenden, freien Schmelze können auch ohne die Kenntnis der genauen Korrosionsraten Aussagen über das Korrosionsverhalten der unterschiedlichen Schmelzen getroffen werden.

In einer Schmelze mit - im Vergleich zur zuvor gezeigten NAS-Schmelze - besserer Benetzbarkeit und deutlich niedrigerer Viskosität (z.B. CAS), wird ebenfalls eine gesättigte Schmelzschicht am direkten Kontakt zur Keramik beobachtet. Diese steht aber im starken diffusiven Austausch mit der freien Schmelze, wodurch sich mit zunehmender Haltezeit der Konzentrationsunterschied zwischen Kontaktschicht und freier Schmelze immer weiter abbaut. Nach 12 h Haltezeit ist er beinahe ausgeglichen, wie bereits in Kapitel 6.3.2.3 die EMPA-Profilmessungen in der CAS-Schmelze im Kontakt zum M10Y und dem SC-Material gezeigt haben. Entsprechend sind die Korrosion und deren Auswirkungen wie Infiltration, Transformation und Materialabtrag durch niedrigviskosere Schmelze deutlich erhöht. Dies zeigt der folgende Vergleich des T8Y- und SG3Y-Materials im Kontakt zu den Schmelzen NAS, CAS, CMAS und CMAS+. Die übrigen Proben eignen sich für diesen Vergleich nicht, da sie aufgrund höherer Porositätswerte, kleinerer Korngröße bzw. höherer Korngrenzphasenkonzentration zu sehr starker Infiltration und starken Materialquellungen neigen.

### NAS & CAS

Abb. 6.4-46 zeigt deutlich, dass es in der schlecht benetzenden, hochviskosen NAS-Schmelze sowohl im Kontakt zum T8Y-Material ( $\theta \approx 26^\circ$ ) als auch im Kontakt zum SG3Y-Material ( $\theta \approx 24^\circ$ ), wie auch im Kontakt zum zuvor gezeigten GTS-Material ( $\theta \approx 30^\circ$ ), zu einer starken Anreicherung der gelösten  $ZrO_2$ - und  $Y_2O_3$ -Komponenten bis hin zum Sättigungswert kommt.

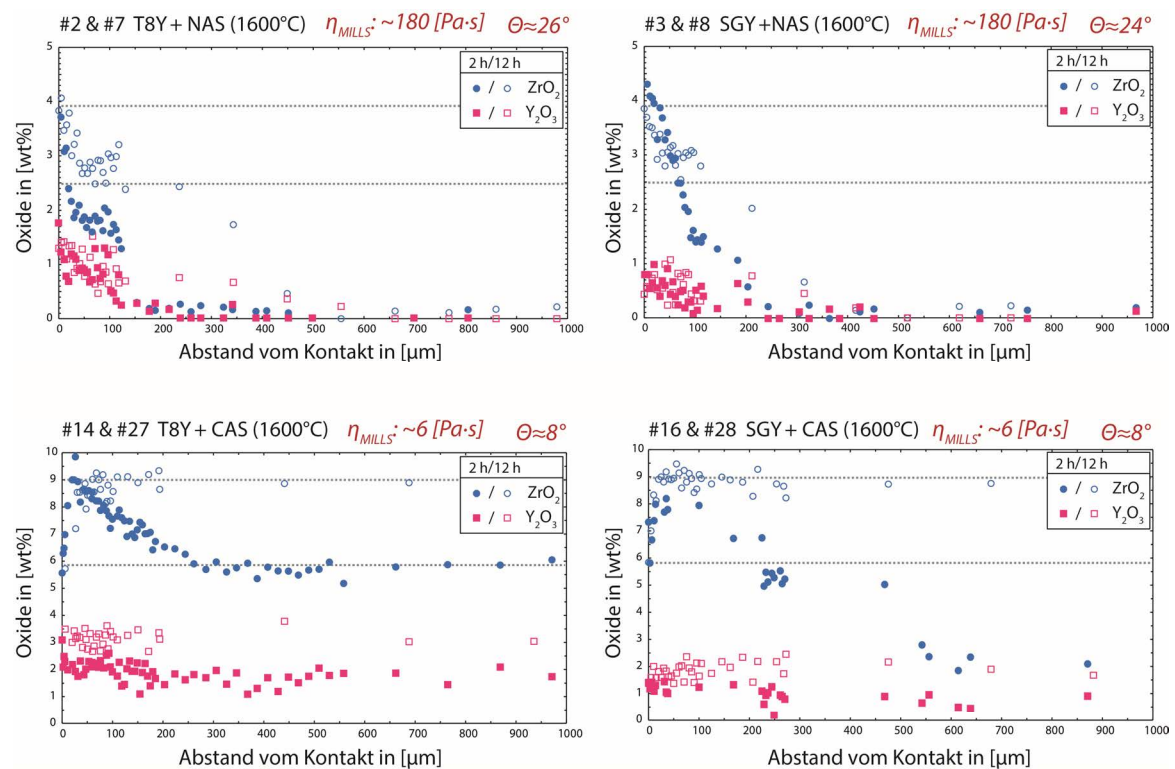


Abb. 6.4-46: EMPA-Profil in der ans T8Y-Material (links) bzw. SG3Y-Material (rechts) angrenzenden „freien“ NAS-Schmelze (oben) und der CAS-Schmelze (unten) nach 2 h (gefüllte Symbole) bzw. 12 h (leere Symbole) Haltezeit.

Das gelöste Material wird dabei aber nicht in die freie Schmelze abgegeben. Dies zeigen die Profilmessungen nach 2 h und 12 h. In der Zeitspanne von 10 h ist es zu keiner merklichen Ausdehnung der angereicherten Schmelzschicht gekommen, die in beiden Proben bei ca.

400  $\mu\text{m}$  endet. Der Vergleich zur GTS-Probe (Abb. 6.4-45) mit einer Schichtdicke von  $\sim 900 \mu\text{m}$  zeigt, dass die angereicherte Schmelzschicht nochmals deutlich schmäler ist. Dies ist auf die fehlende Blasenbildung auf der Keramikoberfläche, bedingt durch eine sehr niedrige Porosität, zurückzuführen, die für eine stärkere konvektive Durchmischung sorgt. Aufgrund der hohen Viskosität von  $\sim 180 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  bei  $1600^\circ\text{C}$  ist die Diffusion stark gehemmt, was zu einer starken Verlangsamung der Korrosionsprozesse bis hin zu einem Korrosionsstillstand führt (siehe Zeit-Weg Diagramm Abb. 6.4-49).

Auch die in allen anderen Schmelzen beobachtete  $\text{ZrO}_2$ -Verarmung in den ersten  $20 \mu\text{m}$ , die der  $\text{ZrO}_2$ -Ausfällung durch den Abkühlprozess zugeschrieben wird (siehe Kapitel 6.3.3), ist in keiner der NAS-Proben (Abb. 6.4-46 oben) nachweisbar, im Gegensatz zu den CAS-Proben (Abb. 6.4-46 unten). Auch dies ist ein Anzeichen für eine sehr stark gehemmte Diffusion bedingt durch die hohe Viskosität.

Der diffusive Abtransport der gelösten Stoffe in die freie Schmelze läuft bei einer niedrigeren Schmelzviskosität und besserem Benetzungsverhalten ( $\theta \approx 8^\circ$ ) sehr viel schneller ab, wie der Vergleich mit der CAS-Schmelze (Viskosität  $\sim 6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) (Abb. 6.4-46 unten) zeigt. Bereits nach 2 h ist auch die freie Schmelze in über  $1000 \mu\text{m}$  Entfernung zum Kontakt an  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  angereichert. Nach 12 h sind weit über  $1000 \mu\text{m}$  der kontaktnahen Schmelze komplett an  $\text{ZrO}_2$  ( $\sim 9 \text{ wt}\%$ ) gesättigt. Auch der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Wert ist weiter gestiegen, hat aber noch nicht den Sättigungswert von  $\sim 6 \text{ wt}\%$  erreicht. Der Materialabtrag wird bis zur kompletten  $\text{ZrO}_2$ -Sättigung der freien Schmelze weiter voranschreiten. Da die  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Sättigung zu diesem Zeitpunkt noch nicht erreicht ist, geht die Korrosion des Materials (Transformation) noch weiter. Im Falle des T8Y-Materials wird die äußere Schicht an der Grenze zur inneren Schicht weiter wachsen, während sie am direkten Kontakt nicht weiter aufgelöst wird. Ist die  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Sättigung der freien Schmelze erreicht, stoppt auch die Transformation am Kontakt zur inneren Schicht (siehe Kapitel 6.3.3). Die Infiltration ist allerdings davon unabhängig. Sie wird selbst bei einer vollständigen Schmelzsättigung weiter voranschreiten.

Da die für diese Studie eingesetzten MgO-stabilisierten Proben bereits nach kürzester Zeit sowohl von der CAS-, der CMAS- und der CMAS+-Schmelze komplett infiltriert wurden, konnten keine Langzeitversuche durchgeführt werden. Somit konnte in den meisten Fällen keine Diffusionsprofilmessungen in der freien Schmelze angefertigt werden. Einzig die IBU10Mg-Probe im Kontakt zur NAS-Schmelze hatte nach 2 h noch einen Rest Schmelze im Tiegel, was hauptsächlich auf die hohe Viskosität der NAS-Schmelze, deren moderates Benetzungsverhalten ( $\theta \approx 11^\circ$ ) und die dadurch bedingte niedrigere Infiltrationswirkung zurückzuführen ist.

Der folgende Vergleich zeigt die IBU10Mg-Probe im Kontakt zur NAS-Schmelze nach 2 h und im Kontakt zur CAS-Schmelze nach 0,5 h. In beiden Proben ist der MgO-Gehalt am direkten Kontakt bei ca.  $1,5 \text{ wt}\%$ . Die  $\text{ZrO}_2$ -Werte unterscheiden sich und liegen in der CAS-Schmelze mit  $\sim 8 \text{ wt}\%$  fast doppelt so hoch, wie in der NAS-Schmelze ( $\sim 4 \text{ wt}\%$ ). Dies liegt an der generell deutlich höheren Aufnahmekapazität/Löslichkeit von  $\text{ZrO}_2$  in der basischeren CAS-Schmelze (siehe Kapitel 6.2.3). Während in der niedrigviskosen CAS-Schmelze bereits nach 0,5 h die MgO-Werte in  $1500 \mu\text{m}$  Abstand vom Kontakt bei  $\sim 1 \text{ wt}\%$  liegen, sinken die MgO-Gehalte in der NAS-Schmelze sogar nach 2 h Versuchszeit nach  $\sim 500 \mu\text{m}$  auf  $0 \text{ wt}\%$ . Auch die

Diffusion des gelösten  $ZrO_2$  in die freie Schmelze ist in der CAS-Schmelze nach 0,5 h höher als in der NAS-Schmelze nach 2 h. Somit bestätigen die EMPA-Profil Messungen dieser Proben, dass es in der niedrigviskosen CAS-Schmelze zu höheren Diffusionswerten als in der hochviskosen und somit stark diffusionsbehinderte NAS-Schmelze kommt.

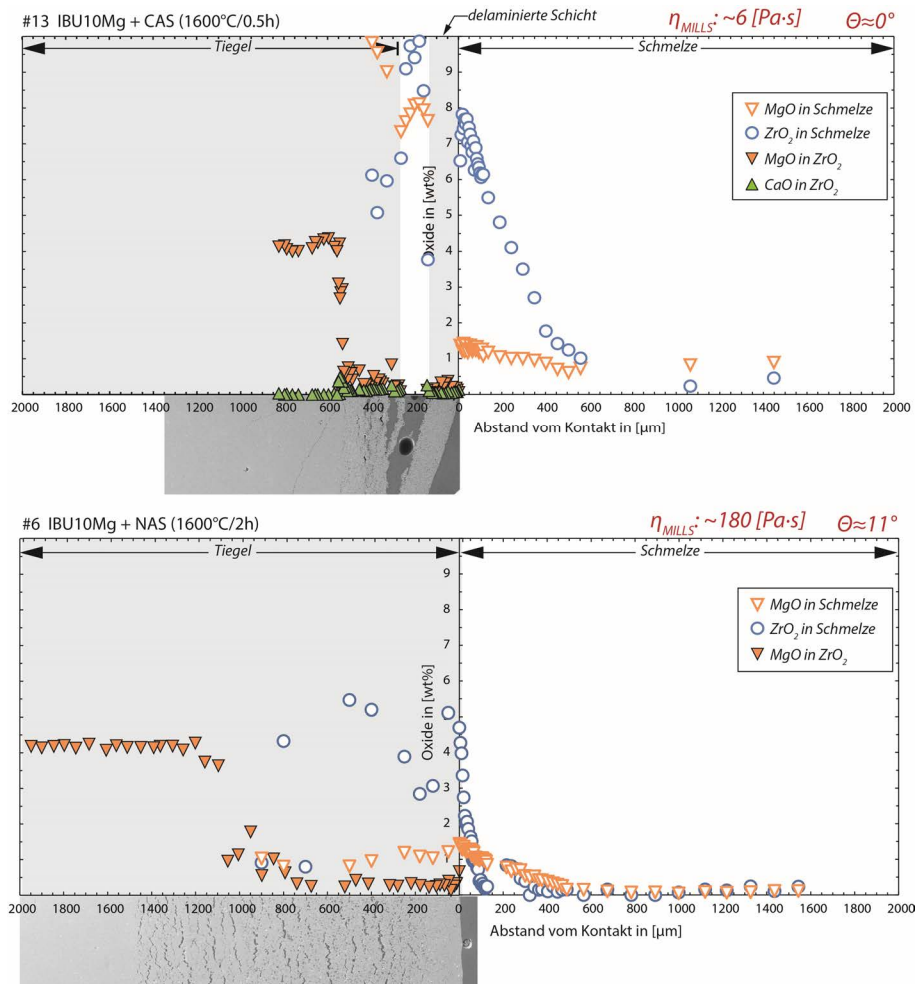


Abb. 6.4-47: EMPA-Profil Messungen über den Kontaktbereich des IBU10Mg-Materials im Kontakt zur CAS-Schmelze nach 0,5 h (oben) und im Kontakt zur NAS-Schmelze nach 2 h (unten). Die leeren Symbole repräsentieren Messwerte aus der freien Schmelzphase (rechts) und der interstitiellen Schmelzeinlagerungen (links). Die gefüllten Symbole zeigen Messwerte aus den  $ZrO_2$ -Körnern.

Es wird vermutet, dass die bereits in Kapitel 6.4.3.4 „Einfluss Stabilisatortyp“ beschriebene Delaminierung ganzer  $ZrO_2$ -Schichten in der IBU10Mg+CAS(1600°C/0,5h) Probe einen starken Einfluss auf die Diffusion der gelösten MgO-Komponente in die freie Schmelze hat. Durch die relativ hohe Dichtigkeit der strakt an MgO verarmten m- $ZrO_2$ -Schicht wird die MgO-Diffusion aus den dahinter liegenden Schichten in die freie Schmelze behindert. Die gemessenen MgO-Werte der zwischen delaminierten m- $ZrO_2$ -Schicht und dem Bulkmaterial eingeschlossenen Schmelze liegen bei  $\sim 8$  wt% und sind somit deutlich höher als in der freien Schmelze. Am äußeren Kontakt zur freien Schmelze konnten vergleichbar hohe Werte nicht gemessen werden. Eine stärkere MgO-Anreicherung ist nicht nachweisbar. Dies ist auf eine sehr hohe MgO-Diffusionsrate in der CAS-Schmelze zurückzuführen.

## CMAS &amp; CMAS+

Im Kontakt zu noch niedriger viskosen Schmelze (CMAS/CMAS+ mit  $\sim 1,8/1,5$  Pa·s), in Kombination mit noch höheren  $ZrO_2$ -Aufnahmekapazitäten ( $\sim 12$  wt%) und dem sehr guten Benetzungsverhalten ( $\theta \approx 6^\circ$  auf T8Y bzw.  $\theta \approx 0^\circ$  auf SG3Y), ist der Materialabtransport aus der Korrosionszone noch effektiver. Abb. 6.4-48 zeigt das T8Y- und SG3Y-Material im Kontakt zur CMAS- bzw. CMAS+-Schmelze nach 0,5 bzw. 1 h bei  $1600^\circ\text{C}$ .

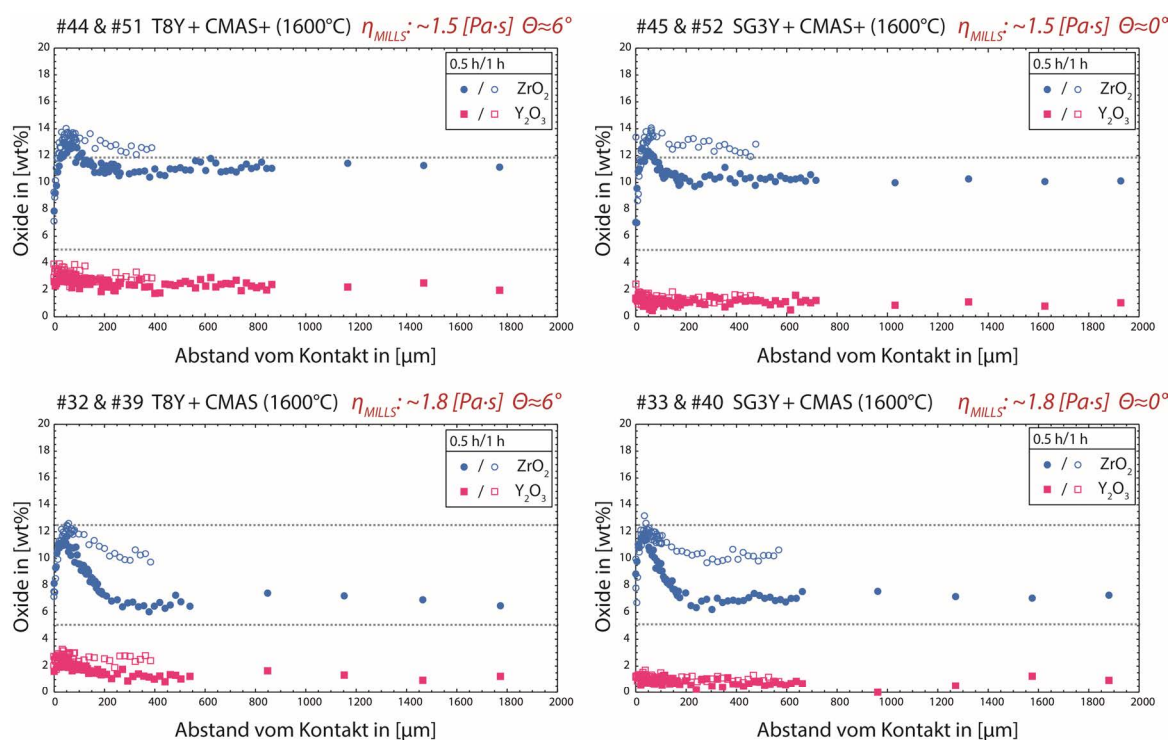


Abb. 6.4-48: EMPA-Profile in der ans T8Y-Material (links) bzw. SG3Y-Material (rechts) angrenzenden „freien“ CMAS+-Schmelze (oben) und der CMAS-Schmelze (unten) nach 0,5 h (gefüllte Symbole) bzw. 1 h (leere Symbole) Haltezeit.

Bereits nach 0,5 h bei  $1600^\circ\text{C}$  ist die CMAS-Schmelze in über  $2000 \mu\text{m}$  Entfernung zum Kontakt sehr stark an  $ZrO_2$  angereichert. Nach 1 h wird ein Wert von  $>10$  wt% erreicht. In der noch etwas niedriger viskosen CMAS+-Schmelze ist bereits nach 1 h die Sättigung der Schmelze auch in ca.  $500 \mu\text{m}$  Entfernung zum Kontakt erreicht. Die Diffusion der gelösten Stoffe erfolgt somit bei sehr niedriger Viskosität sehr schnell und effektiv.

Der Abtransport des  $ZrO_2$  bzw.  $Y_2O_3$  erfolgt bei den CMASs-Schmelzen so schnell, dass sich im Kontakt zum FSZ-Material (T8Y) keine äußere Korrosionsschicht durch die Destabilisierung der kubischen und die einhergehende Umstrukturierung in die tetragonale Phase (siehe Kapitel 6.3) bilden kann, wie sie bei der Korrosion im Kontakt zur CAS-Schmelze zu beobachten ist. Durch die niedrige Viskosität, das sehr gute Benetzungsverhalten und die hohe  $ZrO_2$ -Löslichkeit wird ein sehr schneller Abtransport der gelösten Stoffe in die freie Schmelze gewährleistet. Dadurch wird die sofortige Wiederausfällung der t- $ZrO_2$ -Phase nach Destabilisierung und Auflösung der c- $ZrO_2$ -Phase verhindert. In den CMASs-Schmelzen erfolgt die Korrosion der Y-FSZ-Materialien direkt über die Komplettauflösung des Materials.

Anhand der EMPA-Profilmessungen in Abb. 6.4-48 ist zu erkennen, dass es auch im Kontakt zu den niedrig viskosen CMASs-Schmelzen aufgrund der Rückdiffusion während des Abkühlens zu einer  $ZrO_2$ -Verarmung in Kontaktnähe kommt (vgl. Kapitel 6.3.3).

## Zusammenfassung

Die Ergebnisse der Analysen der T8Y- bzw. der SG3Y-Probe im Kontakt zu den unterschiedlichen viskosen und unterschiedlich stark benetzenden Schmelzen bei  $1600^\circ\text{C}$  sind in Abb. 6.4-49 dargestellt. Dabei gilt, je viskoser und schlecht benetzender eine Schmelze ist, desto geringer fallen die Korrosionserscheinungen (Infiltrations- und Transformationstiefe) aus. Insbesondere die Transformation der stabilisierten Phasen, die sehr eng mit der  $Y_2O_3$ -Aufnahmekapazität der Schmelzen und dem Abtransport des  $Y_2O_3$  von der Korrosionsfront verbunden ist, ist ein guter Indikator für eine Viskositätsabhängigkeit.

Die  $Y_2O_3$ -Löslichkeit ist mit  $\sim 6 \text{ wt}\%$  in der CAS-Schmelze am größten, jedoch ist die durch die CMASs-Schmelzen verursachte Transformations-tiefe (im SG3Y-Material) deutlich höher, obwohl die CMASs-Schmelzen lediglich  $Y_2O_3$ -Sättigungswerte um  $5 \text{ wt}\%$  aufweisen. Dies ist auf die erhöhte Diffusion des ausge-laugten  $Y_2O_3$  in die freie Schmelze, bedingt durch eine niedrigere Viskosität in Verbindung mit einer sehr guten Benetzung, zurückzuführen. Je steiler die Kurven im dargestellten Zeit-Weg-Diagramm sind, desto schneller ist die Diffusion und desto niedriger ist die Viskosität der Schmelzen.

Bei der relativ schlecht benetzenden NAS-Schmelze, in der

es während der 12 h-Versuchszeit kaum zu Korrosionserscheinungen kommt, deutet die Steigung von  $\pm 0$  darauf hin, dass die Korrosion, bedingt durch den schlechten Abtransport der gelösten Stoffe, sehr stark gehemmt ist. Auch der gemessene Materialabtrag belegt dies. Dieser stagniert nach  $\sim 2 \text{ h}$  Versuchsdauer. Sowohl beim T8Y- als auch beim SG3Y-Material ist auch nach 12 h Versuchsdauer nicht mehr Material abgetragen worden, da die Auflösung des Materials durch die gesättigte Schmelzschicht behindert wird.

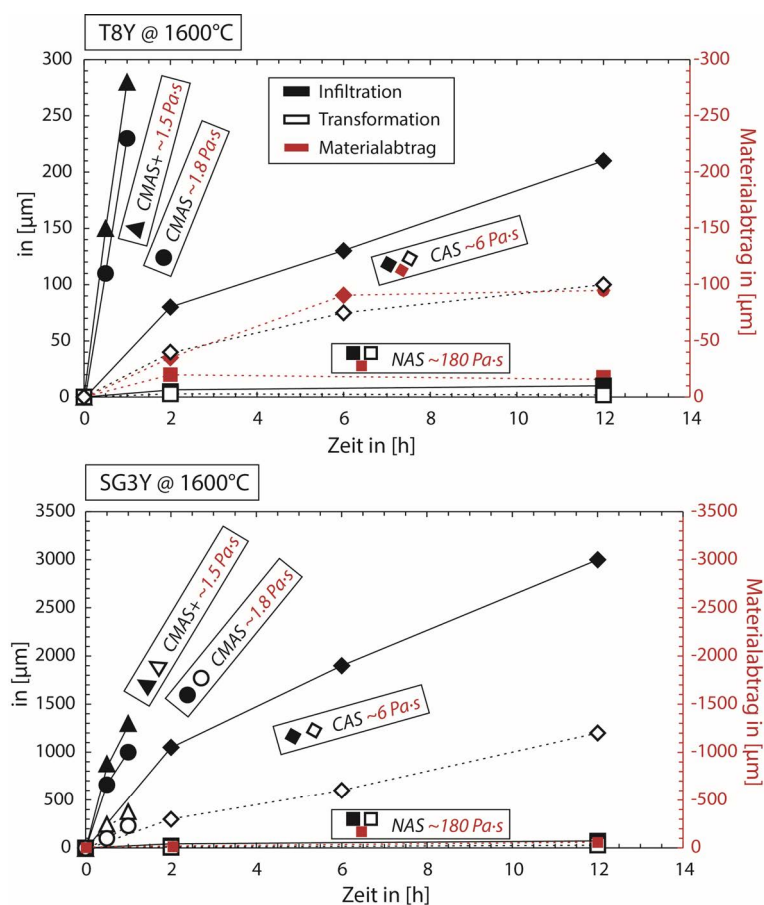


Abb. 6.4-49: Infiltrationstiefe (gefüllte Symbole), Transformationstiefe (leere Symbole) und Materialabtrag (orangene Symbole) des T8Y-Materials und des SG3Y-Materials in Abhängigkeit von der Zeit in [h].

Im Kontakt zur gut benetzenden CAS-Schmelze verlangsamt sich der Materialabtragswert der T8Y-Probe erst nach 6-12 h. Dies hängt mit der Erhöhten Diffusionsrate der gelösten Stoffe aus der gesättigten Grenzschicht in die freie Schmelze zusammen. Letztere ist nach ~12 h gesättigt, was eine Stagnation der Materialauflösung zur Folge hat (vgl. Abb. 6.4-46).

Für die Proben im Kontakt zu den niedrigviskosen, sehr gut benetzenden und dadurch stark kriechenden CMASs-Schmelzen waren die Vergleiche der Materialabtragswerte aufgrund der erhöhten Quellung nicht möglich.

Auch im Kontakt zu den MSZ-Materialien konnte gezeigt werden, dass die Viskosität in Verbindung mit dem sehr guten Benetzungsverhalten der Schmelzen einen großen Einfluss auf die Korrosion der stabilisierten ZrO<sub>2</sub>-Materialien hat.

Mit dem angestellten Vergleich der unterschiedlich viskosen Schmelzen und den sich aus den Korrosionsstudien ergebenden Diffusionsprofile in die freie, ungesättigte Schmelze konnte belegt werden, dass die Viskosität nicht nur die Infiltration ins ZrO<sub>2</sub>-Material beeinflusst, sondern auch die Transformation und den Materialabtrag.

### 6.4.3.8 Einfluss Viskosität (Temperatur)

Die Viskosität einer Schmelze ist sehr stark temperaturabhängig (siehe Kapitel 4.6), wodurch das Korrosionspotential einer Schmelze stark variiert. Zur Überprüfung der Temperaturabhängigkeit der Korrosionsprozesse wurde Experimente ausgewählter Material-Schmelz-Kombinationen bei unterschiedlichen Temperatur durchgeführt. Ausgewählt wurden hierfür Experimente mit den beiden CMASs-Schmelzen als auch der CAS-Schmelze im Kontakt zur T8Y- und zur SG3Y-Keramik. Im Rahmen der Messgenauigkeit konnte in den gewählten Temperaturfenstern keine Beeinflussung des Benetzungsverhalten festgestellt werden (siehe Tab. 5.2-2), weshalb eine Beeinflussung der Korrosionskinetik lediglich auf Viskositätsunterschiede und ggf. abweichende Löslichkeitsprodukte zurückzuführen ist.

Da die CAS-Zusammensetzung erst bei ca. 1550°C aufschmilzt, wurden zusätzlich zu den 1600°C Tests Experimente bei höheren Temperaturen (1650°C) durchgeführt, um die Viskosität der Schmelze weiter herabzusetzen. Der Einfluss der Temperaturerhöhung auf die ZrO<sub>2</sub>- bzw. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Löslichkeit in der CAS-Schmelze wurde zusätzlich anhand einer Versuchsreihe mit der vorgesättigten CAS-Schmelze untersucht.

Im Kontakt zu der CMAS+/CMAS-Schmelze wurden zur Variation der Viskosität, zusätzlich zu den 1600°C-Experimenten, Experimente bei 1400°C durchgeführt. Da in allen Proben im Kontakt zu den CMAS-Schmelzen bei 1600°C bereits nach 1 h eine sehr starke Korrosion auftritt, wurde für diese Versuchsreihe die sehr niedrige Schmelzviskosität (1,5 Pa·s CMAS+ bzw. 1,8 Pa·s CMAS) durch die Temperatursenkung erhöht.



## CAS

Die Erhöhung der Versuchstemperatur von 1600°C auf 1650°C bewirkt bei der CAS-Schmelze eine Viskositätssenkung von  $\sim 6$  Pa·s auf  $\sim 4$  Pa·s. Es ist davon auszugehen, dass die Diffusionsprozesse bei 1650°C schneller ablaufen und dadurch die Korrosion (Materialabtrag und  $Y_2O_3$ -Auslaugung) erhöht werden. Die Versuche mit der CAS-Schmelze wurden ausschließlich im Kontakt zum T8Y- und zum SG3Y-Material durchgeführt, da alle anderen Materialien bereits bei 1600°C und sehr kurzer Haltezeit sehr starke Korrosionserscheinungen aufzeigten, die bis hin zur totalen Zerstörung des Tiegels und der kompletten Durchdringung des  $ZrO_2$ -Materials geführt haben.

Die Erhöhung der Temperatur um 50°C und die damit verbundene Reduzierung der Viskosität wirkt sich in beiden Materialien sehr deutlich auf die Quantität, nicht aber auf die Qualität der Materialkorrosion aus. Sowohl die Infiltration als auch die Transformationstiefe in die m- $ZrO_2$ -Phase haben sich annähernd verdoppelt (Abb. 6.4-50). Auch der Materialabtrag ist merklich angestiegen, was auf eine erhöhte Diffusionsrate der gelösten Stoffe vom Kontaktbereich in die freie Bulkschmelze zurückzuführen ist. Der grundlegende Korrosionsprozess hat sich allerdings nicht geändert. Das SG3Y-Material zersetzt sich durch den permanenten  $Y_2O_3$ -Verlust direkt in die m- $ZrO_2$ -Phase (detaillierte Diskussion siehe Kapitel 6.4.3.5 „Einfluss Korngröße“), während im Y-FSZ-Material nach wie vor eine doppelschichtige Korrosion zu beobachten ist. Folglich hat die Reduzierung der Schmelzviskosität von  $\sim 6$  auf  $\sim 4$  Pa·s die  $ZrO_2$ -Diffusion in der Schmelze nicht ausreichend erhöht, um das instabil werdende kubische Material bei der Umsetzung in die tetragonale Phase komplett in Lösung zu nehmen und von der Korrosionsfront in die freie Schmelze abzutransportieren, wie es bei den CMAS-Schmelzen bei einer Viskosität von  $\sim 1,5$  Pa·s beobachtet wurde. Bei dem Vergleich ist allerdings auch zu beachten, dass die  $ZrO_2$ -Aufnahmekapazität der CAS-Schmelze mit  $\sim 9$  wt% im Vergleich zu den CMAS-Schmelzen ( $\sim 12$  wt%) niedriger ist, was den beobachteten Effekt verstärkt.

Da es sich bei den in Kapitel 6.2 experimentell ermittelten Sättigungswerte um Gleichgewichtswerte bei 1600°C handelt, wurden bei 1650°C zusätzliche Korrosionsstudien mit der bei 1600°C gesättigten CAS-Schmelze durchgeführt. Anhand dieser Zusatztests kann der Einfluss der Temperaturerhöhung auf die Schmelzsättigung untersucht werden. Fallen die Korrosionserscheinungen höher aus als bei den 1600°C-Tests, wirkt sich die Temperaturerhöhung löslichkeitserhöhend aus. Für den Vergleich wurden Tiegeltests mit der an  $ZrO_2$ - und  $Y_2O_3$ -gesättigten CAS-Schmelze bei 1600°C und 1650°C und 6 h Haltezeit durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.4-51 dargestellt. Durch die Temperaturerhöhung kommt es zu einer Viskositätssenkung. Dies resultiert in einer stark kriechenden Schmelze, die entlang der Korngrenzen stärker ins Material eindringt als bei 1600°C. Wie bereits in Kapitel 6.3.3 dargestellt, ist die Infiltrationswirkung bzw. die Bildung der inneren Korrosionsschicht unabhängig von der Schmelzsättigung. Die Bildung der äußeren Schicht allerdings nicht (siehe Kapitel 6.3). Sofern die Temperaturerhöhung einen Einfluss auf die absolute  $ZrO_2/Y_2O_3$ -Löslichkeit hat, äußert sich dies durch eine verstärkte Materialauflösung bzw. eine stärker ausfallende Transformation. Ein Unterschied im Materialabtrag ist bei 1600°C und 1650°C, bei dem SG3Y-Material, bedingt durch die Materialquellung nicht nachweisbar. Beim T8Y-Material kommt es bei 1650°C zu einem tendenziell höheren Abtrag, was auf einen leichten Anstieg der  $ZrO_2$ -

Löslichkeit hindeutet. Des Weiteren ist bei 1650°C eine leichter Anstieg der Transformation in die m-ZrO<sub>2</sub>-Phase (SG3Y) bzw. eine stärkere Bildung einer t''-Phase (T8Y) feststellbar.

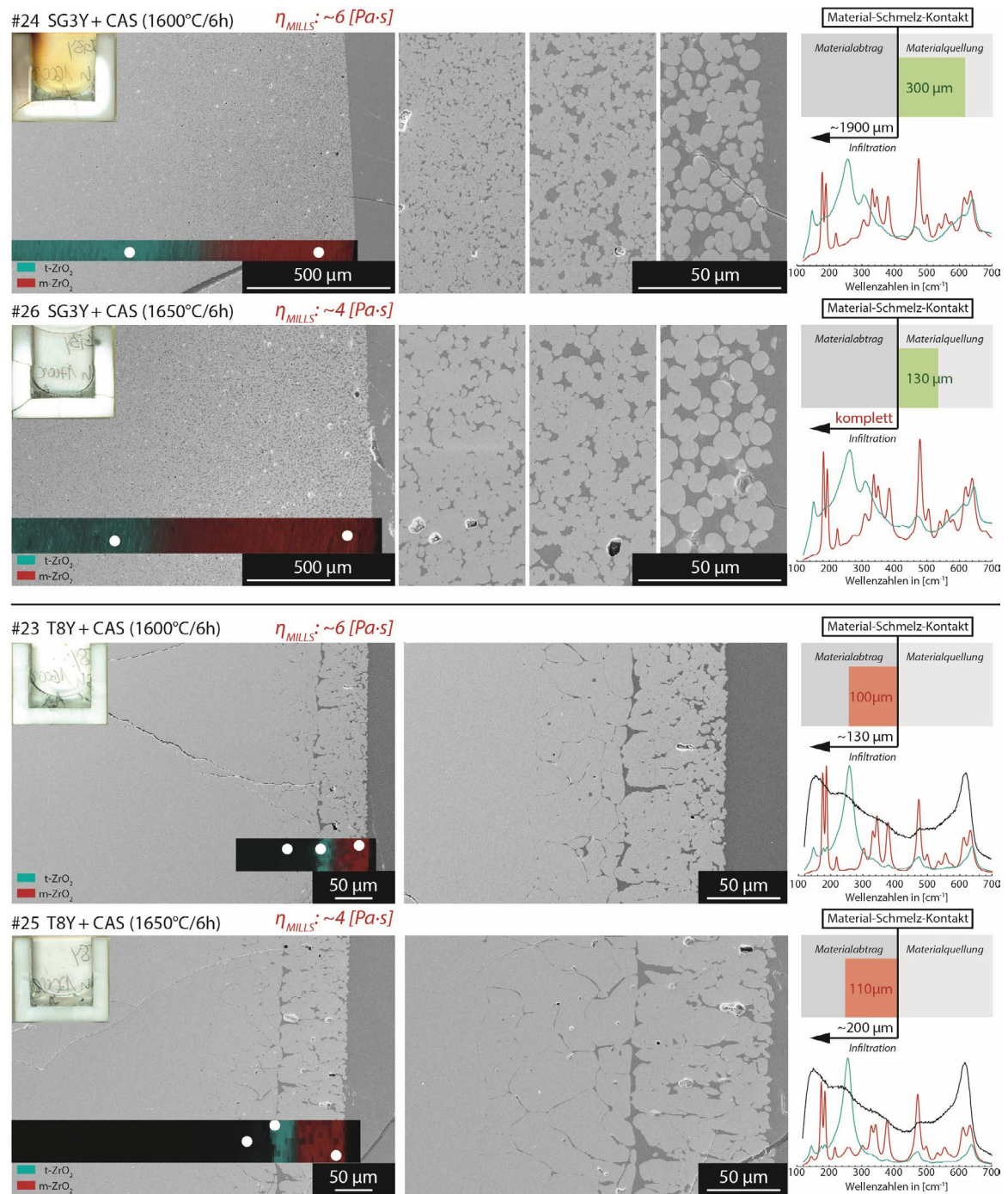


Abb. 6.4-50: Vergleich der Korrosionsphänomene des SG3Y- (oben) und des T8Y-Materials (unten) im Kontakt zur CAS-Schmelze nach 6 h bei 1600°C bzw. 1650°C.

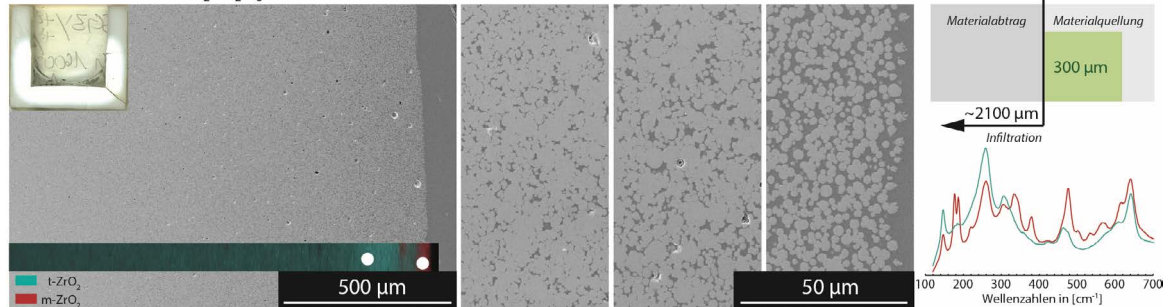
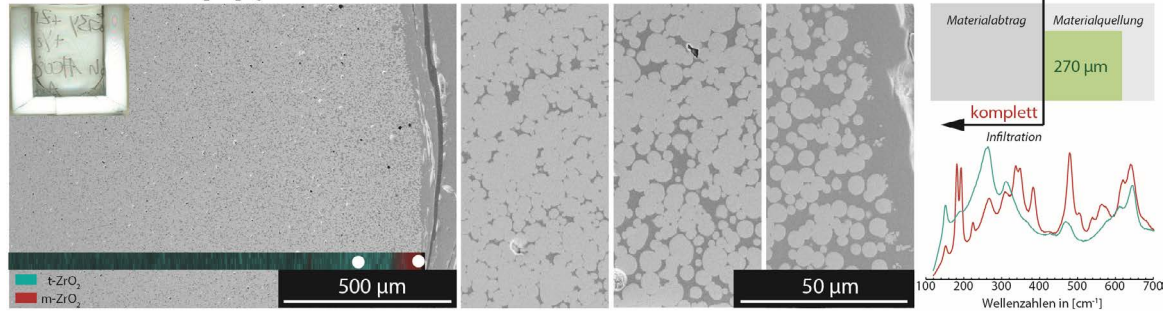
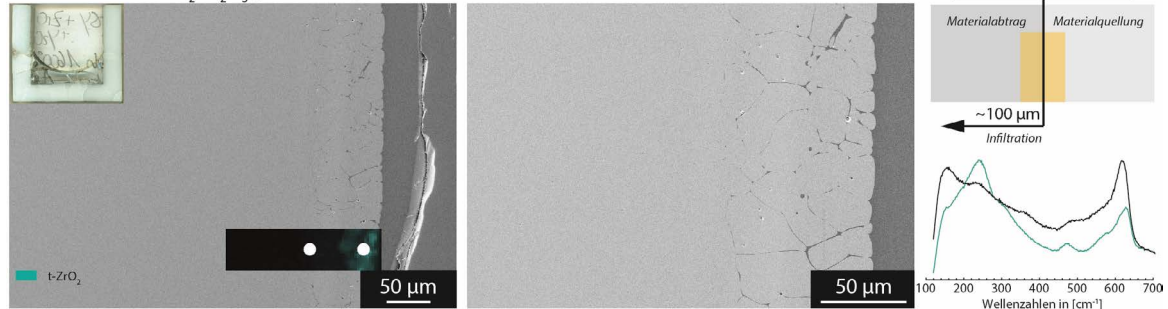
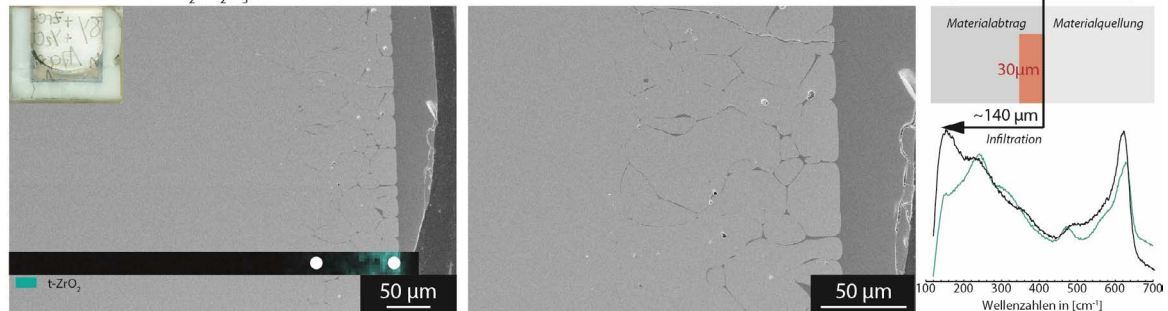
#58 SG3Y + CAS+ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1600°C/6h)#60 SG3Y + CAS+ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1650°C/6h)#57 T8Y + CAS+ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1600°C/6h)#59 T8Y + CAS+ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1650°C/6h)

Abb. 6.4-51: Vergleich der Korrosionsphänomene des SG3Y- (oben) und des T8Y-Materials (unten) im Kontakt zur ZrO<sub>2</sub>- und Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gesättigten CAS-Schmelze nach 6 h bei 1600°C bzw. 1650°C.

Beides spricht für eine steigende, wenn auch geringfügige Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Auslaugung. Eine Erhöhung der ZrO<sub>2</sub>- bzw. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Löslichkeit in der CAS-Schmelze durch einen Temperaturanstieg ist somit wahrscheinlich. Die Unterschiede sind aber so gering, dass bedeutende Löslichkeitsunterschiede, die die Korrosionskinetik beeinflussen, ausgeschlossen werden können. EMP-Analysen zur genaueren Untersuchung der Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verteilung in den entsprechenden Körnern und zur Bestimmung der absoluten ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte der Schmelze nach 6 h bei 1650°C sind nicht durchgeführt worden.

## CMAS/CMAS+

Ziel der Versuchsreihen bei niedrigeren Temperaturen (1400°C) war es, die Diffusionsgeschwindigkeit in den sehr niedrigviskosen CMASs-Schmelzen herabzusetzen. Die resultierende Viskositätserhöhung behindert den diffusive Abtransport des gelösten  $ZrO_2$  bzw. ausgelaugten  $Y_2O_3$  in die freie Schmelze so stark, dass sich im Kontakt zum T8Y-Material einer doppelten Korrosionsschicht bilden kann (siehe Abb. 6.4-52), wie sie auch bei der Korrosion durch die CAS-Schmelze entsteht.

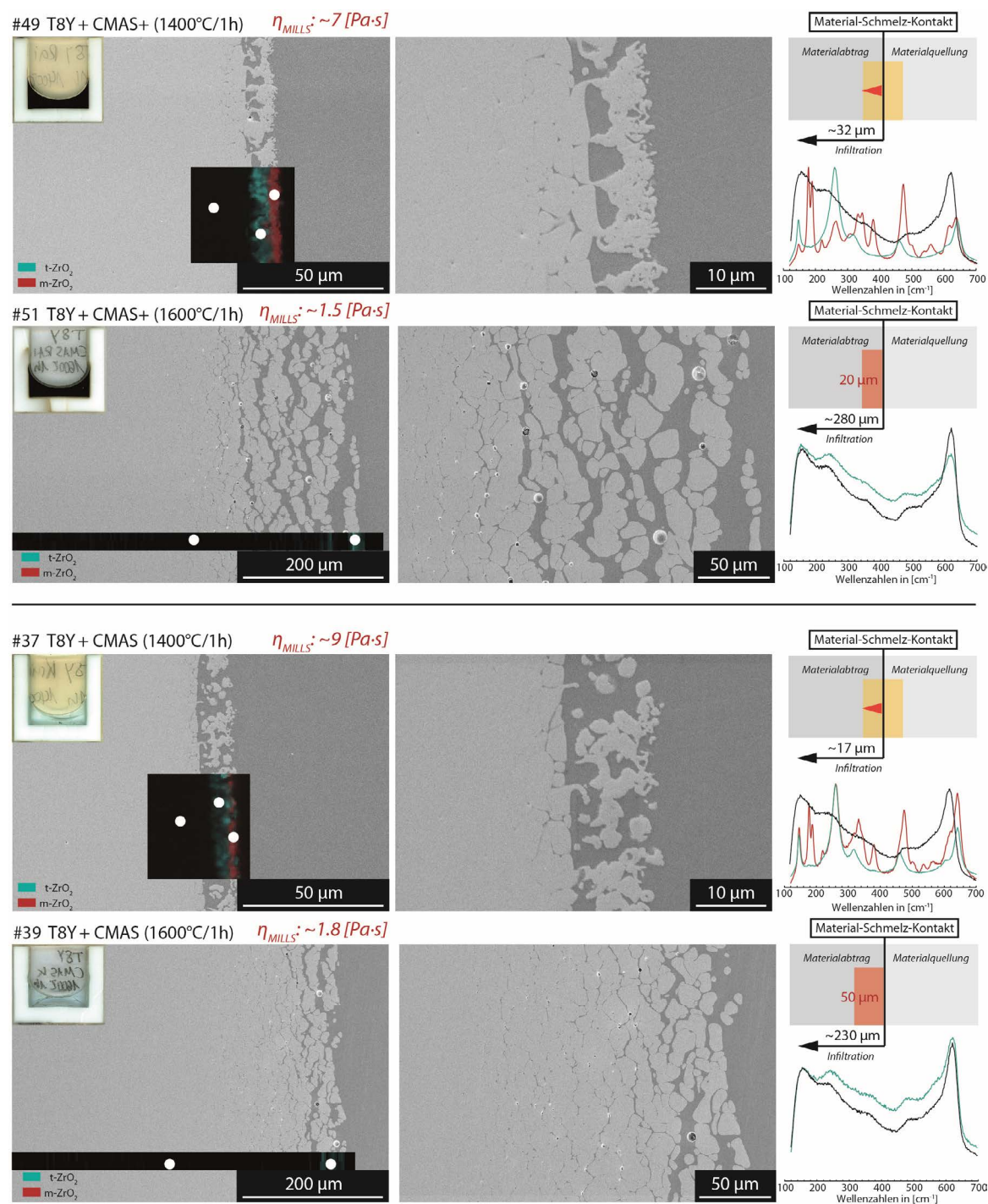


Abb. 6.4-52: Vergleich der Korrosionsphänomene des T8Y-Materials im Kontakt zur CMAS+-Schmelze (oben) und zur CMAS-Schmelze (unten) nach 1 h bei 1400°C bzw. 1600°C.

Ebenfalls wird durch die Viskositätssenkung die Infiltrationswirkung und die Korngrenzphasenauflösung/Kornseparation herabgesetzt. Der Vergleich der T8Y-Probe im Kontakt zu den CMASs-Schmelzen nach 1 h bei 1600°C und 1 h bei 1400°C zeigt, dass es bei niedrigerer Temperatur zu einem anderen Korrosionsverhalten kommt als bei höherer Temperatur.

Durch die Temperatursenkung um 200°C bleiben die übrigen Eigenschaften der Schmelzen, wie Basizität und auch das Benetzungsverhalten (siehe Kapitel 4.5 & 5.2) weitestgehend unbeeinflusst, die Viskosität der CMAS- bzw. CMAS+-Schmelze erhöht sich aber von 1,8/1,5 Pa·s um ca. 400 %! auf ~9/~7 Pa·s. Diese erhöhte Viskosität, vergleichbar der der CAS-Schmelze bei 1600°C (~6 Pa·s), führt dazu, dass das gelöste Material nicht mehr so effektiv in die freie Schmelze abtransportiert werden kann. Die Erhöhung reicht aus, um eine direkte Wiederausfällung von t-ZrO<sub>2</sub> nach der stabilisatorverlustbedingten Destabilisierung und vorübergehenden Komplettauflösung der c-ZrO<sub>2</sub>-Phase zu ermöglichen. Im Gegensatz zur Bulkauflösung bei den 1600°C Proben, zeigt das FSZ-Material bei 1400°C die bekannte Doppelschichtbildung, wie sie bereits aus den Korrosionsstudien mit der CAS-Schmelze bekannt ist. Durch die Viskositätserhöhung wird auch das Kriechverhalten der Schmelzen herabgesetzt. Dies schwächt die Korngrenzphasenauflösung (Infiltrationswirkung) und den damit einhergehenden Kornseparationsprozess. Auch sorgt die Viskositätserhöhung, in Kombination mit einer verringerten ZrO<sub>2</sub>-Löslichkeit, für eine Abschwächung der Materialauflösung, was durch die gemessenen, niedrigeren Materialabtragsraten belegt wird.

Die zugehörigen Raman-Phasenmappings der korrodierten T8Y-Proben bei 1400°C in den CMASs-Schmelzen belegen, dass sich die Korrosionsprozesse in der CAS-Schmelze bei 1600°C und den CMASs-Schmelzen bei 1400°C gleichen. Es ist zur Ausbildung einer doppelten Korrosionsschicht gekommen, wobei das destabilisierte c-ZrO<sub>2</sub> am äußeren Rand der inneren Schicht komplett aufgelöst wird, dabei Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> an die Schmelze abgibt und wieder direkt als vorgelagertes t-ZrO<sub>2</sub> ausfällt. Die t-ZrO<sub>2</sub>-Phase wächst dabei bevorzugt an den Eckpunkten der c-ZrO<sub>2</sub>-Körner auf. Mit fortschreitender Korrosion wachsen die t-ZrO<sub>2</sub>-Körner und bilden eine äußere Korrosionsschicht, die im Zuge der weiteren Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Auslaugung bis zur m-ZrO<sub>2</sub>-Phase destabilisiert wird. Auch dies konnte mittels Raman-Messungen belegt werden, wie Abb. 6.4-53 zeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die großen Körner der inneren Schicht keine t-ZrO<sub>2</sub>-Anteile aufweisen. Die t-ZrO<sub>2</sub>-Phase entsteht erst durch die Wiederausfällung an den Ecken der c-ZrO<sub>2</sub>-Körner. Diese

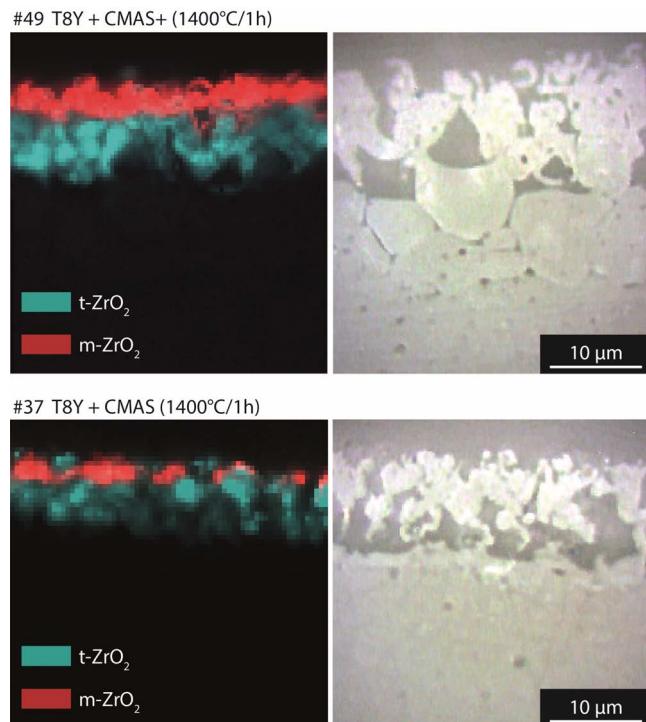


Abb. 6.4-53: Raman-Phasenmappings der doppelten Korrosionsschicht des T8Y-Materials im Kontakt zu den CMASs-Schmelzen bei 1400°C.

dies konnte mittels Raman-Messungen belegt werden, wie Abb. 6.4-53 zeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die großen Körner der inneren Schicht keine t-ZrO<sub>2</sub>-Anteile aufweisen. Die t-ZrO<sub>2</sub>-Phase entsteht erst durch die Wiederausfällung an den Ecken der c-ZrO<sub>2</sub>-Körner. Diese

werden durch die fortschreitende  $Y_2O_3$ -Auslaugung in die  $m-ZrO_2$ -Phase umgewandelt. Damit entspricht der Korrosionsprozess in den CMASs-Schmelzen bei  $1400^\circ C$  dem in der CAS-Schmelze bei  $1600^\circ C$  (vgl. Kapitel 6.3.3). Durch die Experimente mit den CMAS-Schmelzen bei unterschiedlicher Temperatur konnte anhand des FSZ-Materials belegt werden, dass die Viskosität einer Schmelze einen entscheidenden Einfluss auf das Korrosionsverhalten hat.

Inwiefern sich diese Viskositätserhöhung der CMASs-Schmelzen auf das Korrosionsverhalten der übrigen YSZ-Materialien (SG3Y & IBU3Y) und des MSZ-Materials IBU10Mg auswirkt, ist in den folgenden Abbildungen Abb. 6.4-54 und Abb. 6.4-55 dargestellt.

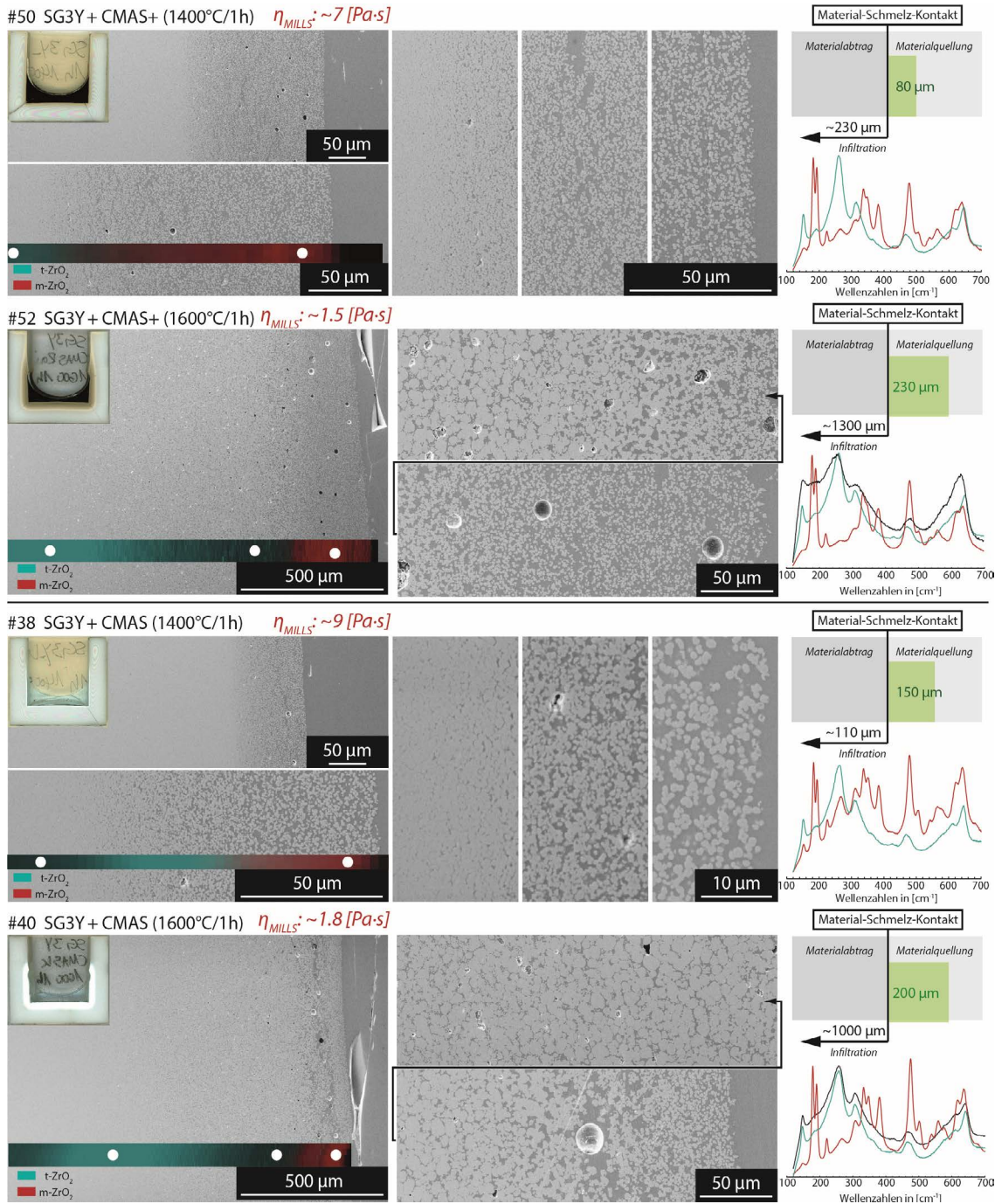


Abb. 6.4-54: Vergleich der Korrosionsphänomene des SG3Y-Materials im Kontakt zur CMAS+-Schmelze (oben) und zur CMAS-Schmelze (unten) nach 1 h bei  $1400^\circ C$  bzw.  $1600^\circ C$ .

Abb. 6.4-54 zeigt den Vergleich der Korrosion des SG3Y-Materials im Kontakt zur CMAS+- bzw. CMAS-Schmelze bei 1400°C und 1600°C. Auch hier hat die Viskositäts-erhöhung zu einer deutlichen Herabsetzung der Infiltration (Materialquellung) geführt. Auch die Transformation in die monokline Phase ist in beiden Proben weniger stark ausgeprägt. Der Zersetzungsprozess der t-ZrO<sub>2</sub>- in die m-ZrO<sub>2</sub>-Phase erfolgt dabei entsprechend des in Kapitel 6.4.3.5 „Einfluss Korngröße“ vorgestellten Zersetzungsprozess von t-ZrO<sub>2</sub>-Körnern.

Im Unterschied zu der 1400°C-Probe zeigt die 1600°C-Probe in den Raman-Punktmessungen im Anschluss an den m-ZrO<sub>2</sub>-Bereich deutliche Signale einer kubischen Phase. Diese entsteht durch die Aufnahme der im ZrO<sub>2</sub>-Gitter löslichen CaO- bzw. MgO-Komponente (siehe Kapitel 6.4.3.3 „Einfluss Stabilisatorgehalt“). Es liegt somit eine sekundäre Stabilisierung durch Schmelzkomponenten (Fremdstabilisierung) vor, wie sie auch bereits im Schieberplattenmaterial nach der industriellen Anwendung festgestellt wurde (siehe Kapitel 6.1). Die Aufnahme/Löslichkeit von CaO in den Körnern einer ZrO<sub>2</sub>-Feuerfestkeramik wird häufig in der Literatur mit der Basizität der Schmelze in Verbindung gebracht (detaillierte Diskussion siehe Kapitel 6.4.3.9 „Einfluss Basizität“). Die durch die zusätzliche Aufnahme von CaO/MgO stabilisierten c-ZrO<sub>2</sub> Körner zeigen das bereits in der Literatur beschriebene riesenhafte Kornwachstum, das auch in der Schieberplatten Probe (vgl. Abb. 6.1-2 & Abb. 6.1-3) beobachtet wurde.

In Abb. 6.4-55 ist der Vergleich der CMASs-Schmelzen bei 1400°C bzw. 1600°C im Kontakt zum höherporösen IBU3Y-Material dargestellt. Dabei fallen die Unterschiede zwischen 1600°C und 1400°C sehr drastisch aus, wie bereits anhand der Schliffbilder zu erkennen ist. Die bei 1600°C sehr niedrigviskose CMASs-Schmelzen dringen bereits nach 0,5 h, begünstigt durch die hohe Korngrenzphasenkonzentration und dem Porenanteil von 5 %, sehr weit ins Materialinnere vor. Durch den Effekt der Porenausdehnung (siehe Kapitel 6.4.3.6 „Einfluss der Porosität“) schäumt das IBU3Y-Material sehr stark auf. Wie bereits zuvor beim SG3Y-Material, kommt es auch im IBU3Y-Material bei der jeweiligen 1600°C-Probe im Anschluss an den m-ZrO<sub>2</sub>-dominierten Bereich zu einer Stabilisierung der kubischen Phase. EMPA-Profilmessungen wurden an dieser Probe allerdings nicht durchgeführt, es ist aber davon auszugehen, dass es auch bei der IBU3Y-Probe zu einer verstärkten Aufnahme von CaO bzw. MgO gekommen ist, welche die Stabilisierung in die c-ZrO<sub>2</sub>-Phase erklärt. Auch ein übermäßiges Kornwachstum ist zu erkennen.

Wie auch bei den SG3Y-Proben, ist in den 1400°C-Proben ein solches Übermäßiges Wachstum nicht feststellbar. Ebenfalls fehlt der Nachweis einer kubischen Phase. Das Fehlen letzterer ist auf die zu niedrige Temperatur von 1400°C zurückzuführen, da die Neubildung einer c-ZrO<sub>2</sub>-Phase thermodynamisch verhindert wird.

Auch der Aufschäumungseffekt ist deutlich schwächer als bei 1600°C. Dies ist auf die höhere Viskosität der CMASs-Schmelzen und die geringere Gasvolumenausdehnung zurückzuführen. Hinzu kommt, dass es zusätzlich zu einer deutlich geringeren Infiltration zu einer weniger starken Korngefügezerstörung kommt, welche beide Grundvoraussetzungen für eine starke Materialaufschäumung sind (siehe Kapitel 6.4.3.5 „Einfluss Korngröße“).

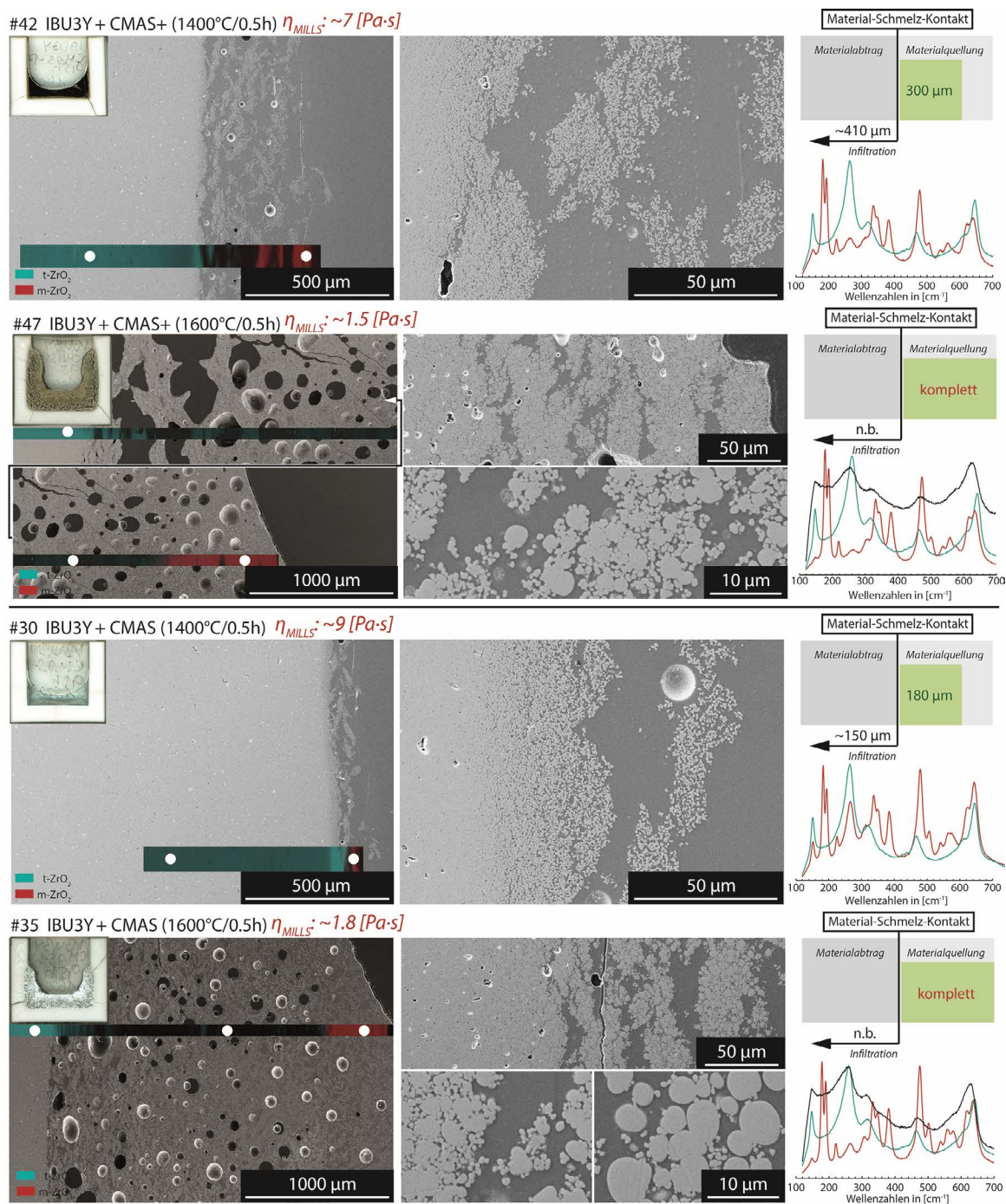


Abb. 6.4-55: Vergleich der Korrosionsphänomene des IBU3Y-Materials im Kontakt zur CMAS+-Schmelze (oben) und zur CMAS-Schmelze (unten) nach 1 h bei 1400°C bzw. 1600°C.

Der Temperatureinfluss wurde ebenfalls anhand der IBU10Mg-Proben analysiert. Abb. 6.4-56 zeigt das IBU10Mg-Material im Kontakt zu den beiden CMASs-Schmelzen bei 1400°C und 1600°C. Die allgemeinen Korrosionserscheinungen des IBU10Mg-Materials im Kontakt zu den CMASs-Schmelzen wurden bereits ausführlich in Kapitel 6.4.3.4 „Einfluss Stabilisatorotyp“ diskutiert. Im Vergleich zu den 1600°C-Proben sind in den 1400°C-Proben die Infiltration und Transformationstiefe, bedingt durch die Viskositätserhöhung, deutlich weniger stark ausgeprägt. Hinzu kommt, dass eine Delaminierung ganzer Kornlagen durch die laterale Ausdehnung, als Folge der Transformation in die monokline Phase, in den 1400°C-Proben nicht statt-



findet, obwohl es nachweislich zu einer kompletten Destabilisierung (vgl. Raman-Phasenmapping) durch die MgO-Auslaugung, gekommen ist. Wahrscheinlich spielt auch hierbei die deutlich höhere Viskosität der Schmelzen eine entscheidende Rolle.

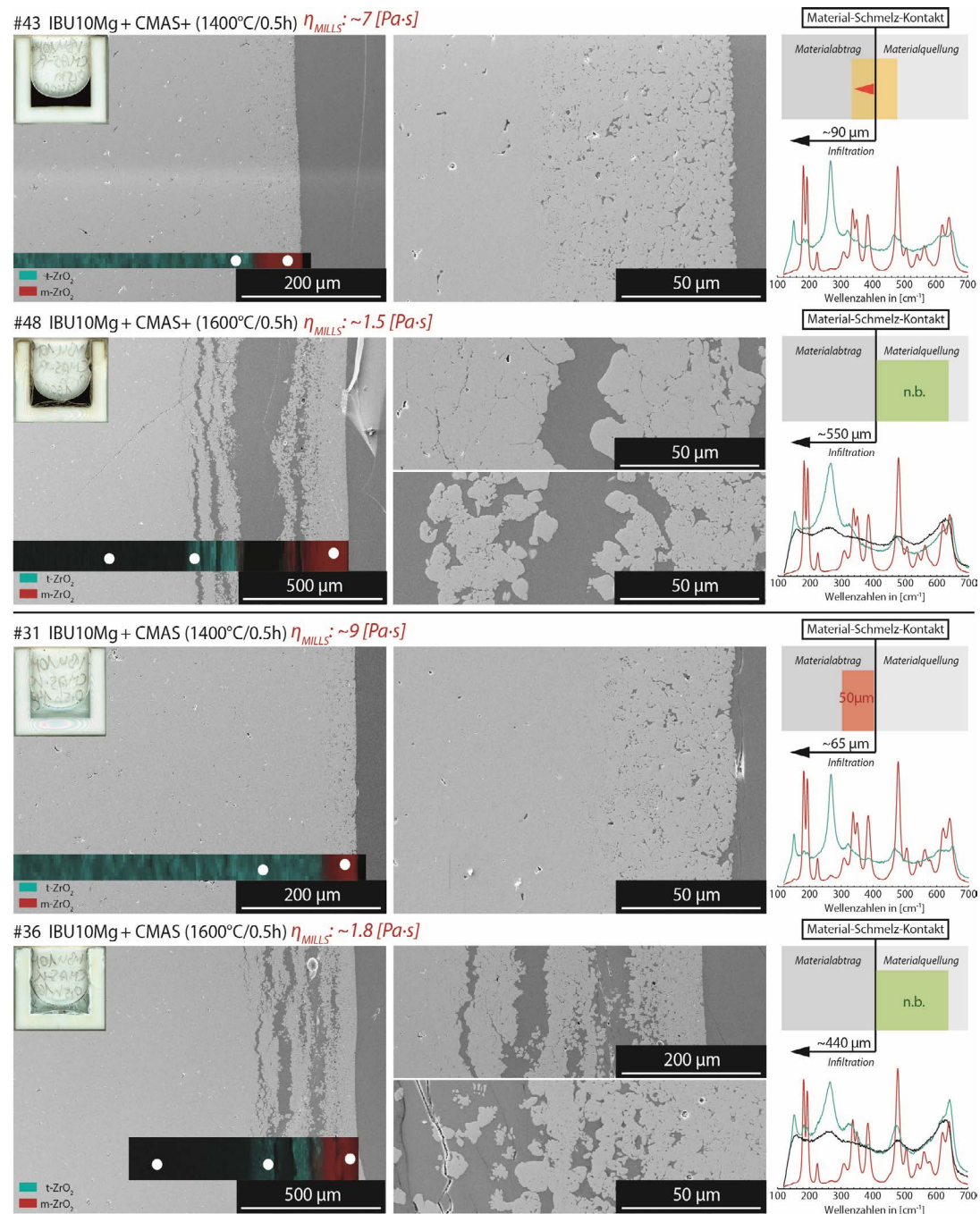


Abb. 6.4-56: Vergleich der Korrosionsphänomene des IBU10Mg-Materials im Kontakt zur CMAS+-Schmelze (oben) und zur CMAS-Schmelze (unten) nach 0,5 h bei 1400°C bzw. 1600°C.

## Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die temperaturbedingten Änderungen der Schmelzviskosität und die dadurch bedingten Änderungen in den Diffusionsgeschwindigkeiten des gelösten  $ZrO_2/Y_2O_3$  den Korrosionsprozess stark beeinflussen.

Die Ergebnisse der Korrosion durch die CAS-Schmelze in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Abb. 6.4-57 zusammengefasst.

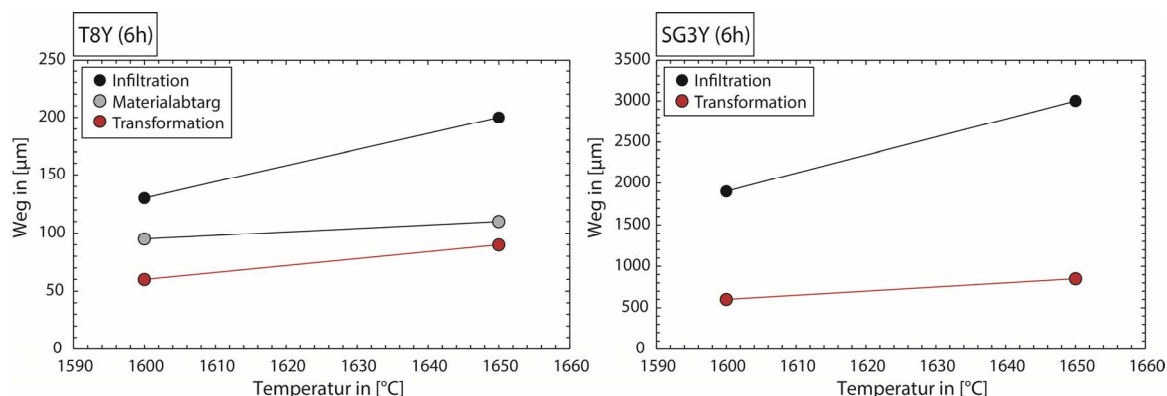


Abb. 6.4-57: Infiltrationstiefe (Symbole in „Schwarz“), Materialabtrag (Symbole in „Grau“) und Transformationstiefe (Symbole in „Rot“) der Proben T8Y (links) und SG3Y (rechts) nach 6 h bei 1600°C bzw. 1650°C.

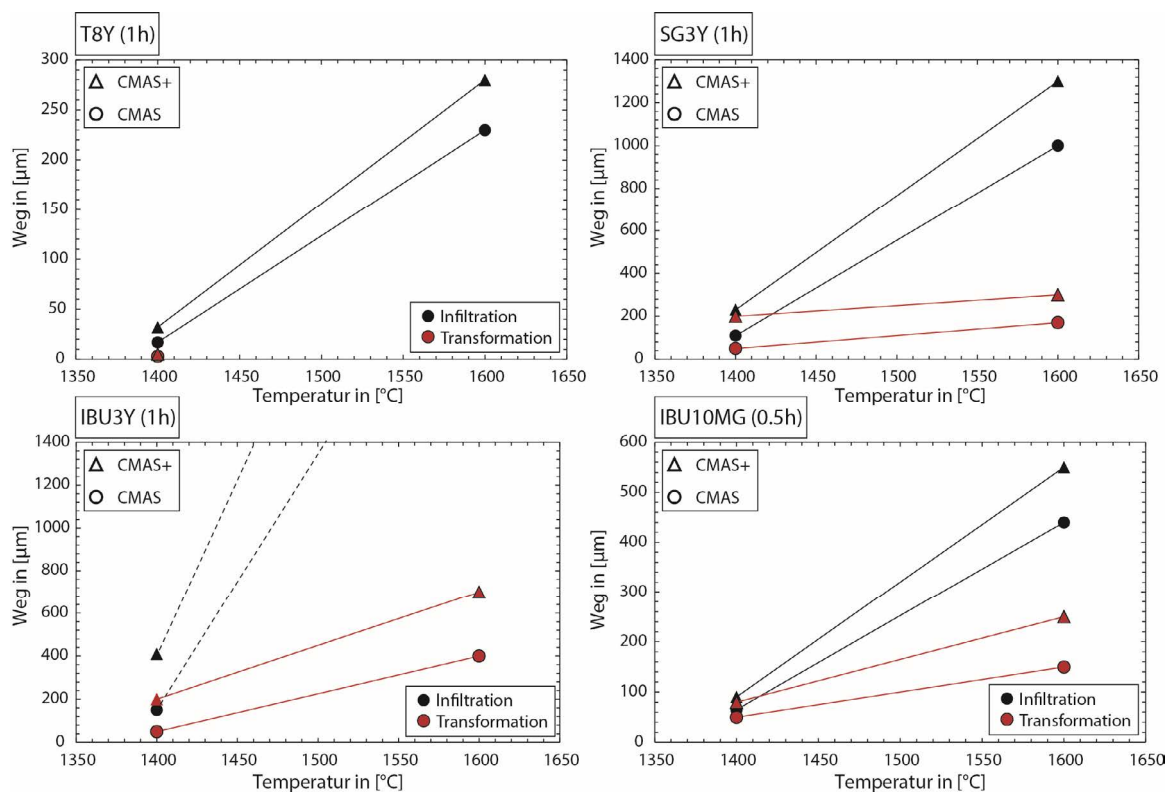


Abb. 6.4-58: Infiltrationstiefe (Symbole in „Schwarz“) und Transformationstiefe (Symbole in „Rot“) der Proben T8Y, SG3Y und IBU3Y nach 1 h und der IBU10Mg-Probe nach 0,5 h im Kontakt zur CMAS+- bzw. CMAS-Schmelze bei 1400°C (7 bzw. 9 Pa-s) und 1600°C (1,5 bzw. 1,8 Pa-s).

Eine Reduzierung der Viskosität führt in allen Proben zu einer erhöhten Infiltration, einem erhöhten Materialabtrag und einer verstärkten Transformation in die m-ZrO<sub>2</sub>-Phase. Auch bei den CMASs-Schmelzen führt eine Änderung in Temperatur bzw. Viskosität zu einer Änderung in der Korrosionsintensität. Bedingt durch die Viskositätsunterschiede ergeben sich im Kontakt zum vollstabilisierten T8Y-Material sogar grundlegende Unterschiede in der Korrosionskinetik. Anders als bei 1400°C wird bei 1600°C, durch die niedrige Viskosität der Schmelzen, das aufgelöste ZrO<sub>2</sub> umgehend von der Korrosionsfront diffusiv abtransportiert, sodass sich keine äußere Korrosionsschicht durch Wiederausfällung bilden kann. In Abb. 6.4-58 sind die

Ergebnisse der Experimente mit den CMASs-Schmelzen bei 1400°C und 1600°C Zusammengefasst.

Eine Steigerung der Viskosität durch Temperatursenkung führt in allen Proben zu einer verminderten Infiltration und einer geringeren Transformation in die m-ZrO<sub>2</sub>-Phase.

#### 6.4.3.9 Einfluss Basizität

Der Einfluss der „Basizität“ wird in der Literatur mit den unterschiedlichsten Korrosionserscheinungen von stabilisierten ZrO<sub>2</sub>-Materialien, im Kontakt zu silikatischen Schmelzen und Schlacken unterschiedlichster Zusammensetzung, in Verbindung gebracht. Dies ist auf unterschiedliche Definitionen von „Basizität“ zurückzuführen (vgl. Kapitel 4.5). So ist beispielsweise die Rede von einer Basizitätsabhängigkeit der CaO-Löslichkeit im ZrO<sub>2</sub>-Gitter<sup>[309]</sup>, einer Basizitätsabhängigkeit der Infiltrationstiefe und Kornseparierung, was auf den direkten Zusammenhang von Basizität und Viskosität zurückzuführen ist<sup>[303]</sup>, aber auch von einer Basizitätsabhängigkeit der kompletten Materialauflösung in die angreifende Schmelzphase<sup>[36]</sup>. Die den genannten Studien<sup>[36, 303, 309]</sup> zugrunde liegende Basizität ist allerdings verschieden definiert. So gibt es in der Literatur unterschiedliche Auslegungen der Basizität in Verbindung mit den angeführten Korrosionserscheinungen, die im Folgenden getrennt voneinander betrachtet werden. Anhand der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Korrosionsexperimente wird zunächst (1) der Einfluss der „Basizität“ auf die CaO-Aufnahme in die ZrO<sub>2</sub>-Struktur betrachtet. Daran anschließend wird (2) die Basizitätsabhängigkeit der Infiltration und Kornseparation, was größtenteils eine Viskositätsabhängigkeit darstellt (siehe vorheriger Abschnitt), analysiert und abschließend (3) der Einfluss der „Basizität“ auf das Auflöseverhalten der ZrO<sub>2</sub>-Keramik evaluiert.

#### CaO Einbau ins ZrO<sub>2</sub>-Gitter

Die Basizität hat laut Literatur einen großen Einfluss auf die Bildung des Korrosionsprodukts CaZrO<sub>3</sub> bzw. auf die CaO-Löslichkeit im ZrO<sub>2</sub>-Gitter und somit auch auf die Korrosion von stabilisiertem ZrO<sub>2</sub> im Kontakt zu silikatischen Schmelzen. PARK<sup>[309]</sup> hat in seiner Arbeit von 2007 thermodynamische Berechnungen zum Thema CaZrO<sub>3</sub>-Bildung im CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>+CaF<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub> System durchgeführt, die ebenfalls experimentell überprüft wurden. Dabei konnte der Autor zeigen, dass die CaZrO<sub>3</sub>-Bildung sehr stark von dem CaO/SiO<sub>2</sub> Verhältnis, einer sehr einfachen Definition der Basizität nach BLUM<sup>[196]</sup>, abhängt. Im Gegensatz zu PARK<sup>[309]</sup> wird der Ausdruck „Basizität“ in dieser Arbeit im Zusammenhang mit den CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis ausdrücklich nicht verwendet, da die Basizität einer Schmelze, je nach Definition, nicht nur von CaO und SiO<sub>2</sub> abhängt, sondern sich sehr viel komplexer zusammensetzt. So spielen die Gehalte von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Fe<sub>x</sub>O aber auch die nicht sehr häufig vertretenen Na<sub>2</sub>O und K<sub>2</sub>O eine Rolle. Deshalb wird im Folgenden der Ausdruck C/S-Verhältnis gebraucht, um eine falsche Assoziation zu vermeiden.

Sind in einer silikatischen Schmelze auch netzwerkstabilisierende Komponenten wie z.B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anwesend, muss ein Teil der anwesenden netzwerkmodifizierenden Komponenten wie

CaO (ggf. MgO, Na<sub>2</sub>O, etc.) zum Ladungsausgleich für die [AlO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>-Tetraeder aufgewendet werden (siehe Kapitel 4.2). Nach der Reihenfolge der stärksten Basizität geschieht dies, sobald vorhanden, zuerst mit Na<sub>2</sub>O, dann CaO und am Ende MgO. In der CAS-, CMAS- und CMAS+-Schmelze wird somit ein, dem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. [AlO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>-Tetraeder-Gehalt entsprechender Anteil zum Ladungsausgleich herangezogen und strukturell im Glasnetzwerk gebunden. Dieser Anteil steht somit dem Einbau ins ZrO<sub>2</sub>-Gitter nicht zur Verfügung. In der Fe<sub>x</sub>O-haltigen CMAS+-Schmelze ist zusätzlich zum Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ein sehr großer, netzwerkstabilisierender Teil Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vorhanden. Letzteres bindet ebenfalls einen Teil des nach dem Ladungsausgleich der [AlO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>-Tetraeder übriggebliebenen freien CaO (Diskussion siehe Kapitel 4.2). Somit muss der freie CaO-Anteil in der CMAS+-Schmelze weiter um den Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteil reduziert werden. Somit muss der „freie“ CaO-Gehalt um den strukturell gebundene CaO-Anteil korrigiert werden, um ein C<sup>frei</sup>/S-Verhältnis im Sinne von PARK<sup>[309]</sup> zu berechnen. Im Folgenden wird deshalb beim C/S-Verhältnis, das bereits zwecks Ladungsausgleich korrigiert wurde, vom C<sup>frei</sup>/S-Verhältnis gesprochen. Die für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten C<sup>frei</sup>/S-Verhältnisse wurden wie folgt berechnet.

Von der idealen Zusammensetzung der Schmelzen in [mol%] ausgehend, wurden vom CaO-Gehalt die Anteile von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (bei den Fe<sub>x</sub>O haltigen Schmelzen wird vereinfachend von einer vollständigen Oxidation zu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ausgegangen) abgezogen, um das Verhältnis von „freiem“ CaO zu „kompensiertem“ CaO (C<sup>frei</sup>/C<sup>komp</sup>) zu bestimmen. Dieses Verhältnis wurde auf den CaO<sub>Gesamt</sub> übertragen, um CaO<sup>frei</sup> zu berechnen. Die errechneten Werte für das CaO<sup>frei</sup> der untersuchten Schmelzen sind in Tab. 6.4-2 angegeben.

Tab. 6.4-2: Berechnete Werte für den nicht strukturell im Glasnetzwerk gebundene CaO-Anteil C<sup>frei</sup> in [wt%] bzw. [mol%] und die sich daraus ergebenden C<sup>frei</sup>/S-Verhältnisse der Schmelzen CAS, CMAS, CMAS+ und syn.S.

Schmelze	Oxide in [wt%]								C <sup>frei</sup>	C <sup>frei</sup> /S	C <sup>frei</sup> /C <sup>komp</sup>
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	NiO				
CAS	20,16	43,19	36,65	---	---	---	---	0	0		
CMAS	33,13	48,13	11,86	6,94	---	---	---	26,59	0,55		
CMAS+	29	44	11	6	8	---	2	19,75	0,45		
Syn.S.	32,4	23,5	12,5	5,4	17,5	8,9	---	19,37	0,82		
Oxide in [mol%]											
CAS	25	50	25	---	---	---	---			1,0	
CMAS	35,3	48,13	6,96	9,62	---	---	---			4,072	
CMAS+	32,67	46,26	6,81	9,4	3,61	---	1,69			2,135	
Syn.S.	39,56	26,78	8,4	9,17	7,5	8,6	---			1,488	

Nach PARK<sup>[309]</sup> kommt es erst bei einem C/S von >1,5 zu einer Bildung von CaZrO<sub>3</sub>. Dabei regiert das CaO der Schmelze mit dem gelösten ZrO<sub>2</sub> unter der Bildung von CaZrO<sub>3</sub>, das mit einer Gibbs-Energie von ΔG<sub>~</sub>-77 kJ/mol bei 1600°C stabil vorliegt. Auch wenn die Basizität der verwendeten Schmelzen, berechnet nach den verschiedenen klassischen Modellen, z.T. deutlich über 2,5 liegen (vgl. Kapitel 4.5), wurde ein C/S-Verhältnis von 1,5 in keiner der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Schmelzen erreicht, zumal es durch die Korrektur zu C<sup>frei</sup>/S nochmals deutlich abnimmt (max. 0,82 in der synthetischen Schlacke). Die Bildung einer CaZrO<sub>3</sub>-Phase ist somit nach PARK<sup>[309]</sup> thermodynamisch nicht möglich. Bestätigt wurde dies durch die μ-XRD<sup>2</sup>-Analysen der korrodierten Tiegel- /Sättigungsproben, anhand derer keine CaZrO<sub>3</sub>-Phase nachgewiesen werden konnte (vgl. Kapitel 6.4.2). Da nach PARK<sup>[309]</sup> aber

nicht nur die  $\text{CaZrO}_3$ -Bildung, sondern auch die  $\text{CaO}$ -Löslichkeit im  $\text{ZrO}_2$ -Gitter vom C/S-Verhältnis abhängig ist, wurden die maximale  $\text{CaO}$ -Einlagerung in den  $\text{ZrO}_2$ -Körnern nach dem Schmelzkontakt ermittelt. Dies wurde anhand der für 200 h ausgelagerten Sättigungsproben durchgeführt, um sicherzustellen, dass der ermittelte  $\text{CaO}$ -Gehalt die Gleichgewichtsbedingungen repräsentiert. Hierfür wurden EMPA-Profilmessungen einzelner Körner durchgeführt, um ggf. korninterne Konzentrationsunterschiede in Folge von unvollständig abgelaufenen Diffusionsprozessen aufzuzeigen bzw. letztere ausschließen zu können. Die Analysen der 200 h Proben sind in Abb. 6.4-59 dargestellt. Angegeben werden alle im  $\text{ZrO}_2$ -Gitter gelösten Oxidkomponenten in [wt%]. Die Durchschnittswerte wurden über mehrere Körner gemittelt.

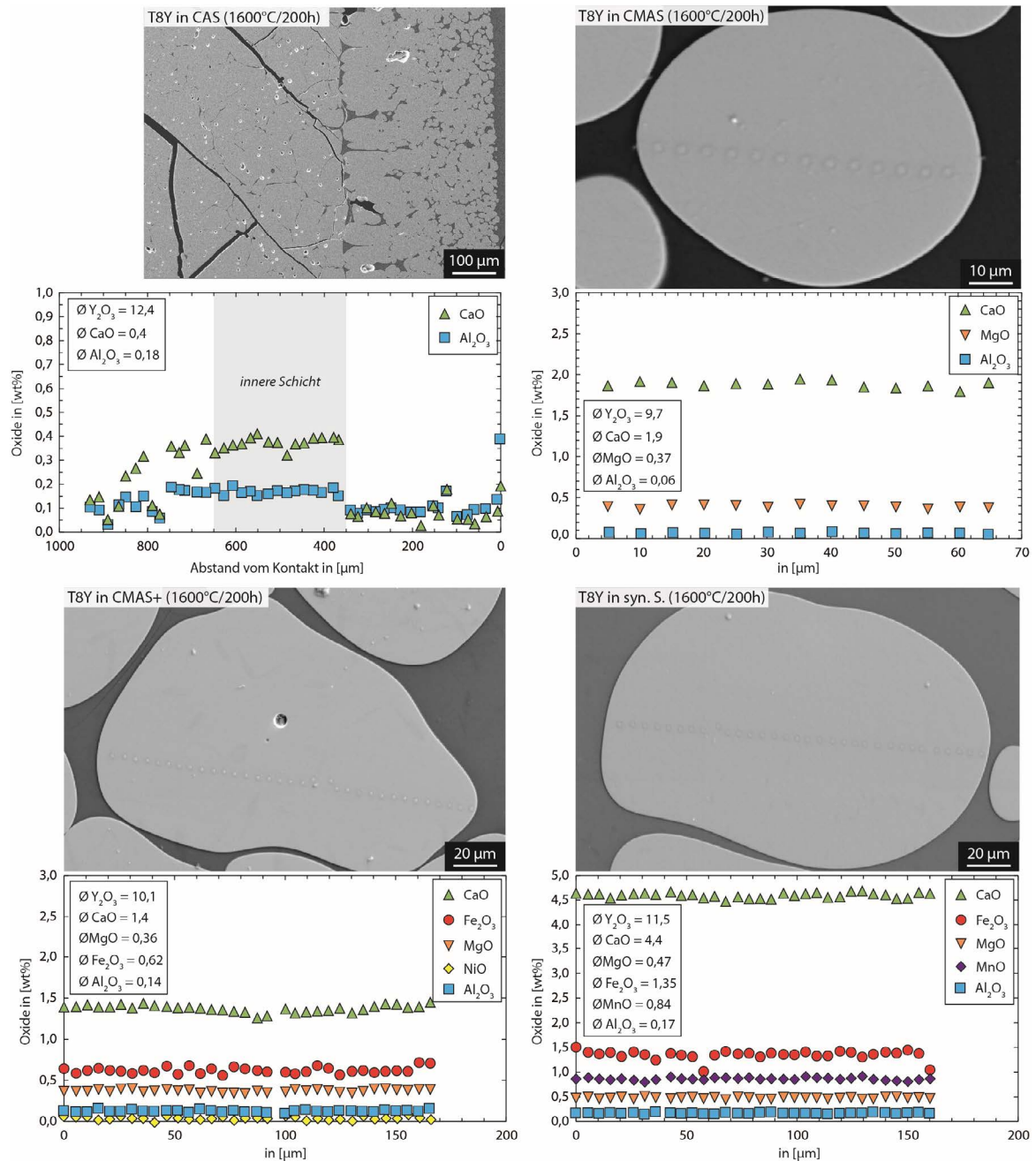


Abb. 6.4-59: EMPA-Profilmessungen über die korrodierten Bereiche/Körner des T8Y-Materials nach 200 h bei 1600°C im Kontakt zur CAS-, CMAS-, CMAS+-Schmelze und syn.S. mit den jeweils über mehrere Körner (bzw. innere Korrosionsschicht bei CAS) gemittelten Gehalten an  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$  und  $\text{NiO}$ ).

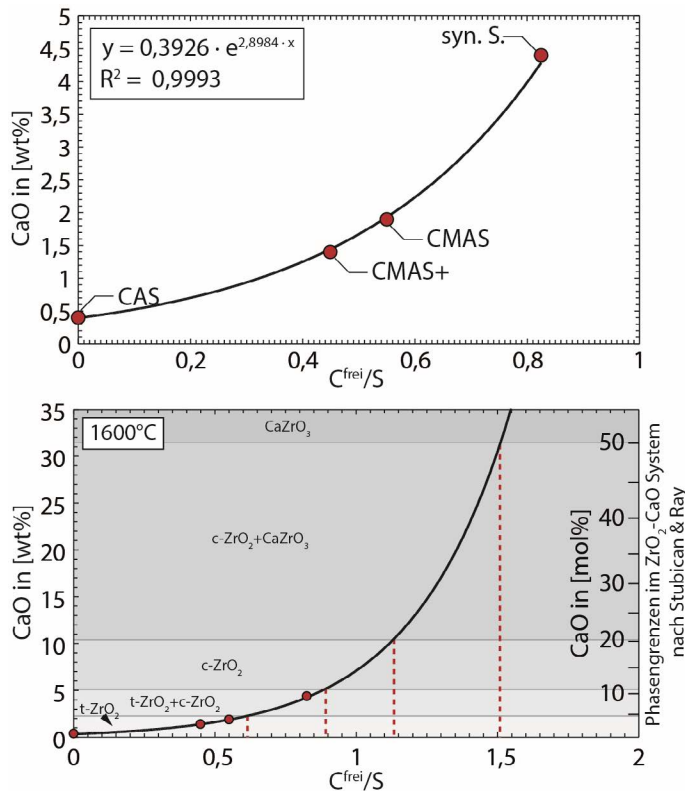


Abb. 6.4-60: Plot der in den  $ZrO_2$ -Körnern gemessenen CaO-Werte gegen die ermittelten  $C^{frei}/S$ -Verhältnisse der Schmelzen mit bestimmter Ausgleichsfunktion (oben). Ausgleichsfunktion mit eingetragenen Phasenstabilitätsfelder des  $ZrO_2$ -CaO-Systems nach STUBICAN & RAY (1977) bei  $1600^\circ C$  (unten).

Eine Einlagerung von CaO ins  $ZrO_2$ -Gitter konnte in allen Experimenten mit CaO-haltigen Schmelzen beobachtet werden. In den einzelnen  $ZrO_2$ -Körnern konnten keine CaO-Konzentrationsgefälle nachgewiesen werden, was auf vollständig abgelaufene Diffusionsprozesse und folglich auf Gleichgewichtsbedingungen zwischen Schmelze und  $ZrO_2$ -Körner schließen lässt. Bei Vergleich der unterschiedlichen Schmelzen fällt auf, dass es z.T. deutliche Unterschiede in den gelösten CaO-Gehalten der  $ZrO_2$ -Körner gibt. Nach PARKI<sup>[309]</sup> hängt dies mit der Basizität bzw. dem C/S-Verhältnis der Schmelze zusammen. Da nicht alles CaO für den Einbau ins  $ZrO_2$ -Gitter zur Verfügung steht, wurden die nominellen C/S-Verhältnisse der untersuchten Schmelzen, wie oben beschrieben, nach  $C^{frei}/S$  korrigiert.

In Abhängigkeit vom  $C^{frei}/S$ -Verhältnis kommt es zu einer definierten Löslichkeit von CaO im  $ZrO_2$ -Gitter. Abb. 6.4-60 (oben) zeigt einen Zusammenhang zwischen dem gelösten CaO-Gehalt und dem  $C^{frei}/S$ -Verhältnis der Schmelzen. Aus diesem Zusammenhang lässt sich eine Funktion zur Berechnung des bei  $1600^\circ C$  im  $ZrO_2$ -Gitter gelösten CaO-Anteils in Abhängigkeit vom  $C^{frei}/S$ -Verhältnis der Schmelze ableiten (Gl. 6.4-8).

$$\text{Gl.6.4-8} \quad y = 0,3926 \cdot e^{2,8984 \cdot x}$$

Unter der Beachtung der Phasengrenzen bei  $1600^\circ C$  im  $ZrO_2$ -CaO-System nach STUBICAN & RAY<sup>[61]</sup>, ergeben sich folgende Abhängigkeiten zwischen dem  $C^{frei}/S$ -Verhältnis der angreifenden Schmelze und dem gelösten CaO-Gehalt in den jeweils stabilen CaO- $ZrO_2$  Phasen (Abb. 6.4-60 unten).

- I. Rein CaO-stabilisiertes t- $ZrO_2$  ist im Kontakt zu Schmelzen mit einem  $C^{frei}/S < 0,61$  stabil.
- II. Bei  $0,61 < C^{frei}/S < 0,9$  befindet sich die Mischungslücke zwischen t- $ZrO_2$  und c- $ZrO_2$  und es bilden sich hoch-stabilisierte c- $ZrO_2$ -Körner neben niedrig-stabilisierten t- $ZrO_2$ -Körnern.
- III. Bei  $0,9 < C^{frei}/S < 1,14$  ist c- $ZrO_2$  stabil.

- IV. Bei  $1,14 < C^{\text{frei}}/S < 1,5$  existiert eine 2-Phasenvergesellschaftung von  $c\text{-ZrO}_2$  und  $\text{CaZrO}_3$ , wobei der  $c\text{-ZrO}_2$ -Anteil mit steigendem  $C^{\text{frei}}/S$  stetig fällt.
- V. Ab  $C^{\text{frei}}/S > 1,5$  ist nur noch  $\text{CaZrO}_3$  stabil.

Die ermittelte Stabilitätsgrenze von  $\text{CaZrO}_3$  bei einem  $C^{\text{frei}}/S$  von  $\sim 1,5$  stimmt sehr gut mit der von PARK<sup>[309]</sup> angegebenen Grenze bei  $C/S > 1,5$  überein. Für tiefere  $C/S$ -Werte gibt PARK<sup>[309]</sup> lediglich einen Wert bei  $C/S = 1,2$  an, bei dem die  $c\text{-ZrO}_2$ -Phase stabil ist. Auch diese Angabe stimmt mit dem in Abb. 6.4-60 (unten) dargestellten Modell in erster Näherung überein, wobei die maximale abgelesene  $c\text{-ZrO}_2$ -Stabilität mit einem  $C^{\text{frei}}/S$  von  $\sim 1,14$  etwas darunter liegt. Diese minimale Abweichung zu der von PRAK<sup>[309]</sup> angegebenen Grenze von 1,2 kann auf Ablesefehler bzw. leichte Schwankungen in den von STUBICAN & RAY<sup>[61]</sup> bestimmten Phasenstabilitätsgrenzen zurückzuführen sein.

Das beschriebene Modell gilt jedoch nur für das reine  $\text{CaO-ZrO}_2$ -System. Liegen weitere Stabilisatoren, wie  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ , etc. vor, weichen die in I-V angegebenen Phasengrenzen von den angegebenen Werten ab. Dies zeigt sich in den  $\text{ZrO}_2$ -Körnern nach den Sättigungsexperimenten. Die Körner zeigen alle, unabhängig vom  $\text{CaO}$ -Gehalt, eine kubische Struktur, was auf den zusätzlich vorhandenen hohen Gehalt an  $\text{Y}_2\text{O}_3$  zurückzuführen ist. Hinzu kommt, dass auch noch weitere Oxidkomponenten ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$  und  $\text{NiO}$ ) im  $\text{ZrO}_2$ -Gitter gelöst sind, die ihrerseits einen stabilisierenden Effekt haben bzw. deren Auswirkung auf die  $\text{ZrO}_2$ -Gitterstabilisierung noch nicht näher untersucht wurde. Inwiefern die absolute  $\text{CaO}$ -Löslichkeit im  $\text{ZrO}_2$ -Gitter durch die Anwesenheit weiterer Oxidkomponenten beeinflusst wird, wurde ebenfalls noch nicht näher untersucht. Nach JIN & DU<sup>[73]</sup> sind im ternären System  $\text{ZrO}_2\text{-YO}_{1,5}\text{-CaO}$  in einer  $c\text{-ZrO}_2$ -Struktur mit 8 mol% ( $\sim 14,5$  wt%)  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Gehalt bis zu 12 mol% ( $\sim 5,5$  wt%)  $\text{CaO}$  löslich. Bei den nach dem Sättigungsexperiment gemessenen 11,5 wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  sogar bis zu 6,5 wt%  $\text{CaO}$ , ehe die  $\text{CaZrO}_3$ -Phase stabil wird. Aufgrund dieser hohen Löslichkeiten von  $\text{CaO}$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , aber auch von  $\text{MgO}$ <sup>[58, 60, 72]</sup> und  $\text{Fe}_x\text{O}$  bzw.  $\text{MnO}$ <sup>[326]</sup> und auch von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[317]</sup> in der  $\text{ZrO}_2$ -Struktur bei  $1600^\circ\text{C}$  ist davon auszugehen, dass es sich bei den gemessenen  $\text{CaO}$ -Gehalten nicht um die maximale  $\text{CaO}$ -Löslichkeit im  $\text{ZrO}_2$ -Gitter handelt, sondern um den Gehalt, der von der chemischen Zusammensetzung und somit dem  $C^{\text{frei}}/S$ -Verhältnis der Schmelze vorgegeben wird. Dafür sprechen auch die in der CAS-Schmelze gemessenen,  $\text{CaO}$ -Werte von  $\sim 0,4$  wt% ( $\sim 1$  mol%) bei 12,4 wt% ( $\sim 7,2$  mol%)  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Bei diesem  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Gehalt sind nach JIN & DU<sup>[73]</sup> theoretisch bis zu 6 wt% (13 mol%)  $\text{CaO}$  in der  $c\text{-ZrO}_2$ -Struktur löslich. Die Ursache für den sehr niedrigen  $\text{CaO}$ -Gehalt liegt somit in der Schmelzstruktur bzw. dem  $C^{\text{frei}}/S$ -Verhältnis begründet.

Die in der Literatur beschriebene Abhängigkeit der  $\text{CaO}$ -Löslichkeit im  $\text{ZrO}_2$ -Gitter von der Basizität trifft nur dann zu, wenn diese lediglich über basischen, im  $\text{ZrO}_2$ -Gitter lösliche Komponenten ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ , usw.) im Verhältnis zum  $\text{SiO}_2$ -Gehalt definiert ist (siehe klassische Definition nach BLUM<sup>[196]</sup> Kapitel 4.5.1). Dabei dürfen keine weiteren basischen, im  $\text{ZrO}_2$ -Gitter unlöslichen Komponenten, wie  $\text{Na}_2\text{O}$  oder  $\text{K}_2\text{O}$  vorhanden sein und auch keine netzwerkstabilisierenden Komponenten, die einen Teil der basischen Komponenten zum Ladungsausgleich

binden. Sind Alkalien und Netzwerkstabilisatoren, wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), in der Schmelze vertreten, muss der korrigierte  $C^{\text{frei}}/S$ -Wert anstelle der Basizität verwendet werden und die in der Literatur beschriebene Abhängigkeit der CaO-Löslichkeit von der Basizität trifft nicht zu.

### Infiltration

Inwiefern sich die Basizität, der im Rahmen dieser Studie untersuchten Schmelzen, auf die Infiltrationstiefe in den unterschiedlichen  $\text{ZrO}_2$ -Materialien auswirkt, wird im Folgenden dargestellt. Hierfür wurden die aus den Tiegelexperimenten ermittelten Infiltrationstiefen herangezogen. Abb. 6.4-61 zeigt die nach den unterschiedlichen Modellrechnungen berechneten Basizität der NAS-, CAS- und CMAS-, CMAS+-Schmelze, aufgetragen gegen die Infiltrationstiefe ins T8Y- bzw. SG3Y-Material nach unterschiedlichen Haltezeiten.

Der Vergleich der „sauren“ NAS-Schmelze mit der „basischeren“ CAS-Schmelze im Kontakt zum T8Y- bzw. SG3Y-Material zeigt die in der Literatur häufig postulierte Basizitäts-Infiltrations-Abhängigkeit, bei der eine hohe Basizität eine hohe Infiltration bewirkt<sup>[36, 41, 303]</sup>. Dagegen zeigen die beiden CMASs-Schmelzen eine gegenteilige Abhängigkeit. Die CMAS-Schmelze, die in fast allen Basizitätsmodellen (siehe Kapitel 4.5) eine höhere Basizität aufweist als die CMAS+-Schmelze, zeigt immer eine niedrigere Infiltrationstiefe, was somit einer allgemeingültigen Basizitätsabhängigkeit der Schmelzinfiltration<sup>[303]</sup> widerspricht.

Die gängige Ansicht, eine hohe Basizität bedingt immer auch eine hohe Infiltration, ist damit widerlegt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass auch andere Faktoren den Infiltrationsprozess begünstigen. Nicht nur Viskositätsunterschiede, die in erster Linie aus der Basizität abgeleitet werden, sondern auch unterschiedliche Oberflächenspannungen  $\sigma_{\text{Lbulk}}$  bzw. Grenzflächenenergien  $\gamma_{\text{SL}}$  sowie daraus resultierende Unterschiede im Benetzungsverhalten beeinflussen das Infiltrationsverhalten sehr stark. Hohe Infiltrationsleistungen sind immer auf eine niedrige Viskosität und ein gutes Benetzungsverhalten zurückzuführen, bedeuten aber nicht immer auch eine hohe Basizität, da das Benetzungsverhalten auch maßgeblich von der Oberflächenspannung  $\sigma_{\text{Lbulk}}$  der Schmelzphase bzw. der Grenzflächenenergie  $\gamma_{\text{SL}}$  zwischen Fest- und Flüssigphase abhängig ist (siehe Kapitel 5.1.2). Die Oberflächenspannung (Oberflächeneigenschaft) kann bereits durch sehr geringfügige Änderungen bestimmter oberflächenaktiver Komponenten (z.B.  $\text{K}_2\text{O}$ ) stark beeinflusst werden, wobei sich die Basizität der Schmelze (Volumeneigenschaft) dabei kaum ändert. Auch Änderungen in der Temperatur haben einen sehr großen Einfluss auf die Viskosität (siehe Kapitel 4.6), beeinflussen aber die Basizität nicht, da diese temperaturunabhängig ist.

Die unterschiedlichen Konzentrationen der im  $\text{ZrO}_2$ -Gitter gut löslichen Komponenten CaO, MgO aber auch  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und NiO beeinflussen die Reaktivität der Schmelzen und somit die Grenzflächenenergie zur  $\text{ZrO}_2$ -Keramik. Die erhöhte Löslichkeit der Erdalkalien<sup>[60, 61]</sup> aber auch die gute Löslichkeit von anderen Metalloxiden wie  $\text{Fe}_x\text{O}$  oder  $\text{MnO}$ <sup>[326]</sup> in der  $\text{ZrO}_2$ -Struktur kann als Antrieb für eine intensive Interaktion von  $\text{ZrO}_2$  und Schmelze betrachtet werden. Im Kontakt zu  $\text{ZrO}_2$  resultiert die hohe Reaktivität - ausgedrückt über die Grenzflächenenergie  $\gamma_{\text{SL}}$  (vgl. Gl.5.1-1 bis Gl.5.1-5)- dieser CaO-MgO- $\text{Fe}_x\text{O}$ -MnO-haltigen Schmelzen in niedrigen Benetzungswinkel.



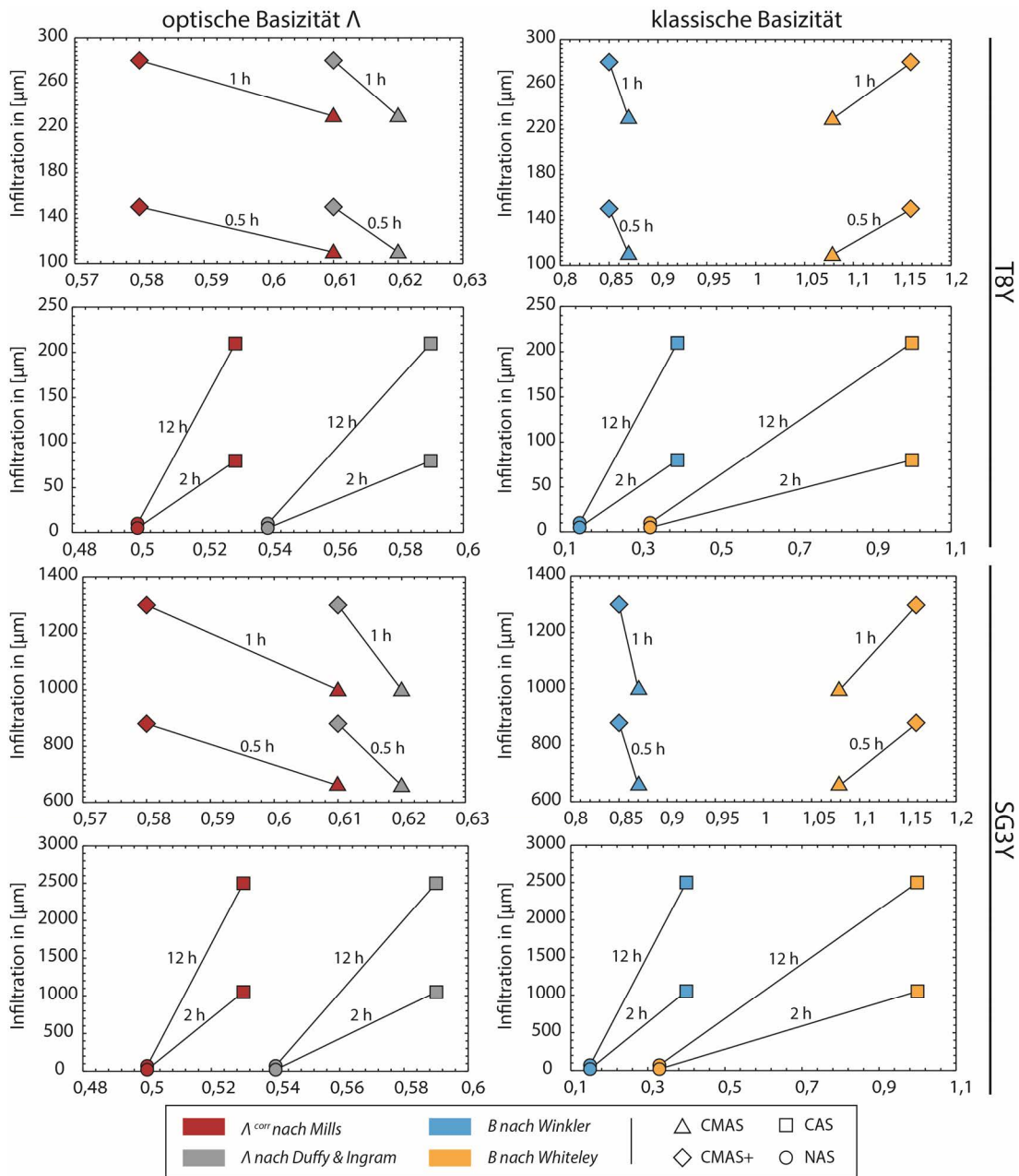


Abb. 6.4-61: Vergleich der Infiltrationstiefen der NAS-, CAS-, CMAS- und CMAS+-Schmelze im Kontakt zum T8Y- bzw. SG3Y-Material mit der optischen Basizität nach MILLS (rot), DUFFY & INGRAM (grau) und den klassischen Basizitätsmodellen nach WINKLER (blau) und WHITELEY (gelb).

Dieser führt zu intensiven Infiltrationserscheinungen entlang der Korngrenzen und zum Auslösen ganzer Kornverbände, wie es in den Tiegelexperimenten mit den hoch basischen CMASs-Schmelzen im Kontakt zu „sauren“  $ZrO_2$ -Materialien und auch in der Literatur<sup>[36, 41, 303]</sup> beobachtet wurde. Ist eine Material-Schmelz-Kombination nicht reaktiv, wie es z.B. bei der Kombination aus „saurer“ YSZ und „saurer“ NAS-Schmelze gegeben ist, dann werden auch die Korngrenzphasen nur sehr schwer angelöst und die Infiltration stockt. Ist das  $ZrO_2$ -Material hingegen mit dem nominell basischeren MgO stabilisiert, kommt es im Kontakt zur gleichen Schmelze mit der gleichen Basizität zu einer sehr intensiven Korngrenzphasenauflösung und Infiltration (siehe Kapitel 6.4.3.4 „Einfluss Stabilisatorotyp“). Die Infiltration ist somit nicht direkt von der Basizität abhängig, sondern von der Reaktivität der Schmelzen.

Beide Eigenschaften, die Viskosität und das Benetzungsverhalten, sind entscheidend für das Infiltrationsverhalten (siehe Poirier-Geiger-Modell (Gl.1-1)), wobei die Basizität nur bedingt eine Rolle spielt. Dies bedeutet, dass die chemische Zusammensetzung (Basizität) der Schmelze zwar die Basis für den Korngrenzauflösungsprozess darstellt, der eigentliche Infiltrationsprozess aber hauptsächlich durch die Viskosität und das Benetzungsverhalten bestimmt wird (siehe Kapitel 6.4.3.7 „Einfluss Viskosität und (Benetzungsverhalten)“). Somit ist die Korrosionsleistung, in Bezug auf die Korngrenzphasenauflösung und Infiltrationsleistung, tatsächlich nicht von der Basizität, sondern von der Viskosität der Schmelzen und dem Benetzungsverhalten anhängig, auch wenn in den meisten Fällen eine hohe Basizität mit einer starken Infiltrationsleistung einhergeht.

## Materialauflösung

Die Löslichkeit der Y-ZrO<sub>2</sub>-Keramik bzw. der Komponenten ZrO<sub>2</sub> und Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in den Schmelzen NAS, CAS, CMAS, CMAS+ und der syn.S. ist, im Gegensatz zur Lösung einzelner Schmelzkomponenten in der ZrO<sub>2</sub>-Struktur (1) oder zur Schmelzinfiltration über die Grenzphasen (2), direkt von der Basizität abhängig. Dies wurde bereits in Kapitel 6.2.3 dargestellt. Um Löslichkeitswerte von ZrO<sub>2</sub> und Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der Schmelzphase in Abhängigkeit von der „Basizität“ darzustellen, muss, im Gegensatz zur zuvor (1) gezeigten Löslichkeit von CaO im ZrO<sub>2</sub>-Gitter, die Gesamtbasizität und die Schmelzstruktur, unter Berücksichtigung aller Komponenten, herangezogen werden, da die ZrO<sub>2</sub>- bzw. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Aufnahme durch die Schmelzstruktur vorgegeben wird. Die Materialauflösung in die Schmelzphase muss daher immer mit der Basizität bzw. der optischen Basizität korreliert werden (Abb. 6.4-62 links & Abb. 6.4-63 links).

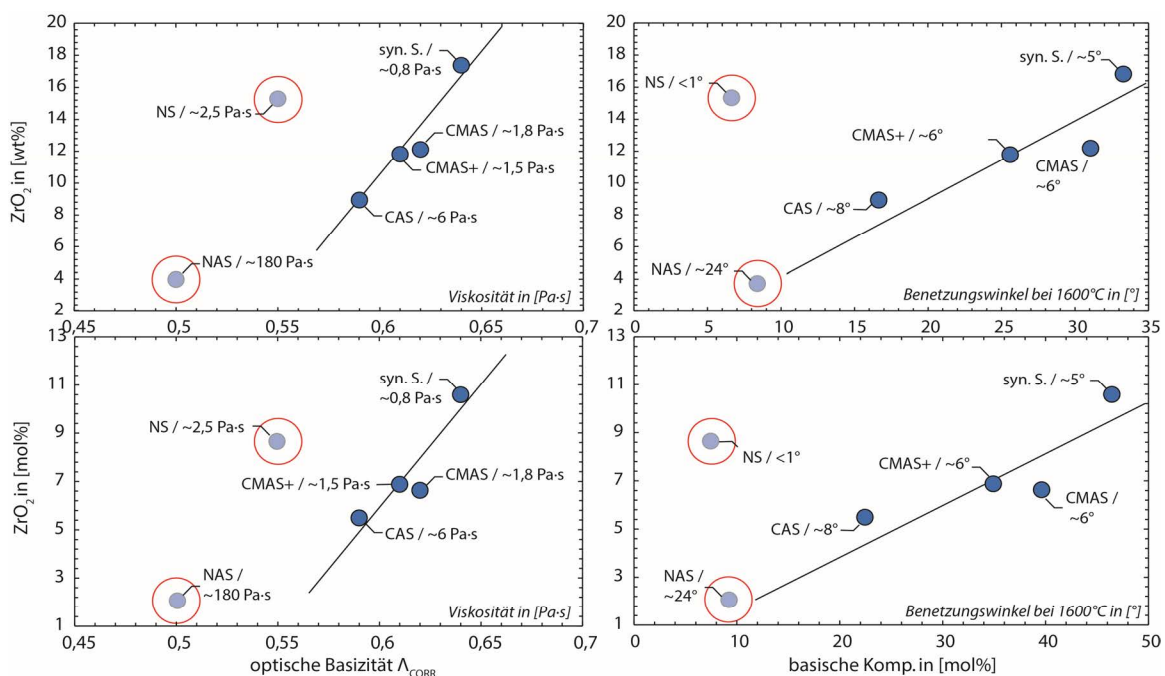


Abb. 6.4-62: Abhängigkeit der ZrO<sub>2</sub>-Löslichkeit von  $\Lambda_{CORR}$  (links) und der Summe an basischen Schmelzkomponenten (CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, MnO, NiO etc.) (rechts). Die geplotteten Werte stammen aus den Analysen der Sättigungsproben (Tab. 6.2-1). Die  $\eta$ - bzw.  $\theta$ -Werte beziehen sich auf das T8Y-Substrat bei 1600°C. Die jeweilige Trendlinie wurde ohne Berücksichtigung der mit  $\bigcirc$  gekennzeichneten chemisch inkonsistenten bzw. hochviskosen/diffusionsgehemmten Schmelzen gefittet.

Die Löslichkeit von  $ZrO_2$  in den analysierten Schmelzen steigt mit der Basizität bzw. mit der Konzentration an basischen, netzwerkmodifizierenden Komponenten. Dies lässt auf einen netzwerkstabilisierenden Charakter des  $ZrO_2$  schließen, was die Ergebnisse aus den Raman-Analysen (Kapitel 4.7) unterstreicht.

Das  $Y_2O_3$  hingegen wird eher den modifizierenden (basischen) Komponenten zugeordnet, wie die Glasstrukturanalysen mittels Raman-Spektroskopie (siehe Kapitel 4.7) gezeigt haben. Dementsprechend sinkt die Löslichkeit mit steigender Basizität (Abb. 6.4-63 links) bzw. steigt mit dem Gehalt an netzwerkbildenden und stabilisierenden Komponenten (Abb. 6.4-63 rechts). Aufgrund der negativen Steigung im  $Y_2O_3$ -Basizität-Plot (Abb. 6.4-63 links) wird vermutet, dass die Höhe der  $Y_2O_3$ -Löslichkeit in der Schmelzstruktur durch die sauren, netzwerkbildenden/-stabilisierenden Komponenten ( $SiO_4^{4-}$  und  $AlO_4^{5-}$ ) beeinflusst wird. Eine hohe thermodynamische Affinität von  $SiO_2$  bzw.  $Al_2O_3$  Verbindungen mit  $Y_2O_3$  einzugehen, wurde bereits in Kapitel 6.4.3.4 „Einfluss Stabilisatorotyp“ berechnet und diskutiert. Allerdings konnte in keiner Probe eine entsprechende kristalline Phase nachgewiesen werden. Es wird vermutet, dass die  $Y_2O_3$ -Komponente strukturell so gut in die Glasstruktur eingebunden wird, dass diese unter den gegebenen Bedingungen thermodynamisch stabiler bzw. energetisch günstiger ist, als die Neubildung einer kristallinen Phase.

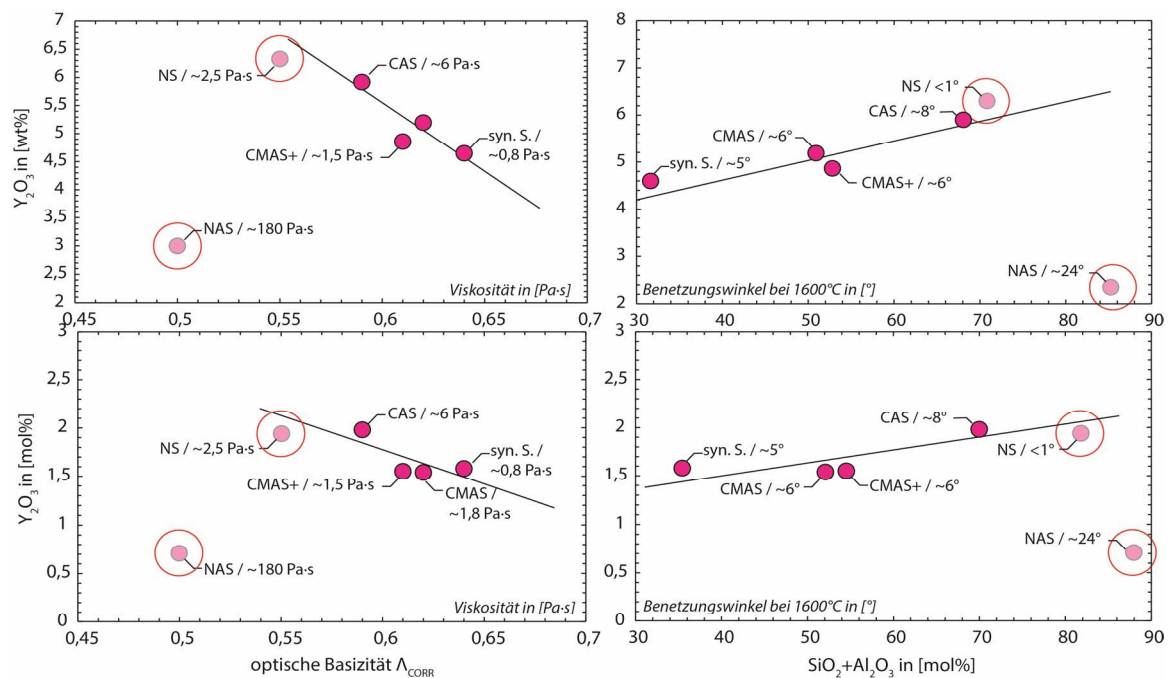


Abb. 6.4-63: Abhängigkeit der  $Y_2O_3$ -Löslichkeit von der optischen Basizität  $\Lambda_{corr}$  (links) und der Summe an netzwerkbildenden/-stabilisierenden Schmelzkomponenten ( $SiO_2$  &  $Al_2O_3$ ) (rechts). Die geplotteten Werte stammen aus den Analysen der Sättigungsproben (Tab. 6.2-1). Zusätzlich sind die Viskositätswerte bzw. die Benetzungswinkel der Schmelzen bei 1600°C auf dem T8Y-Substrat angegeben. Die jeweilige Trendlinie wurde ohne Berücksichtigung der mit  $\bigcirc$  gekennzeichneten chemisch inkonsistenten bzw. hochviskosen/diffusionsgehemmten Schmelzen gefittet.

Die NS-Schmelze wird aufgrund ihrer chemischen Inkonsistenz über die Versuchsdauer von 200 h bei 1600°C in dieser Reihe nicht berücksichtigt. Auch die NAS-Schmelze wurde dabei nicht berücksichtigt, da der Austausch mit der  $ZrO_2$ -Keramik aufgrund der sehr hohen Viskosität und der schlechten Benetzung stark eingeschränkt bzw. sogar gestoppt wird (siehe Kapitel 6.4.3.7 „Einfluss Viskosität und (Benetzungsverhalten)“).

Der Einfluss der Schmelzbasizität auf die MgO-Auslaugung aus der  $ZrO_2$ -Keramik ist ebenfalls von der Basizität abhängig. Allerdings spielt hierbei auch der bereits vorhandene MgO-Anteil der Schmelzen eine Rolle, da dadurch die Schmelzphase bereits eine gewisse Vorsättigung besitzt, wodurch die weitere Aufnahme von MgO, durch Auslaugung aus den  $ZrO_2$ -Körnern, verlangsamt wird. Dies zeigt sich in einer verringerten Korrosivität der CMASs-Schmelzen gegenüber der CAS-Schmelze im Kontakt zu MgO-stabilisierten IBU10Mg-Material (Abb. 6.4-64).

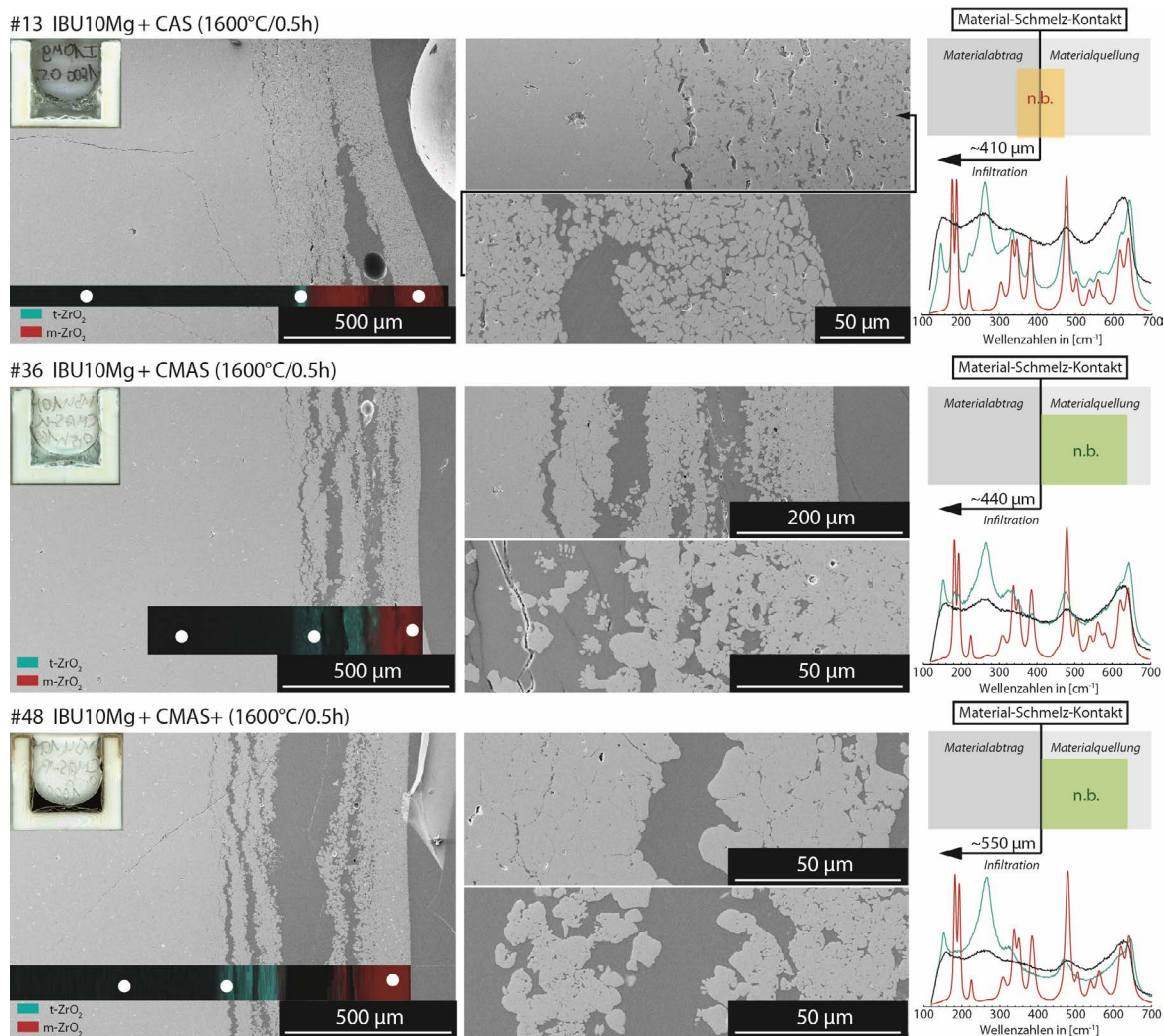


Abb. 6.4-64: Vergleich der Korrosion des IBU10Mg Materials im Kontakt zu Schmelzen mit und ohne MgO-Vorsättigung nach 0,5 h bei 1600°C.

Trotz niedrigerer Viskosität und höherer Basizität der CMASs-Schmelzen (#36 & #48) zeigt die CAS-Schmelze (#13) intensivere Auslaugung und eine tiefgreifendere Transformation in die monokline Phase, wie die Raman-Messungen belegen. Dies deutet auf eine erhöhte MgO-Aufnahmekapazität der CAS-Schmelze hin. Somit ist, wie auch zuvor bei den YSZ-Materialien, die MgO-Auslaugung umgekehrt proportional zur Basizität  $\Lambda_{\text{corr}}$  der Schmelze, da das MgO (basisch, netzwerk wandelnde Komponente, von saureren Schmelzen stärker aufgenommen wird, als von basischeren Schmelzen (Abb. 6.4-65 links). Die Infiltrationstiefe hingegen ist wiederum bei der niedrig viskosen CMAS+-Schmelze am größten (Abb. 6.4-65 rechts).

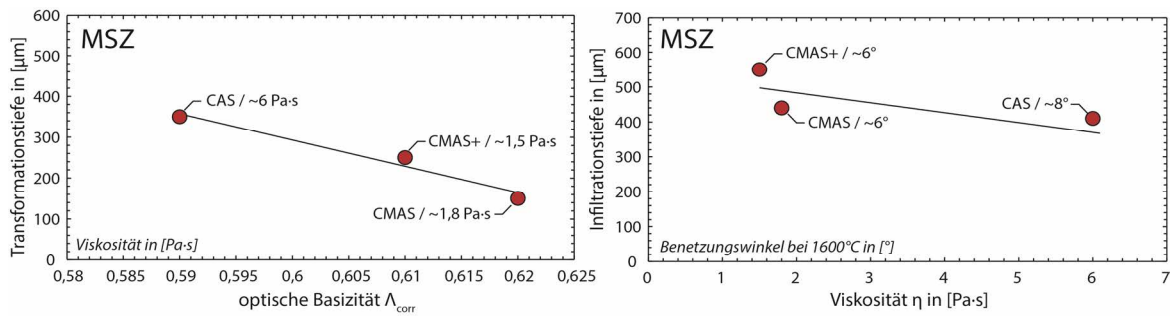


Abb. 6.4-65: Die Phasentransformation in die  $m$ - $ZrO_2$  Phase bedingt durch die MgO-Auslaugung in Abhängigkeit von der Basizität (links) und die Infiltrationstiefe in Abhängigkeit von der Viskosität (rechts).

Durch die Versuche mit den MgO-stabilisierten Materialien im Kontakt zu Schmelzen unterschiedlicher Basizität konnte gezeigt werden, dass das MgO, wie das zuvor gezeigte  $Y_2O_3$ , von weniger basischen Schmelzen bzw.  $SiO_2$ -reicheren Schmelzen stärker ausgelaugt wird, da die Löslichkeit der basischen MgO-Komponente in einer eher sauren Schmelze höher ist als in basischeren Schmelzen. Ein bereits in der Schmelzphase vorhandener MgO-Gehalt trägt zusätzlich zu einer Verringerung der Auslaugung bei. Die Infiltration ist davon nicht beeinflusst, da sie von der Viskosität und nicht der Basizität abhängt.

### Zusammenfassung

Der vielseitig in der Literatur diskutierte Einfluss der Schmelzbasizität auf das Korrosionsverhalten von  $ZrO_2$ -Keramiken lässt sich somit wie folgt zusammenfassen.

- 1) Der Einbau von CaO ins  $ZrO_2$ -Gitter bis hin zur Neubildung der  $CaZrO_3$ -Phase wird maßgeblich durch das  $C^{frei}/S$ -Verhältnis und nicht durch die Gesamtbasizität beeinflusst, wobei zur Berechnung des  $CaO^{frei}$ -Anteils auch die Alkalien aufgrund ihrer hohen Basizität berücksichtigt werden müssen.
- 2) Die Infiltrationswirkung einer Schmelze ist nicht von der Basizität, sondern hauptsächlich von der Schmelzviskosität und dem Benetzungsverhalten abhängig. Dabei kommt es häufig vor, dass im Kontakt zu  $ZrO_2$ -Substraten eine hohe Schmelzbasizität eine niedrige Viskosität und einen niedrigen Benetzungswinkel bedingt, was dann zu dem Schluss führt, dass die Infiltration von der Basizität abhängig ist. Aber gerade der Benetzungswinkel ist sehr stark von der Oberflächenspannung und somit lediglich von den oberflächenaktiven Komponenten der Schmelzphase abhängig und wird in erster Linie nicht, wie die Basizität, durch die Bulkzusammensetzung der Schmelze bestimmt.
- 3) Wiederum direkt mit der Basizität lässt sich die  $ZrO_2$ - und die  $Y_2O_3/MgO$ -Löslichkeit korrelieren. Wobei die Löslichkeitswerte von  $ZrO_2$  gegenläufig zu den  $Y_2O_3/MgO$ -Werten sind. Eine hohe Basizität bewirkt eine verstärkte  $ZrO_2$ -Aufnahme, wobei das  $ZrO_2$  netzwerkstabilisierende Funktionen übernimmt. Im Gegensatz dazu werden die höchsten  $Y_2O_3$ -Gehalte in Schmelzen mit niedriger Basizität gemessen bzw. erfolgt die tiefgreifendste MgO-Auslaugung in den weniger basischen Schmelzen. Beides deutet

auf eine vorwiegend netzwerkmodifizierende Wirkung von  $Y_2O_3$  und  $MgO$  in den Schmelzphasen hin.

## 7 Zusammenfassung & Abschlussdiskussion

Das Ziel dieses Projektes war die Untersuchung des genauen Korrosionsfortgangs unterschiedlich  $Y_2O_3$ -stabilisierter  $ZrO_2$ -Keramiken im Kontakt zu silikatischen Schmelzen und Schlacken, wie sie in der metallschmelzenden aber auch der Glasindustrie vorliegen, bei anwendungsrelevanten Temperaturen um  $1600^\circ C$ . Als Vergleichsmaterial, zur genaueren Einordnung der erzielten Ergebnisse, dienten handelsübliche  $MgO$ -stabilisierte  $ZrO_2$ -Keramiken, wie sie in dieser Zusammensetzung häufig in feuerfesten Auskleidungen und feuerfesten Spezialbauteilen zum Einsatz kommen. Die Korrosion der  $ZrO_2$ -Materialien mussten substratseitig in Abhängigkeit vom Stabilisatortyp, dem Stabilisatorgehalt, der materialinternen Porosität und der Korngröße analysiert werden. Neben der Analyse der substrateigenen Einflussfaktoren war es wichtig, die schmelzseitigen Einflussgrößen, wie die Schmelzviskosität, die Schmelzbasizität, die  $ZrO_2/Y_2O_3$ -Löslichkeit und deren Wirkung auf die Schmelzstruktur sowie das Benetzungsverhalten der Schmelzen auf den  $ZrO_2$ -Substraten zu evaluieren. Die Viskosität und Basizität wurden anhand geeigneter Modelle berechnet und die  $ZrO_2/Y_2O_3$ -Löslichkeit sowie das Benetzungsverhalten experimentell bestimmt. Um den genauen Korrosionsfortgang unabhängig von der Porosität und Korngrenzphasenkonzentration zu analysieren, war ein weiteres Ziel dieses Projektes die genaue Analyse der  $ZrO_2$ -Korrosion auf sub-Korngrößenmaßstab. Dies wurde anhand von speziellen kombinierten  $Y-ZrO_2$  Einkristall-Tiegel Experimenten im Kontakt zu silikatischen Schmelzen bewerkstelligt.

### Das $ZrO_2$ -Material

Geeignete, fertiggesinterte PSZ/TZP- bzw. FSZ-Tiegel mit entsprechend hohen  $Y_2O_3$ -Gehalten waren für die anstehenden Korrosionsexperimente im freien Markt nicht erhältlich, sehr kostspielig (Fiatec/Metoxit/MTIcorp.) oder in ihren Eigenschaften wie Porosität und Phasenbestand nicht geeignet (GTS Keramik), weshalb im ersten Arbeitsschritt geeignete  $ZrO_2$ -Tiegel aus unterschiedlichen, kommerziell erhältlichen „ready-to-press“ Pulvern der Hersteller IBUtec ( $\sim 3 \text{ mol\% } Y_2O_3$ ), Saint Gobain ( $\sim 3 \text{ mol\% } Y_2O_3$ ) und Tosoh ( $\sim 8 \text{ mol\% } Y_2O_3$ ) hergestellt wurden. Hierzu wurden zylindrische  $ZrO_2$ -Rohlinge kaltisostatisch gepresst und in diversen Nachbearbeitungsschritten zu Tiegeln geformt und bei  $1530^\circ C$  für 2 h dichtgesintert. Auf diese Weise wurden sowohl  $Y_2O_3$ -stabilisierte TZP/PSZ- als auch FSZ-Tiegel hergestellt. Als Vergleichsmaterial dienten zugekaufte  $Y$ -FSZ-Tiegel der Firma Metoxit ( $\sim 8 \text{ mol\% } Y_2O_3$ ) bzw. PSZ-Tiegel der Firma Fiatec ( $\sim 5 \text{ mol\% } Y_2O_3$ ). Die Einkristalle ( $\sim 13 \text{ mol\% } Y_2O_3$ ) für die Einkristall-Korrosionsexperimente der Firma MTIcorp. sowie weitere, von der Firma GTS-Keramik speziell für dieses Projekt angefertigte Tiegel ( $\sim 12 \text{ mol\% } Y_2O_3$ ), wurden ebenfalls zugekauft. Die  $Mg$ -PSZ-Referenzproben wurden wiederum in Eigenarbeit mit Pulvern der Hersteller IBUtec ( $\sim 10 \text{ mol\% } MgO$ ) und SaintGobain ( $\sim 10 \text{ mol\% } MgO$ ) hergestellt.

Syntheseversuche mit CaO-stabilisierten ZrO<sub>2</sub>-Pulvern der Firma UCM (~10 mol% CaO) konnten keine dichten Probenkörper erzeugen, weshalb die CaO-stabilisierten ZrO<sub>2</sub>-Materialien im weiteren Verlauf der Korrosionsstudien nicht weiter berücksichtigt wurden. Auf die gleiche Weise allerdings bei höherer Sintertemperatur (1650°C) und längerer Sinterzeit (4 h) wurden von jedem Material weitere Tiegel hergestellt, um ein gröberes Korngefüge zu erzielen und somit grobkörnigere Proben mit ansonsten identischen Eigenschaften zu erhalten. Vor Beginn der Experimente wurden alle ZrO<sub>2</sub>-Proben chemisch, sowie phasen- und gefügeanalytisch untersucht, um die Ausgangskenngrößen Porosität, Korngröße, aber auch die Phasenverteilung (Stabilisatorverteilung) festzustellen. Im Zuge der Materialcharakterisierung mittels Raman-Spektroskopie wurde eine Methode entwickelt<sup>[129, 327]</sup>, mit deren Hilfe es möglich ist den Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt in stabilisierten t- bis c-ZrO<sub>2</sub>-Materialien zu bestimmen.

### Die silikatischen Schmelzen

Die Auswahl der für die Korrosionsexperimente herangezogenen Schmelzen erfolgte nach folgenden Kriterien. Es sollte sich vorwiegend um einfach zusammengesetzte Modellschmelzen binärer bis ternärer Zusammensetzung handeln, die bereits ausreichend auf ihre Eigenschaften wie Viskosität und Basizität untersucht wurden bzw. um Schmelzen, die bereits bei Korrosionsexperimenten mit anderen ZrO<sub>2</sub>-Keramiken eingesetzt und deren Korrosionswirkungen auf ZrO<sub>2</sub>-Materialien bestätigt und beschrieben wurden. Unter der Berücksichtigung dieser Auswahlkriterien wurden einfache Modellschmelzen aus den Systemen NS (20 mol% Na<sub>2</sub>O und 80 mol% SiO<sub>2</sub>), NAS (12,5 mol% Na<sub>2</sub>O, 12,5 mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 75 mol% SiO<sub>2</sub>), CAS (25 mol% CaO, 25 mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 50 mol% SiO<sub>2</sub>) und anwendungsrelevante Schmelzen aus dem System CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, sowohl ohne (CMAS), als auch mit weiteren Metalloxiden (CMAS+) und eine synthetische Schlacke (syn.S.) auf Basis von Oxid-/Karbonatpulvern synthetisiert. Die Gläser wurden anschließend zu feinen Pulvern aufgemahlen. Ein Teil des Glasbruchs wurde davor zur genaueren Charakterisierung abgezweigt und mittels EDX/EMPA/Raman-Spektroskopie/IR Spektroskopie analysiert, um die genaue chemische Zusammensetzung, den Homogenisierungsgrad, sowie den Wassergehalt bzw. die vollständige Dekarbonatisierung zu überprüfen.

Unter Berücksichtigung der chemischen Zusammensetzung wurden anschließend die Basizität und die Viskosität der einzelnen Gläser unter Verwendung geeigneter Modelle berechnet.

Die Berechnung der Basizität erfolgte anhand einfacher, klassischer Modelle<sup>[198, 199]</sup> und anhand einiger ausgewählter, modernerer Bestimmungsansätze, die auf optischen Messwerten (optische Basizität; OB bzw.  $\Lambda$ ) beruhen<sup>[167, 178, 187-190, 192, 195, 207]</sup> und sich zudem bei Silikatschmelzen im Feuerfestbereich etabliert haben.

Die Berechnung der Viskosität ist, wie deren Messung bei sehr hohen Temperaturen, sehr fehleranfällig und wird hier in erster Linie als Richtwert verstanden, um die unterschiedlichen Schmelzen und deren Infiltrationswirkung/Korrosivität, relativ zueinander, abschätzen zu können. Da die Viskosität stark von der Zusammensetzung abhängt, existieren, neben den klassischen Modellansätzen, einige neue Berechnungsmodelle<sup>[213, 225, 226]</sup>, die auf den  $\Lambda$ -Werten basieren, um auch strukturelle Aspekte in die Berechnung mit einzubeziehen.



Des Weiteren konnte, basierend auf Raman-spektroskopischen Analysen, eine Methode zur relativen Viskositätsabschätzung präsentiert werden. Die Ergebnisse der Viskositätsberechnungsmodelle wurden damit größtenteils bestätigt. Zusätzlich bietet die struktursensible Raman-Methode die Möglichkeit, die Rolle der in der Schmelze (Glas) aufgelösten Komponenten  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$  auf das  $SiO_2$ -Netzwerk bzw. die  $SiO_2$ -Polyederstruktur zuverlässig und sehr schnell, ohne besonderen Präparations- und Messaufwand zu bewerten. Dabei zeigte  $Y_2O_3$ , vergleichbar dem  $MgO$ , in allen untersuchten Schmelzen eine vornehmlich modifizierende Wirkung, welche sich in einer Viskositätsreduzierung äußert, wohingegen die Rolle des  $ZrO_2$  in Abhängigkeit von der Basizität differenziert betrachtet werden muss. Den Analysen zur Folge fungiert  $ZrO_2$  in Schmelzen mit hoher Basizität netzwerkstabilisierend und folglich viskositätssteigernd und in Schmelzen niedriger Basizität, ohne freie Netzwerkmodifikatoren, selbst netzwerkmodifizierend mit gegenläufigen Folgen für die Viskosität. In Abhängigkeit von der Basizität bedeutet die  $ZrO_2$ -Auflösung für die Korrosionsdynamik/-kinetik aufgrund der Beeinflussung der Diffusionsprozesse entweder eine Beschleunigung oder eine Verlangsamung.

Die Abschätzung der Schmelzeigenschaften wie der Basizität bzw. die Kenntnis der Viskosität, aber auch die Kenntnis über die  $ZrO_2$ -Materialcharakteristika, wie die chemische Zusammensetzung, der Phasenbestand, die Porosität und die Korngrößenverteilung (Mikrogefüge), sind dabei wichtige Voraussetzungen für die Analyse und Diskussion der Korrosionserscheinungen der unterschiedlichen Material-Schmelz-Kombinationen. Auch die sich aus der Interaktion beider Stoffgruppen neuergebende Größe  $\gamma_{SL}$  (Grenzflächenenergie) variiert dabei jeder Material-Schmelz-Kombination. Dies äußert sich in unterschiedlichen Benetzungsverhalten, welche über die Qualität des Korrosionsfortgangs und folglich des Material-Schmelz-Austauschs entscheidet. Der Quantität des Materialaustauschs wird durch das Löslichkeitsprodukt der Keramikkomponenten in der jeweiligen Schmelze bestimmt. Deshalb wurde die Aufnahmekapazität (Schmelzsättigung) an  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$  experimentell bestimmt, um für die anstehende Korrosionsmodellierung eine fundierte Datengrundlage zu erhalten.

### Benetzungsverhalten

Es wurden dynamische Benetzungsexperimente zu allen Material-Schmelz-Kombinationen bis  $1600^\circ C$  durchgeführt. Dadurch konnten die Benetzungswinkel der einzelnen Schmelzen auf den zu untersuchenden Substraten bestimmt werden. Des Weiteren gewährten die Experimente erste Einblicke in das Infiltrationsverhalten des aufliegenden Schmelztropfens ins  $ZrO_2$ -Material. In Abhängigkeit von der Schmelzviskosität, dem Mikrogefüge der Keramik und dem Benetzungsverhalten ergaben sich dabei erste Korrosionsindikatoren für die unterschiedlichen Material-Schmelz-Kombinationen.

Das Benetzungsverhalten hängt unter anderem von der Porosität, der Korngröße (Korn-grenzphasen-konzentration) und dem Stabilisatortyp ab. Insbesondere die Korngröße und der Stabilisatortyp spielen eine große Rolle. Eine Erhöhung der Korngröße bzw. Verringerung der Korn-grenzphasenkonzentration bewirkt eine Verringerung der Reaktivität mit der Schmelze bzw. wahrscheinlich auch eine Senkung der Oberflächenenergie des Substrats, was zu schlechteren Benetzbarkeit und folglich schlechteren Infiltrierbarkeit führt. Bei den wenig

reaktiven, alkalihaltigen Schmelzen (NS & NAS) hat die Materialvergrößerung keinen messbaren Effekt gezeigt, wohingegen in den untersuchten reaktiven, erdalkalihaltigen Schmelzen (CAS, CMAS, CMAS+) eine eindeutige Verschlechterung erfolgte. Die Änderung der Reaktivität zwischen Substrat und Schmelze ist auch der Grund, weshalb YSZ deutlich schlechter von allen untersuchten Schmelzen benetzt wird als MSZ. MgO hat eine deutlich höhere Löslichkeit im Silikatnetzwerk als  $Y_2O_3$  bzw. bilden sich unter Versuchsbedingungen, im Gegensatz zum  $Y_2O_3$ , MgO-haltige, kristalline Phasen, die als MgO-Sink wirken. Deshalb schreitet die Stabilisatorauslaugung bei MSZ weiter voran als bei YSZ, mit verheerenden Folgen für die Materialstabilität. Auch der Einfluss des Stabilisatorgehalts wurde untersucht. Es zeigt sich im Kontakt zur untersuchten, wenig reaktiven NAS-Schmelze eine Tendenz zu schlechterer Benetzbarkeit von Substrat mit höherem  $Y_2O_3$ -Gehalt, was auf die Verringerung der Oberflächenenergie zurückzuführen ist. Im Kontakt zur hoch-reaktiven CAS-Schmelze ist dies nicht nachweisbar. Hier wird der Effekt durch die Einflüsse von Korngröße/Porosität/usw. überdeckt, die durch die unterschiedlichen Materialien vorgegeben sind. Im Zusammenhang mit den Einkristalltests wurden auch Benetzungsexperimente mit unterschiedlichen Schnittlagen des FSZ-Materials (fcc) durchgeführt, um den Einfluss der unterschiedlichen Kristallorientierungen auf das Benetzungsverhalten zu überprüfen. Analysiert wurden die Schnittlagen (100), (110) und (111). Aus den Testreihen ergab sich eine deutliche Abhängigkeit von Kristallorientierung und Benetzungswinkel. Diese ist auf die Abhängigkeit der Oberflächenenergie von der Anzahl an potentiellen bindungsbildenden Atomen in der jeweiligen Kristallorientierung zurückzuführen. In der Reihe (100)-(111)-(110) steigt die Anzahl dieser potentiell bindungsbildenden Atome. Die Oberflächenenergie verhält sich entsprechend bzw. die Grenzflächenenergie entgegengesetzt, wodurch der Benetzungswinkel sinkt. Mit Hilfe der Einkristall-Benetzungsversuche konnte der Beweis erbracht werden, dass die Kristallorientierung des c-ZrO<sub>2</sub> einen Einfluss auf das Benetzungsverhalten der Festphase hat.

Auch der Einfluss der Atmosphäre wurde anhand von Luft und CO<sub>2</sub> untersucht. Dabei konnten allerdings keine messbaren Unterschiede festgestellt werden.

### Löslichkeitsbestimmung

Die Löslichkeitsexperimente zur Bestimmung der ZrO<sub>2</sub>- bzw. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Aufnahmekapazität wurden in Anlehnung an die Arbeit von KATO & ARAKI<sup>[308]</sup> in Pt-Falztiegeln durchgeführt. Auf diese Weise konnte mit Ausnahme der NA und der NAS-Schmelze für jede der eingesetzten Schmelze ein Sättigungswert für ZrO<sub>2</sub> und Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 1600°C bestimmt werden. Die Kenntnis über beide Werte spielt bei der Interpretation der Korrosionserscheinungen und der Korrosionsmodellierung eine entscheidende Rolle.

Die Löslichkeitsbestimmung von ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in den synthetisierten silikatischen Schmelzen ergaben nach 200 h bei 1600°C unterschiedlichste Werte in Abhängigkeit von der Schmelzzusammensetzung (Basizität). Dabei traten bei einigen Schmelzen Probleme bei der Sättigungsbestimmung auf. Die NS-Probe ist chemisch nicht konstant, da das Na<sub>2</sub>O stetig während des Versuchs abdampft. Dabei kommt es zur Übersättigung der Restschmelze und zur Ausscheidung des zuvor gelösten ZrO<sub>2</sub>. Somit kann der ermittelte Wert für die Korrelation von ZrO<sub>2</sub>-Löslichkeit und Basizität nicht herangezogen werden. In der NAS-Schmelze bildet sich

aufgrund der hohen Viskosität von 250-600 Pa·s bei 1600°C eine Diffusionsbarriere, die eine  $ZrO_2/Y_2O_3$  Aufnahme in der Gesamtschmelze verhindert. Die für die NAS-Schmelze ermittelten Werte beziehen sich lediglich auf die angereicherte Schicht nahe des Material-Schmelze-Kontakts. Auch in der syn.S. kam es beim Abkühlen nach dem Versuch zur Übersättigung und zur Ausfällung feinverteilter  $ZrO_2$ -Kristalle. Das System ist aber geschlossen und chemisch konstant und kann somit unter Beachtung des Folgenden in die Korrelation einbezogen werden. Die Sättigungswerte der syn.S. wurden über großräumige EDX-Bulkanalysen der Schmelze inkl.  $ZrO_2$ -Kriställchen ermittelt. Der geschätzte Fehler beträgt dabei aufgrund der ungenaueren EDX-Analyse und der nicht vorhandenen Matrixkorrektur ca. 10 %. Durch die Korrelation von  $ZrO_2$ - bzw.  $Y_2O_3$ -Löslichkeit und der jeweiligen berechneten Basizität, kann die Rolle der gelösten Komponenten in den  $SiO_2$ -Netzwerken der Schmelzen abgeschätzt werden. Während der  $ZrO_2$ -Wert mit der Basizität steigt, sinkt der  $Y_2O_3$ -Wert. Daraus folgt, dass  $ZrO_2$  mit steigender Basizität in den untersuchten Schmelzen eher eine netzwerkstabilisierende Rolle einnimmt, wohingegen  $Y_2O_3$  netzwerkmodifizierend wirkt. Bestätigung finden diese Schlussfolgerungen in den Ergebnissen der bereits zuvor angesprochenen  $SiO_2$ -Polyeder-Strukturauflösung mittels Raman-Spektroskopie.

### $ZrO_2$ -Korrosion

Zur ersten Abschätzung der zu erwartenden Korrosionserscheinungen, die durch eine Interaktion einer stabilisierten  $ZrO_2$ -Keramik mit einer Hochofenschlacke unter Einsatzbedingungen auftreten, wurde eine verschlissene Mg- $ZrO_2$  Schieberplatte, die zur Regulierung des Schmelzflusses im Eisen- oder Schlackensteiger verwendet wurde, analysiert. Die Korrosion beschränkt sich im Wesentlichen auf die MgO-Auslaugung in die Schmelzphase, den im Gegenzug ablaufenden Einbau von schlackeseitigem CaO ins  $ZrO_2$ -Gitter, die Infiltration der Schmelzphase, vornehmlich entlang der Korngrenzen, in die Keramik und die Reaktion und Phasenneubildung des ausgelaugten MgO und des aufgelösten  $ZrO_2$  mit den Komponenten der hauptsächlich aus CaO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$  bestehenden Schlacke. In der Literatur sind vergleichbare Materialien bereits hinreichend untersucht worden<sup>[37]</sup>. Insbesondere die Phasen Forsterit, Spinel und Calciumzirconat konnten als Hauptreaktionsprodukte bestimmt werden. Diese stellen den Motor für die fortlaufende Stabilisatorauslaugung und Materialauflösung dar.

Unter Verwendung einer ähnlich zusammengesetzten Kupolofenschlacke wurden erste Vorversuche unter Verwendung von  $Y_2O_3$ -stabilisiertem  $ZrO_2$ -Material im Labor durchgeführt, um erste Eindrücke der Korrosion im Kontakt zu  $Y_2O_3$ -stabilisiertem  $ZrO_2$  zu erhalten<sup>[42]</sup>. Dabei konnte unter Zuhilfenahme ortsaufgelöster, strukturbestimmender Methoden ( $\mu$ -XRD<sup>2</sup> und Raman-Spektroskopie) eine Destabilisierung der t- $ZrO_2$ -Ausgangsphase in die m- $ZrO_2$ -Phase lokal aufgezeigt und kartographiert werden. Der Nachweis der Stabilisatorauslaugung bzw. die Bestätigung der Phasentransformation erfolgte mittels  $\mu$ -XRF bzw. KLM. Letztere ist dafür geeignet m- $ZrO_2$  von stabilisiertem t- $ZrO_2$  bzw. c- $ZrO_2$  rein optisch zu unterscheiden, da m- $ZrO_2$  eine leuchten blaue Lumineszenz gegenüber der fast nicht vorhandenen Lumineszenz der t- bzw. c- $ZrO_2$ -Phase zeigt<sup>[42]</sup>. Fremdphasen oder sekundäre Reaktionsprodukte, wie aus dem korrodierten Schieberplattenmaterial bekannt, waren nicht nachweisbar<sup>[42]</sup>. Einerseits

wurde eine Bildung letzterer kinetisch aufgrund der sehr schnellen Abkühlung, aber wohl auch thermodynamisch aufgrund des stabilen, strukturellen Einbaus des  $Y_2O_3$  ins  $SiO_2$ -Netzwerk gehemmt.

Die weiterführenden Experimente zur Bestimmung der genauen Korrosionsabläufe, hervorgerufen durch den Kontakt silikatischer Schmelzen zu stabilisierten  $ZrO_2$ -Materialien, wurden in zwei große Bereiche aufgeteilt.

1) Ein großes Ziel dieses Forschungsvorhabens war die Aufklärung des bisher wenig untersuchten Destabilisierungsvorgangs von YSZ-Materialien im Kontakt zu silikatischen Schmelzen/Schlacken. Hierzu wurden spezielle Einkristall-Tiegel-Experimente an Y-FSZ-Materialien im Kontakt zu einer ausgewählten Schmelze durchgeführt.

2) Ein weiteres Ziel war es diese Korrosionsvorgänge in Abhängigkeit von Materialeigenschaften wie Stabilisatorgehalt, -typ, Korngröße und Porosität aber auch in Abhängigkeit von den Schmelzeigenschaften (Viskosität, Basizität) zu analysieren. Die entsprechenden Versuchsreihen wurden in Form von Tiegelexperimenten, mit den zuvor hergestellten und ausführlich charakterisierten  $ZrO_2$ -Materialien und den ausgewählten Schmelzen, durchgeführt.

Zu 1): Die Experimente zur Bestimmung der stabilisatorauslaugungsbedingten Korrosionsabläufe in einem monokristallinen YSZ-Material wurden durch einen bislang einzigartigen Versuchsaufbau realisiert. Um eine direkte Vergleichsmöglichkeit zu einem identisch stabilisierten, polykristallinem YSZ-Material unter identischen Versuchsbedingungen zu gewährleisten, wurde ein FSZ-Tiegel ( $\sim 8$  mol%  $Y_2O_3$ ) der Firma Metoxit mit einem darin aufrecht stehenden, nominell identisch zusammengesetzten, Einkristallplättchen (MTIcorp.) bestückt und mit Glaspulver der CAS-Zusammensetzung gefüllt.

Der gewählte Versuchsaufbau ermöglicht es, evtl. auftretende Unterschiede im Korrosionsbild zwischen poly- und monokristallinem  $ZrO_2$ -Material auf deren unterschiedliche Mikrostruktur (Korngrenzphasen, Porosität etc.) zurückzuführen. Die Ergebnisse zeigen, dass es zwischen poly- und monokristallinem  $ZrO_2$  nur sehr geringfügige Unterschiede im Korrosionsbild gibt, die aber auf Unterschiede im  $Y_2O_3$ -Ausgangsgehalt und nicht auf die unterschiedliche Mikrostruktur bzw. unterschiedliche Phasenzusammensetzungen zurückzuführen sind. Die mikroskopischen Korrosionserscheinungen, wie die Doppelschichtbildung mit zugehöriger Phasenverteilungen und entsprechender Elementverteilung, sind für beide Materialien identisch. Dies lässt den Schluss zu, dass in diesem speziellen Fall die  $ZrO_2$ -Korrosion in erster Linie von der chemischen Zusammensetzung, also dem Stabilisierungsgrad und folglich der Phasenverteilung abhängt, und weniger durch die Mikrostruktur beeinflusst wird. Die Korrosionsstudien ergaben weiter, dass der Destabilisierungsprozess von der vollstabilisierten c- $ZrO_2$ -Phase bis hin zur m- $ZrO_2$ -Phase abläuft.

Allerdings geschieht dies nicht durch eine stufenlose  $Y_2O_3$ -Auslaugung, wie es teilweise in der Literatur angenommen wird, sondern es kommt aufgrund der Mischungslücke im System  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  zwischen der t- $ZrO_2$  und der c- $ZrO_2$ -Phase zu einem Sprung. Letzterer äußert sich sowohl chemisch (Sprung von  $\sim 9$  auf  $\sim 6$  wt%  $Y_2O_3$ ), als auch mikrostrukturell durch die Doppelschichtbildung. Nach dem Auslaugen auf  $\sim 9$  wt%  $Y_2O_3$  ist bei  $1600^\circ C$  Versuchstemperatur

der Punkt erreicht, an dem die c-Phase instabil und die t-Phase thermodynamisch stabil wird. Da die t-Phase aber bei dieser Temperatur lediglich 6 wt%  $Y_2O_3$  aufnehmen kann, muss das überschüssige  $Y_2O_3$  abgegeben werden. Des Weiteren kann die c-Struktur nicht diffusionslos in die t-Struktur überführt werden. Es ist eine rekonstruktive Phasentransformation notwendig. Beides geschieht bei einer vollständigen Auflösung und direkter Wiederausfällung, wobei das überschüssige  $Y_2O_3$  an die Schmelzphase abgegeben und von letzterer abtransportiert wird.

Gestützt wird das Modell durch die mikrostrukturellen Beobachtungen. Das t- $ZrO_2$  wächst in Form von orientiert wachsenden Einkristallen (erkennbare Kristallflächen) auf der inneren Korrosionsschicht auf und bildet eine vorgelagerte Diffusionsbarriere für das  $Y_2O_3$ , was den Korrosionsprozess verlangsamt. Bei der Auflösung der inneren Schicht und der Bildung der äußeren Schicht spielt der Abtransport (Diffusion) des gelösten Materials in die freie Schmelze und dabei insbesondere die  $ZrO_2$ - bzw.  $Y_2O_3$ -Aufnahmekapazität (Basizität) der Schmelze eine entscheidende Rolle. Aber auch die Viskosität der Schmelze hat einen großen Einfluss auf den Korrosionsfortgang, wie es durch die erweiterte Tiegelexperimentreihe belegt werden konnte. Die innere Korrosionsschicht zeigt nach Abkühlen auf RT ausschließlich c- bzw. t''-Phasen und kann daher der Destabilisierung der c-Struktur zugeordnet werden. Am Kontakt zur äußeren Schicht wird sie komplett aufgelöst. Die äußere Schicht zeigt im Inneren bei RT die neugebildete t-Phase und anschließend deren fortschreitende, stufenlose Auslaugung mit Transformation in die m-Phase. Somit ergibt sich nach dem Abkühlen auf RT vom unbeeinflussten Materialinneren in Richtung Material-Schmelz-Kontakt folgende universell für jegliche Art von Y-FSZ geltende Phasenabfolge:  $c-ZrO_2 \rightarrow t''-ZrO_2 \parallel t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$ .

Zu 2): Die weiterführenden Untersuchungsreihen mit den unterschiedlichen YSZ und MSZ Materialien dienten in erster Linie der Analyse weiterer korrosionsbeeinflussender Faktoren sowie der Weiterführung der durch die Benetzungs- und Sättigungsexperimente angestoßenen Analysen. Mit Hilfe der Standard-Tiegeltests wurde die  $ZrO_2$ -Korrosion in Abhängigkeit vom Stabilisatortyp, vom Stabilisatorgehalt, von der Porosität und von der Korngröße, im Kontakt zu Schmelzen unterschiedlicher Viskosität und Basizität bei unterschiedlichen Temperaturen und Haltezeiten untersucht. Die Experimente wurden bei  $1400^\circ C / 1600^\circ C / 1650^\circ C$  und Haltezeiten von 0,5 h bis 12 h durchgeführt. Zum Einsatz kamen dabei die YSZ-Substrate IBU3Y/SG3Y/T8Y sowie die MSZ-Materialien IBU10Mg/SG10Mg mit sowohl normalem, als auch vergrößertem Korngefüge. Die Korrosionsstudien wurden im Kontakt zu den Schmelzen der Zusammensetzung NAS/CAS/CMAS/CMAS+ durchgeführt.

Sehr große Auswirkungen auf den Korrosionsprozess (Infiltration  $\rightarrow$  Phasentransformation  $\rightarrow$  Materialzersetzung) haben die Korngröße und der verwendete Stabilisator<sup>[328]</sup>, wie es bereits die Benetzungsexperimente gezeigt haben. Insbesondere bei den ausgangs sehr feinkörnigen Materialien IBU3Y und SG3Y ( $\sim 1 \mu m$  mittlere Korngröße) bzw. auch bei den IBU10Mg und SG10Mg hat bereits eine Vergrößerung auf  $\sim 5 \mu m$  bzw. auf bis zu  $35 \mu m$  zu einer deutlichen Erhöhung der Infiltrationsresistenz geführt. Als Folge dessen ist die stabilisatorauslaugungsbedingte Phasentransformation deutlich geringfügiger ausgeprägt, was im Falle der IBU3Y-Probe sogar den desaströsen Komplettzerfall des Materials verhindert. Bei

den MSZ-Materialien wird eine Delaminierung ganzer Kornschichten als Folge einer Volumenausdehnung stark eingeschränkt. Bei einer hohen Ausgangskorngröße von  $>5 \mu\text{m}$ , wie z.B. beim T8Y Material, hat dagegen eine weitere Vergrößerung auf  $\sim 10 \mu\text{m}$  keinen messbaren Effekt. Dies wurde bereits anhand der kombinierten Einkristall-Tiegel-Experimente nachgewiesen, bei denen zwischen dem polykristallinen Metoxit Material und den Einkristallplättchen kaum Unterschiede im Korrosionsfortgang nachweisbar waren. Die Korngrößenunabhängigkeit ist auf den Auflösungs-Wiederausfällungsprozess zurückzuführen, der der Korrosion von FSZ zugrundeliegt.

Bedingt durch die höheren Anfangsgehalte an  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , erwiesen sich die höher stabilisierten Materialien bei vergleichbarer Porosität als generell korrosionsresistenter, was auf die erhöhte Resistenz gegen eine Destabilisierung und den korrosionsverlangsamenden, zusätzlichen Transformationsschritt ( $\text{c-ZrO}_2 \rightarrow \text{t-ZrO}_2$ ) über Auflösung und Wiederausfällung zurückzuführen ist.

Die erhöhte Reaktivität der silikatischen Schmelzen gegenüber den MSZ-Materialien zeigt auch bei den Tiegelexperimenten, im Vergleich zu den YSZ-Materialien, eine sehr viel höhere korrosive Wirkung<sup>[328]</sup>. Dies ist zum einen auf die höhere Löslichkeit von MgO in den Schmelzen und zum anderen auf die Bildung von MgO-haltigen Sekundärphasen wie Forsterit und Spinell zurückzuführen, die als Sink für das MgO fungieren und somit den Auslaugungsprozess kontinuierlich fortführen<sup>[328]</sup>. Im Gegensatz dazu stoppt die  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Auslaugung beim Erreichen des Sättigungswerts, da eine Bildung von  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -haltigen Sekundärphasen ausbleibt, obwohl diese bei den gegebenen Bedingungen thermodynamisch ebenfalls stabil vorliegen müssten<sup>[328]</sup>. Es wird jedoch vermutet, dass der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Einbau in die  $\text{SiO}_2$ -Glasstruktur thermodynamisch stabiler ist und somit eine Kristallisation ausbleibt.

In weiteren Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Viskosität einen entscheidenden Einfluss auf den Korrosionsprozess und insbesondere auf das Auflösungs-und-Wiederausfällungs-basierte Modell hat. In den Y-FSZ-Proben im Kontakt zu den sehr niedrigviskosen CMAS- und CMAS+-Schmelze ( $1600^\circ\text{C}$ ) ist es zu keiner Ausbildung der typischen Doppelschicht gekommen. Es sind lediglich Korrosionsauswirkungen zu erkennen, die mikrostrukturell, chemische als auch phasenanalytisch der inneren Korrosionsschicht sehr ähneln. Die Infiltration und die Materialbenetzung sind allerdings so intensiv, dass einzelnen Körner langsam aus dem Kornverbund separiert werden und beginnen sich in der Schmelze komplett aufzulösen. Der Grund für das Ausbleiben der Bildung einer äußeren Korrosionsschicht ist im erhöhten diffusiven Abtransport aufgrund der sehr niedrigen Viskosität zu suchen. Nach der Destabilisierung der c- bzw. t''- $\text{ZrO}_2$  Struktur und der folgenden Komplettauflösung, wird das gelöste Material, noch bevor sich die t- $\text{ZrO}_2$ -Phase durch Wiederausfällung bilden kann, begünstigt durch die generell erhöhten  $\text{ZrO}_2$ -Aufnahmekapazität der CMASs-Schmelzen und eine erhöhte Diffusion, vom Material-Schmelz-Kontakt weg, in die freie Schmelze abtransportiert. Auf diese Weise entsteht keine gesättigte Schmelzschicht und die Bildung einer äußeren Korrosionsschicht findet nicht statt. Durch Erhöhung der Viskosität (durch Temperatursenkung auf  $1400^\circ\text{C}$ ) wird der diffusive Abtransport in die Bulkschmelze verlangsamt und es kommt, wie aus den Einkristall-Tiegel-Experimenten bekannt, zu einer Ausbildung einer äußeren Korrosionsschicht. Diese zeigt die typische auslaugungsbedingte Gradierung von t-

ZrO<sub>2</sub> bis m-ZrO<sub>2</sub>. Daraus lässt sich ableiten, dass die Viskosität des korrosiven Mediums einen entscheidenden Einfluss auf den Korrosionsprozess von Y-FSZ bzw. stabilisiertem ZrO<sub>2</sub>-Material im Allgemeinen hat.

Der in der Literatur<sup>[36, 303, 309]</sup> zitierte Einfluss der Schmelzbasizität auf den Korrosionsprozess von ZrO<sub>2</sub>-Materialien wurde ebenfalls untersucht. Neben den bereits angesprochenen Einflüssen der Basizität auf die Löslichkeit von ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wurden die Infiltrationswirkung in Abhängigkeit von der Basizität und insbesondere der CaO-Einbau ins ZrO<sub>2</sub>-Gitter analysiert. Dies wurde anhand der für 200 h bei 1600°C ausgelagerten Sättigungsproben durchgeführt. Da sich die Basizität nach sehr vielen verschiedenen Ansätzen abschätzen lässt, deren Berechnungsbasis auf weit mehr als nur dem CaO- und dem SiO<sub>2</sub>-Gehalt basiert, ist die Aussage der Abhängigkeit des CaO-Einbaus von der „Basizität“ nicht korrekt. Hinzu kommt, dass das CaO, das z.B. zum Ladungsausgleich von amphoteren Komponenten wie z.B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabil in die Schmelzstruktur eingebunden wird, nicht so einfach an das ZrO<sub>2</sub> abgegeben werden kann, wie „freies“, ungebundenes CaO. Auf Basis dieser These wurden die ermittelten CaO-Werte in den YSZ-Proben nach dem Kontakt zu den Schmelzen mit CAS-, CMAS-, CMAS+- und syn.S.-Zusammensetzung mit den berechneten „freien“-CaO-Werten korreliert. Aus den Analysen hat sich ergeben, dass der CaO-Einbau ins ZrO<sub>2</sub>-Gitter nicht mit der eigentlichen Basizität oder dem absoluten CaO-Gehalt, sondern mit dem Verhältnis von „freiem“, ungebundenem CaO zum SiO<sub>2</sub>-Gehalt der jeweiligen Schmelze korreliert.





## 8 Ausblick

1) Die Korrosionsexperimente haben gezeigt, dass die Materialkorrosion sehr stark von der  $ZrO_2$ - und  $Y_2O_3$ -Sättigung des korrosiven Mediums abhängig ist. Durch die Aufnahme dieser Komponenten in die Schmelzstruktur kommt es zu einer Reihe an Folgeerscheinungen, die die weitere Korrosion beeinflussen können. So zeigen die auf der Raman-Spektroskopie basierenden Strukturanalysen der Schmelzen bzw. Gläser, dass es durch die Aufnahme von  $Y_2O_3$  und  $MgO$  ( $CaO$ ) und teilweise auch  $ZrO_2$  zu einer Depolymerisierung des  $SiO_2$ -Netzwerks kommt, was eine Viskositätssenkung zur Folge hat. Eine genauere Analyse der Auswirkung dieser Viskositätsentwicklung auf das Korrosionsverhalten konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden. Durch gezielte Studien mit einfachen silikatischen Modellschmelzen z.B. des Systems CS bzw. MS, deren Viskositätswerte bereits hinreichend untersucht wurden, in Kombination mit variierenden Anteilen an  $Y_2O_3$ , ( $MgO$ ,  $CaO$ ) und/oder  $ZrO_2$  können Schmelzen mit leicht abgestufter Viskosität hergestellt werden. Durch die Verwendung solch einfach zusammengesetzter Schmelzen, ohne initiale Gehalte an Netzwerkstabilisatoren (z.B.  $Al_2O_3$ ), wird die Interpretation der Rollen der aufzulösenden Komponenten  $Y_2O_3$  ( $MgO$ ,  $CaO$ ) und/oder  $ZrO_2$  vereinfacht. Mittels der vorgestellten Raman-Methode (Kapitel: 4.6.3) können diese Schmelzen anschließend analysiert und die Viskositätsentwicklung verifiziert werden. Um die korrosive Wirkung dieser unterschiedlich viskosen Schmelzen auf Feuerfestkeramiken besser einordnen zu können, ist es notwendig Korrosionsexperimente im Kontakt zu  $Y_2O_3$  ( $MgO$ ,  $CaO$ ) und  $ZrO_2$ -freien, einphasigen Feuerfestkeramiken, wie beispielsweise  $Al_2O_3$ -Materialien zu analysieren und diese mit den stabilisierten  $ZrO_2$ -Keramiken zu vergleichen.

2) Das Korrosionsmodell von FSZ-Keramiken (Kapitel 6.3.3) mit der doppelten Korrosionsschichtbildung, welche eng mit dem Materialabtransport in die freie Schmelze und somit mit deren Viskosität verknüpft ist, muss durch ausgedehnte Versuchsreihen in unterschiedlichen Schmelzen, bei unterschiedlichen Temperaturen (Viskositätsvariation) genauer analysiert werden. Insbesondere der direkte Material-Schmelz-Kontakt muss dabei durch ausgedehnte EMP-Analysen untersucht werden. In den Proben mit doppelter Korrosionsschichtbildung muss am Material-Schmelz-Kontakt eine  $ZrO_2$ -Sättigung nachweisbar sein, um das in Kapitel 6.3.3 aufgestellte Modell der  $ZrO_2$ -Korrosion und dessen Viskositätsabhängigkeit zu bestätigen. Hierfür müssen im Vorfeld Sättigungsexperimente mit den zu untersuchenden Schmelzen, bei den gewählten Testtemperaturen durchgeführt werden. Die ermittelten Gleichgewichtssättigungswerte sind unverzichtbar und dienen, wie auch schon in Kapitel 6.3.3, als Grundlage für die Korrosionsmodellierung.

3a) Ein großes Potential an weiterführender Forschungsarbeit bieten die Benetzungsversuche mittels Erhitzungsmikroskopie (HTM). Es ist zunächst sinnvoll, anhand der bereits durchgeführten Benetzungsproben, ausgedehnte Gefügeanalysen und Kontaktwinkelmessungen

mittels REM an Querpräparaten durchzuführen. Diese waren im Rahmen der hier vorliegenden Studie zeitlich nicht vorgesehen, versprechen aber einen Erkenntnisgewinn im Bereich des initialen Material-Schmelz-Kontakts bzw. der initialen Korrosionsphase. Einflüsse durch Korngröße (Korngrenzphasenkonzentration), Porosität und Stabilisatorgehalt und -typ und auch die Kristallneubildung nach sehr kurzer Versuchszeit sind dadurch auch leichter zu analysieren und bewerten.

3b) Da es anhand des zur Verfügung stehenden  $ZrO_2$ -Probenmaterials nicht möglich war der Einfluss von Stabilisatorgehalt und Korngröße auf das Benetzungsverhalten sauber zu trennen, ist es wichtig den Einfluss des Stabilisatorgehalts, unabhängig von anderen Kenngrößen, anhand von geeignetem YSZ-Material zu untersuchen. Hierfür ist es notwendig YSZ-Substrate zu beschaffen, die bis auf den Stabilisatorgehalt identischen Eigenschaften (Korngröße, Porosität, etc.) besitzen. Dadurch sind die Unterschiede im Benetzungsverhalten ausschließlich auf die Unterschiede im Stabilisatorgehalt zurückzuführen.

3c) Eine weitere, korrosionsbestimmende Größe, deren Einfluss auf den Korrosionsprozess bzw. die Schmelzinfiltration genauer analysiert werden muss, ist die Oberflächenspannung der Flüssigphasen bzw. deren Evolution während des Korrosionsprozesses durch die  $Y_2O_3$  ( $MgO$ ,  $CaO$ ) und  $ZrO_2$ -Aufnahme. Hierfür bietet es sich an, die unter 1) für die weiterführenden Untersuchungen des Viskositätseinflusses synthetisierten teilgesättigten Schmelzen des CS- bzw. MS-Systems, in weiterführenden Benetzungsreihen auf YSZ (CSZ & MSZ) Keramiken mit dem Erhitzungsmikroskop (HTM) zu analysieren. Durch diese Versuchsreihen können die Einflüsse der  $Y_2O_3$  ( $MgO$ ,  $CaO$ ) und  $ZrO_2$ -Aufnahme auf das Benetzungsverhalten und somit das Infiltrationspotential der Schmelzen bestimmt werden. Zusätzlich müssen im Rahmen dieser Versuchsreihen die Benetzungswinkel nach entsprechender Äquilibrationszeit bei den unter 2) gewählten Versuchstemperaturen genau analysiert werden.

3d) Die Versuchsreihen bei unterschiedlichen Atmosphären haben in der vorliegenden Studie keine Unterschiede im Benetzungsverhalten ergeben. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass die Beeinflussung durch eine oberflächliche  $CO_2$ -Sorption stark Phasenabhängig ist und sich bei m- $ZrO_2$  deutlich stärker auswirkt, als bei t- $ZrO_2$ <sup>[305, 306]</sup>. Um den potentiellen Einfluss einer  $CO_2$ -Atmosphäre auf das Benetzungsverhalten von silikatischen Schmelzen auf  $ZrO_2$ -Substraten doch noch untersuchen zu können, sind Versuche mit künstlich vorkorrodierten, monoklin-umgewandelten PSZ-Proben notwendig, da bei Ihnen der Effekt auf die Grenzflächenenergie  $\gamma_{SG}$  maximal ist. Um den Einfluss von anwendungsrelevanteren Atmosphärenzusammensetzungen auf das Benetzungsverhalten zu analysieren, sind weitere Versuchsreihen mit stark reduzierenden,  $CO$ -haltigen Atmosphären notwendig. Da die Sicherheitsvorschriften Versuche mit  $CO$ -Gas in der bestehenden Apparatur nicht zulassen, können Versuche mit zusätzlich in den Ofen eingebrachten Sauerstoffgettern (z.B. Wolfram oder Graphit) angesetzt werden, die bei erhöhten Temperaturen den Großteil des einströmenden  $CO_2$  zu  $CO$  reduzieren. Auf diese Weise stellt sich eine anwendungsrelevanteren Atmosphäre ein, in der das Benetzungsverhalten der silikatischen Schmelzen untersucht werden kann.

4) Als Ergänzung zu dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Modell zur Quantifizierung des  $Y_2O_3$ -Gehalts in stabilisierten  $ZrO_2$ -Materialien, auf Basis der Raman-Spektroskopie (siehe

Kapitel 3.4), bietet es sich an, das erstellte Modell auf weitere typische  $\text{ZrO}_2$ -Stabilisatoren (z.B.  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ , etc.) zu erweitern. Die Schwierigkeit besteht zunächst darin, geeignete Materialien mit einer großen Bandbreite an unterschiedlichen Stabilisatorgehalten zu beschaffen bzw. in Eigenarbeit zu synthetisieren, die eine Stabilisierung von der tetragonalen bis hin zur vollstabilisierten, kubischen Phase gewährleisten.



## 9 Literatur

- [<sup>1</sup>] R. C. Garvie, R. H. Hannink and R. T. Pascoe, "Ceramic Steel?", *Nature*, **258** [5537] 703-704 (1975).
- [<sup>2</sup>] B. Smuk, M. Szutkowska and J. Walter, "Alumina Ceramics with Partially Stabilized Zirconia for Cutting Tools", *J. Mater. Process. Technol.*, **133** [1–2] 195-198 (2003).
- [<sup>3</sup>] S. Niizeki, "Ceramic Bearings for Special Environments", *Motion Cont. NSK Tech. J.*, **8** 17-22 (2000).
- [<sup>4</sup>] I. C. Clarke, *et al.*, "Current Status of Zirconia Used in Total Hip Implants", *The Journal of Bone & Joint Surgery* **85** [4] 73-84 (2003).
- [<sup>5</sup>] A. Scarano, *et al.*, "Bone Response to Zirconia Ceramic Implants: An Experimental Study in Rabbits", *J. Oral Implat.*, **29** [1] 8-12 (2003).
- [<sup>6</sup>] K. M. Regish, D. Sharma and D. R. Prithviraj, "An Overview of Immediate Root Analogue Zirconia Implants", *J. Oral Implat.*, **39** [2] 225-233 (2013).
- [<sup>7</sup>] ISO 13356; "Implants for Surgery - Ceramic Materials Based on Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia (Y-TZP)" (1997).
- [<sup>8</sup>] C. Piconi and G. Maccauro, "Zirconia as a Ceramic Biomaterial", *Biomat.*, **20** [1] 1-25 (1999).
- [<sup>9</sup>] I. Denry and J. R. Kelly, "State of the Art of Zirconia for Dental Applications", *Dent. Mater.*, **24** [3] 299-307 (2008).
- [<sup>10</sup>] A. Vichi, *et al.*, "Color Related to Ceramic and Zirconia Restorations: A Review", *Dent. Mater.*, **27** [1] 97-108 (2011).
- [<sup>11</sup>] B. Basu, "Toughening of Yttria-Stabilised Tetragonal Zirconia Ceramics", *Int. Mater. Rev.*, **50** [4] 239-256 (2005).
- [<sup>12</sup>] C. Wagner, "Über Den Mechanismus Der Elektrischen Stromleitung Im Nernststift ", *Die Naturwissenschaften*, **31** 265-268 (1943).
- [<sup>13</sup>] T. H. Etsell and S. N. Flengas, "Electrical Properties of Solid Oxide Electrolytes", *Chem. Rev.*, **70** [3] 339-376 (1970).
- [<sup>14</sup>] H. Dueker, K. Friese and W. Haecker, "Ceramic Aspects of the Bosch Lambda-Sensor", *SAE Technical Paper 750223* (1975).
- [<sup>15</sup>] E. Hamann, H. Manger and L. Steinke, "Lambda-Sensor with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Stabilized ZrO<sub>2</sub>-Ceramic for Application in Automotive Emission Control Systems", *SAE Technical Paper 770401* (1977).
- [<sup>16</sup>] E. C. Subbarao and H. S. Maiti, "Solid Electrolytes with Oxygen Ion Conduction", *Solid State Ionics*, **11** [4] 317-338 (1984).
- [<sup>17</sup>] T. Takeuchi, "Oxygen Sensors", *Sensors and Actuators*, **14** [2] 109-124 (1988).
- [<sup>18</sup>] F. H. Stott, D. J. de Wet and R. Taylor, "Degradation of Thermal-Barrier Coatings at Very High Temperatures", *MRS Bull.*, **19** [10] 46-49 (1994).

- [19] D. Zhu and R. A. Miller, "Thermal-Barrier Coatings for Advanced Gas-Turbine Engines", *MRS Bull.*, **25** [07] 43-47 (2000).
- [20] L. B. Chen, "Yttria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings — A Review", *Surf. Rev. Lett.*, **13** [5] 535-544 (2006).
- [21] H. C. Chen, Z. Y. Liu and Y. C. Chuang, "Degradation of Plasma-Sprayed Alumina and Zirconia Coatings on Stainless Steel During Thermal Cycling and Hot Corrosion", *Thin Solid Films*, **223** [1] 56-64 (1993).
- [22] S. Krämer, *et al.*, "Thermochemical Interaction of Thermal Barrier Coatings with Molten CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CMAS) Deposits", *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** [10] 3167-3175 (2006).
- [23] S. Krämer, *et al.*, "Mechanisms of Cracking and Delamination within Thick Thermal Barrier Systems in Aero-Engines Subject to Calcium-Magnesium-Alumino-Silicate (CMAS) Penetration", *Mater. Sci. Eng. A*, **490** [1-2] 26-35 (2008).
- [24] J. A. Krogstad, *et al.*, "Phase Stability of t'-Zirconia-Based Thermal Barrier Coatings: Mechanistic Insights", *J. Am. Ceram. Soc.*, **94** s168-s177 (2011).
- [25] J. A. Krogstad, *et al.*, "Phase Evolution Upon Aging of Air Plasma Sprayed t'-Zirconia Coatings: II—Microstructure Evolution", *J. Am. Ceram. Soc.*, **96** [1] 299-307 (2013).
- [26] A. K. Rai, *et al.*, "Cmas-Resistant Thermal Barrier Coatings (TBC)", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **7** [5] 662–674 (2010).
- [27] R. Wellman, G. Whitman and J. R. Nicholls, "CMAS Corrosion of EB PVD TBCs: Identifying the Minimum Level to Initiate Damage", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **28** [1] 124-132 (2010).
- [28] J. Wu, *et al.*, "Microstructure and Thermo-Physical Properties of Yttria Stabilized Zirconia Coatings with CMAS Deposits", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **31** [10] 1881-1888 (2011).
- [29] S. Sugiura, K. Tokunaga and T. Kawashima, "Submerged Nozzle for Steel Casting", Toshiba Ceramics Co., Ltd., Japan, U. S. Patent, 4,858,794 (1989).
- [30] E. A. Bush, K. P. Reddy and L. S. Socha, "Magnesia Partially-Stabilized Zirconia", Didier-Werke AG, Germany, U. S. Patent, 4,835,123 (1989).
- [31] G. I. Rancoule, "Zirconia Graphite Slide Gate Plates", Vesuvius Crucible Company, US, U. S. Patent, 5,335,833 (1994).
- [32] S. Colin, *et al.*, "Decalcification of Stabilized Zirconia by Silica and Some Other Oxides", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **9** [5] 389-395 (1992).
- [33] K. Oki, *et al.*, "Study of Corrosion and Penetration of Zirconia Refractories by Molten Steel and Slag I", *Taikabutsu Overseas*, **3** [3] 3-11 (1983).
- [34] K. Oki, *et al.*, "Study on Corrosion and Penetration of Zirconia Refractories by Molten Steel and Slag II", *Taikabutsu Overseas*, **4** [2] 42-48 (1984).
- [35] Y. Aiba, *et al.*, "Study of Corrosion and Penetration of Zirconia Refractories by Molten Steel and Slag III", *Taikabutsu Overseas*, **5** [1] 3-11 (1985).
- [36] Y. D. Chung and M. E. Schlesinger, "Interaction of CaO-FeO-SiO<sub>2</sub> Slags with Partially Stabilized Zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [3] 611-616 (1994).

- [37] C. G. Aneziris, E. M. Pfaff and H. R. Maier, "Corrosion Mechanisms of Low Porosity ZrO<sub>2</sub> Based Materials During near Net Shape Steel Casting", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20** [2] 159-168 (2000).
- [38] M. O. Suk and J. H. Park, "Corrosion Behaviors of Zirconia Refractory by CaO–SiO<sub>2</sub>–MgO–CaF<sub>2</sub> Slag", *J. Am. Ceram. Soc.*, **92** [3] 717-723 (2009).
- [39] V. I. Strakhov, *et al.*, "Interaction of Stabilized ZrO<sub>2</sub> with Silica", *Refract. Ind. Ceram*, **15** [11] 701-704 (1974).
- [40] V. I. Strakhov and A. E. Zhukovskaya, "Slag-Resistant Products Made from Stabilized ZrO<sub>2</sub>", *Refract. Ind. Ceram*, **20** [3] 184-188 (1979).
- [41] Y. Nakamura, *et al.*, "Effect of Chemical Composition of Mold Powder on the Erosion of Submerged Nozzles for Continuous Casting of Steel", *Trans. Iron Steel Inst. Jap.*, **26** [12] 1052-1058 (1986).
- [42] Y. Hemberger, C. Berthold and K. G. Nickel, "Wetting and Corrosion of Yttria Stabilized Zirconia by Molten Slags", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32** [11] 2859-2866 (2012).
- [43] D. R. Poirier and G. H. Geiger, "Transport Phenomena in Materials Processing", pp. 658. Met. Mater. Soc.: Warrendale, PA, (1994).
- [44] M. P. Borom, C. A. Johnson and L. A. Peluso, "Role of Environment Deposits and Operating Surface Temperature in Spallation of Air Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings", *Surf. Coat. Technol.*, **86–87** 116-126 (1996).
- [45] T. M. Shaw and P. R. Duncombe, "Forces between Aluminum Oxide Grains in a Silicate Melt and Their Effect on Grain Boundary Wetting", *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [10] 2495-2505 (1991).
- [46] K. Chudoba and M. v. Stackelberg, "Dichte und Struktur des Zirkons II", *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.*, **97** [1-6] 252-262 (1937).
- [47] H. G. Scott, "Phase Relationships in the Zirconia-Yttria System", *J. Mater. Sci.*, **10** [9] 1527-1535 (1975).
- [48] E. C. Subbarao, H. S. Maiti and K. K. Srivastava, "Martensitic Transformation in Zirconia", *Phys. Status Solidi A*, **21** [1] 9-40 (1974).
- [49] M. Yashima, *et al.*, "Structural Changes of ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> Solid Solutions around the Monoclinic-Tetragonal Phase Boundary", *Phys. Rev. B*, **51** [13] 8018-8025 (1995).
- [50] A. H. Heuer, "Transformation Toughening in ZrO<sub>2</sub>-Containing Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** [10] 689-698 (1987).
- [51] E. Gebhardt, H.-D. Seghezzi and W. Dürschnabel, "Untersuchungen in System Zirkonium-Sauerstoff Teil 2: Untersuchungen zur Kinetik der Reaktion zwischen Zirkonium und Sauerstoff, sowie über die Konstitution des Systems Zirkonium-Sauerstoff", *J. Nucl. Mater.*, **4** [3] 255-268 (1961).
- [52] R. F. Domagala and D. J. McPherson, "System Zirconium-Oxygen", *Trans. AIME*, **200** 238-246 (1955).
- [53] R. Ruh and H. J. Garrett, "Nonstoichiometry of ZrO<sub>2</sub> and its Relation to Tetragonal-Cubic Inversion in ZrO<sub>2</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, **50** [5] 257-261 (1967).

- [54] J. P. Abriata, J. Garcés and R. Versaci, "The O–Zr (Oxygen-Zirconium) System", *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **7** [2] 116-124 (1986).
- [55] C. F. Grain, "Phase Relations in the ZrO<sub>2</sub>-MgO System", *J. Am. Ceram. Soc.*, **50** [6] 288-290 (1967).
- [56] Y. Yin and B. B. Argent, "Phase Diagrams and Thermodynamics of the Systems ZrO<sub>2</sub>-CaO and ZrO<sub>2</sub>-MgO", *JPE*, **14** [4] 439-450 (1993).
- [57] H. Yokokawa, *et al.*, "Phase Diagram Calculations for ZrO<sub>2</sub> Based Ceramics: Thermodynamic Regularities in Zirconate Formation and Solubilities of Transition Metal Oxides", pp. 59-68 in *Science and Technology of Zirconia V*. Edited by S. Badwal, M. Bannister, and R. H. J. Hannink. The Australian Ceramic Soc, The Technomic Publ. Co. Inc., Lancaster, PA, (1993).
- [58] S. M. Sim and V. S. Stubican, "Phase Relations and Ordering in the System ZrO<sub>2</sub>-MgO", *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** [7] 521-526 (1987).
- [59] V. S. Stubican, *et al.*, "Phase Relationships in Some ZrO<sub>2</sub> Systems", pp. 96-106 in *Advances in Ceramics, Vol. 17, Science and Technology of Zirconia II*, Edited by N. Claussen, M. Ruhle, and A. H. Heuer, American Ceramic Society, Columbus, OH (1983).
- [60] D. Viechnicki and V. S. Stubican, "Mechanism of Decomposition of the Cubic Solid Solutions in the System ZrO<sub>2</sub>-MgO", *J. Am. Ceram. Soc.*, **48** [6] 292-297 (1965).
- [61] V. S. Stubican and S. P. Ray, "Phase Equilibria and Ordering in the System ZrO<sub>2</sub>-CaO", *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** [11-12] 534-537 (1977).
- [62] J. R. Hellmann and V. S. Stubican, "Stable and Metastable Phase Relations in the System ZrO<sub>2</sub>-CaO", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** [4] 260-264 (1983).
- [63] R. C. Garvie, "The Cubic Field in the System CaO-ZrO<sub>2</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** [10] 553-556 (1968).
- [64] T. Noguchi, M. Mizuno and W. M. Conn, "Fundamental Research in Refractory System with a Solar Furnace-ZrO<sub>2</sub>-CaO System", *Solar Energy*, **11** [3-4] 145-152 (1967).
- [65] A. Feinberg and C. H. Perry, "Structural Disorder and Phase Transitions in ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System", *J. Phys. Chem. Solids*, **42** [6] 513-518 (1981).
- [66] V. S. Stubican, R. C. Hink and S. P. Ray, "Phase Equilibria and Ordering in the System ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** [1-2] 17-21 (1978).
- [67] C. Pascual and P. Durán, "Subsolidus Phase Equilibria and Ordering in the System ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** [1] 23-27 (1983).
- [68] R. Ruh, *et al.*, "Phase Relations in the System ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at low Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Contents", *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** [9] C-190-C-192 (1984).
- [69] D. M. Lipkin, *et al.*, "Phase Evolution Upon Aging of Air-Plasma Sprayed t'-Zirconia Coatings: I-Synchrotron X-Ray Diffraction", *J. Am. Ceram. Soc.*, **96** [1] 290-298 (2013).
- [70] V. Longo and L. Podda, "The Phase Diagram of the System ZrO<sub>2</sub>-CaO-MgO between 1200°C and 1700°C", *Ceramurgia Int.*, **4** [1] 21-23 (1978).
- [71] V. S. Stubican and J. R. Hellmann, "Phase Equilibria in Some Zirconia Systems", pp. 25-36 in *Advances in Ceramics, Vol. 3, Science and Technology of Zirconia*, Edited by L. W. Hobbs and A. H. Heuer, American Ceramic Society, Columbus, OH, (1981).



- [72] J. R. Hellmann and V. S. Stubican, "Phase Relations and Ordering in the Systems MgO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> and CaO-MgO-ZrO<sub>2</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** [4] 265-267 (1983).
- [73] Z. Jin and Y. Du, "Thermodynamic Calculation of the ZrO<sub>2</sub>-YO<sub>1.5</sub>-CaO Phase Diagram", *Calphad*, **16** [4] 355-362 (1992).
- [74] D. W. Strickler and W. G. Carlson, "Ionic Conductivity of Cubic Solid Solutions in the System CaO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, **47** [3] 122-127 (1964).
- [75] M. Yashima, *et al.*, "Oxygen-Induced Structural Change of the Tetragonal Phase around the Tetragonal-Cubic Phase Boundary in ZrO<sub>2</sub>-YO<sub>1.5</sub> Solid Solutions", *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.*, **50** 663-672 (1994).
- [76] O. Fabrichnaya, *et al.*, "Phase Equilibria and Thermodynamic Properties of the ZrO<sub>2</sub>-GdO<sub>1.5</sub>-YO<sub>1.5</sub> System", *JPED*, **26** [6] 591-604 (2005).
- [77] A. H. Heuer and M. Rühle, "Phase Transformations in ZrO<sub>2</sub>-Containing Ceramics: I, the Instability of C-ZrO<sub>2</sub> and the Resulting Diffusion-Controlled Reactions", pp. 1-13 in *Advances in Ceramics, Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II*, Edited by N. Claussen, M. Rühle, and A. H. Heuer, American Ceramic Society, Columbus, OH (1984).
- [78] V. Lanteri, R. Chaim and A. H. Heuer, "On the Microstructures Resulting from the Diffusionless Cubic→Tetragonal Transformation in ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Alloys", *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** [10] C-258-C-261 (1986).
- [79] V. Lanteri, A. Heuer and T. Mitchell, "Tetragonal Phase in the System ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", pp. 118-130 in *Advances in Ceramics, Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II*, Edited by N. Claussen, M. Rühle, and A. H. Heuer, American Ceramic Society, (1984).
- [80] V. Lanteri, T. E. Mitchell and A. H. Heuer, "Morphology of Tetragonal Precipitates in Partially Stabilized ZrO<sub>2</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** [7] 564-569 (1986).
- [81] M. Yashima, N. Ishizawa and M. Yoshimura, "High-Temperature X-Ray Study of the Cubic-Tetragonal Diffusionless Phase Transition in the ZrO<sub>2</sub>-ErO<sub>1.5</sub> System: I, Phase Change between Two Forms of a Tetragonal Phase, t'-ZrO<sub>2</sub> and t''-ZrO<sub>2</sub>, in the Compositionally Homogeneous 14 Mol% ErO<sub>1.5</sub>-ZrO<sub>2</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [3] 641-648 (1993).
- [82] R. A. Miller, J. L. Smialek and R. G. Garlick, "Phase Stability in Plasma-Sprayed, Partially Stabilized Zirconia-Yttria", pp. 241-253 in *Advances in Ceramics, Vol. 3, Science and Technology of Zirconia*, American Ceramic Society, (1981).
- [83] D.-J. Kim, "Effect of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and HfO<sub>2</sub> Alloying on the Transformability of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Stabilized Tetragonal ZrO<sub>2</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [1] 115-120 (1990).
- [84] M. Yashima, *et al.*, "Effects of Noncompositional Inhomogeneity on t→m Phase Transformation During Grinding of Various Rare-Earth-Doped Zirconias", *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [12] 3011-3016 (1991).
- [85] M. Yashima, *et al.*, "Raman Scattering Study of Cubic-Tetragonal Phase Transition in Zr<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>O<sub>2</sub> Solid Solution", *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [4] 1067-1071 (1994).

- [86] M. Yashima, *et al.*, "Determination of Cubic-Tetragonal Phase Boundary in  $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  Solid Solutions by Raman Spectroscopy", *J. Appl. Phys.*, **74** [12] 7603-7605 (1993).
- [87] R. H. J. Hannink, P. M. Kelly and B. C. Muddle, "Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [3] 461-487 (2000).
- [88] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", Vol. 8 pp. John Wiley and Sons Ltd: New York, (2004).
- [89] G. Teufer, "The Crystal Structure of Tetragonal  $ZrO_2$ ", *Acta Crystallogr.*, **15** [11] 1187 (1962).
- [90] T.-S. Sheu, T.-Y. Tien and I. W. Chen, "Cubic-to-Tetragonal (t') Transformation in Zirconia-Containing Systems", *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [5] 1108-1116 (1992).
- [91] R. Geller and P. J. Yavorsky, "Effects of Some Oxide Additions on the Thermal Length Changes of Zirconia", *J. Res. Natl. Bur. Standards*, **35** [1] 87-110 (1945).
- [92] D. L. Porter and A. H. Heuer, "Microstructural Development in MgO-Partially Stabilized Zirconia (Mg-PSZ)", *J. Am. Ceram. Soc.*, **62** [5-6] 298-305 (1979).
- [93] M. W. Pitcher, *et al.*, "Energy Crossovers in Nanocrystalline Zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [1] 160-167 (2005).
- [94] J. A. Krogstad, *et al.*, "Effect of Yttria Content on the Zirconia Unit Cell Parameters", *J. Am. Ceram. Soc.*, **94** [12] 4548-4555 (2011).
- [95] M. Watanabe, S. Iio and I. Fukuura, "Ageing Behaviour of Y-TZP", pp. 391 in *Advances in Ceramics, Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II*, Edited by C. N., M. Ruhle, and A. Heuer, American Ceramic Society, Columbus, OH, (1984).
- [96] W. Z. Zhu, "Grain Size Dependence of the Transformation Temperature of Tetragonal to Monoclinic Phase in  $ZrO_2(Y_2O_3)$  Ceramics", *Ceram. Int.*, **22** [5] 389-395 (1996).
- [97] B. Basu, J. Vleugels and O. Van der Biest, "Microstructure-Toughness-Wear Relationship of Tetragonal Zirconia Ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24** 2031-2040 (2004).
- [98] B. Basu, J. Vleugels and O. Van der Biest, "Transformation Behavior of Tetragonal Zirconia: Role of Dopant Content and Distribution", *Mater. Sci. Eng., A*, **366** 338-347 (2004).
- [99] A. G. Evans and A. H. Heuer, "Review-Transformation Toughening in Ceramics: Martensitic Transformations in Crack-Tip Stress Fields", *J. Am. Ceram. Soc.*, **63** [5-6] 241-248 (1980).
- [100] Y. Hemberger, *et al.*, "Optical Cathodoluminescence Microscopy: A Fast, Powerful Method to Analyze Refractories", pp. 127-130 in *52th Int. Feuerfestkolloquium*, Forschungsgemeinschaft Feuerfest eV, (2009).
- [101] Y. Hemberger, *et al.*, "Kathodolumineszenz-Mikroskopie: Eine Schnelle, Leistungsstarke Methode Zur Analyse Von Feuerfestmaterialien", pp. 1-60 in *Technische Keramische Werkstoffe*, Vol. 121. Edited by J. Kriegesmann. Deutscher Wirtschaftsdienst, Köln, (2011).
- [102] M. Karakus and R. E. Moore, "CLM-A New Technique for Refractories", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **77** [6] 55-61 (1998).
- [103] R. D. Neuser, *et al.*, "Kathodolumineszenz: Methodik Und Anwendung", *Zentralbl. Geol. Paläo.*, I [1/2] 287-306 (1996).

- [104] J. Götze and M. Magnus, "Quantitative Determination of Mineral Abundance in Geological Samples Using Combined Cathodoluminescence Microscopy and Image Analysis", *Eur. J. Mineral.*, **9** [1] 1207-1215 (1997).
- [105] M. R. Krbetschek, *et al.*, "Spectral Information from Minerals Relevant for Luminescence Dating", *Radiat. Measur.*, **27** [5-6] 695-748 (1997).
- [106] J. Götze, *et al.*, "Cathodoluminescence Microscopy and Spectroscopy of Plagioclases from Lunar Soil", *Am. Mineral.*, **84** [7-8] 1027-1032 (1999).
- [107] J. Götze, "Cathodoluminescence Microscopy and Spectroscopy in Applied Mineralogy", pp. 130. Technische Universität Bergakademie Freiberg: Freiberg, (2000).
- [108] J. Götze, M. Plötze and D. Habermann, "Origin, Spectral Characteristics and Practical Applications of the Cathodoluminescence (CL) of Quartz – A Review", *Mineral. Petrol.*, **71** [3] 225-250 (2001).
- [109] J. Götze, "Kathodolumineszenz-Mikroskopie Und Spektroskopie in Den Geo- Und Materialwissenschaften", *Mitt. Österr. Miner. Ges.*, **147** 27-40 (2002).
- [110] D. K. Richter, *et al.*, "Progress in Application of Cathodoluminescence (CL) in Sedimentary Petrology", *Mineral. Petrol.*, **79** 127-166 (2003).
- [111] J. Götze and U. Kempe, "Physical Principles of Cathodoluminescence (CL) and Its Applications in Geosciences", pp. 1-22 in *Cathodoluminescence and Its Application in the Planetary Sciences*. Edited by A. Gucsik. Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, (2009).
- [112] R. D. Hagni and M. Karakus, "Cathodoluminescence Microscopy: A Valuable Technique for Studying Ceramic Materials", *MRS Bull.*, **14** [11] 54-59 (1989).
- [113] M. Karakus, M. D. Crites and M. E. Schlesinger, "Cathodoluminescence Microscopy Characterization of Chrome-Free Refractories for Copper Smelting and Converting Furnaces", *J. Microsc.*, **200** [1] 50-58 (2000).
- [114] M. Karakus and R. E. Moore, "Cathodoluminescence (CL) Microscopy Application to Refractories and Slags", *J. Miner. Mater. Charact. Eng.*, **1** [1] 11-29 (2002).
- [115] M. Karakus, "Cathodoluminescence Properties of Raw Minerals Used in Refractory Ceramics", *Refract. Appl. News*, **10** [5] 16-19 (2005).
- [116] A. S. Marfunin, "Spectroscopy, Luminescence, and Radiation Centers in Minerals", pp. 352. Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, (1979).
- [117] B. S. Gorobets and A. A. Rogojine, "Luminescent Spectra of Minerals: Reference Book", 1st ed. pp. Coronet Books Inc: Moskau, (2002).
- [118] M. Keuper, C. Berthold and K. G. Nickel, "Long-Time Aging in 3 Mol.% Ytria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals at Human Body Temperature", *Acta Biomater.*, **10** [2] 951-959 (2014).
- [119] C. Berthold, A. Bjeoumikhov and L. Brügemann, "Fast XRD<sup>2</sup> Microdiffraction with Focusing X-Ray Microlenses", *Particle & Particle Systems Characterization*, **26** 107-111 (2009).

- [120] M. Keuper, "Nachweis der Oberflächennahen Phasenumwandlung von Zirkoniumdioxid: Vergleich von Raman Spektroskopie und XRD ", Diploma Thesis, pp. 121, Institute of Geosciences, Applied Mineralogy, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Tuebingen, (2009)
- [121] V. Presser, *et al.*, "Experimental Determination of the Raman Sampling Depth in Zirconia Ceramics", *Appl. Spectrosc.*, **63** 1288-1292 (2009).
- [122] M. Dorn, "Phasenumwandlungen in TZP-ZrO<sub>2</sub> Zirkonoxid Durch Lokale Mechanische Belastung", PhD Thesis, pp. 159, Institute of Geosciences, Applied Mineralogy, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Tuebingen, (2004)
- [123] M. Dorn and K. G. Nickel, "Zirconia Ceramics: Phase Transformations and Raman Spectroscopy", pp. 466-519 in High Pressure Surface Science and Engineering. Edited by Y. Gogotsi and S. Domnich. Institute of Physics Publishing, Bristol, (2004).
- [124] D. Katrakova, "Anwendungen der Orientierungsabbildenden Mikroskopie zur Gefügecharakterisierung Kristalliner Werkstoffe", PhD Thesis, pp. 202, Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III Chemie, Pharmazie und Werkstoffwissenschaften, University of Saarland, Saarbrücken, (2002)
- [125] H. Hasegawa, "Rhombohedral Phase Produced in Abraded Surfaces of Partially Stabilized Zirconia (Psz)", *J. Mater. Sci. Lett.*, **2** [3] 91-93 (1983).
- [126] R. R. Hughan and R. H. Hannink, "Precipitation During Controlled Cooling of Magnesia-Partially-Stabilized Zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** [7] 556-563 (1986).
- [127] R. H. J. Hannink, "Microstructural Development of Sub-Eutectoid Aged MgO-ZrO<sub>2</sub> Alloys", *J. Mater. Sci.*, **18** [2] 457-470 (1983).
- [128] I. Yamashita, *et al.*, "Synchrotron X-Ray Study of the Crystal Structure and Hydrothermal Degradation of Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal", *J. Am. Ceram. Soc.*, **91** [5] 1634-1639 (2008).
- [129] Y. Hemberger, *et al.*, "Quantification of Yttria in Stabilized Zirconia by Raman Spectroscopy", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **13** [1] 116-124 (2016).
- [130] D. Gazzoli, G. Mattei and M. Valigi, "Raman and X-Ray Investigations of the Incorporation of Ca<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> in the ZrO<sub>2</sub> Structure", *J. Raman Spectrosc.*, **38** [7] 824-831 (2007).
- [131] W. Ostwald, "Über Die Vermeintliche Isomerie Des Roten Und Gelben Quecksilberoxyds Und Die Oberflächenspannung Fester Körper", *Z. Phys. Chem*, **34** 495-503 (1900).
- [132] W. Ostwald, "Analytische Chemie", *Engelmann, Leipzig*(1901).
- [133] I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, "The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solutions", *J. Phys. Chem. Solids*, **19** [1] 35-50 (1961).
- [134] C. Wagner, "Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung)", *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, **65** [7-8] 581-591 (1961).
- [135] P. W. Voorhees, "The Theory of Ostwald Ripening", *J. Stat. Phys.*, **38** [1] 231-252 (1985).
- [136] R. P. Ingel and D. I. Lewis, "Lattice Parameters and Density for Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Stabilized ZrO<sub>2</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** [4] 325-332 (1986).

- [137] V. I. Aleksandrov, *et al.*, "Dependence of the Properties of a Single Crystal of the Solid Solution  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  on the  $Y_2O_3$  Concentration", *Kratk. Soobshch. Fiz.*, **3** 21-27 (1975).
- [138] V. I. Aleksandrov, *et al.*, "Structure of Single-Crystals of Stabilized Zirconium Dioxide", *Inorg. Mater.*, **12** [2] 235-238 (1976).
- [139] M. Yashima, *et al.*, "Determination of Tetragonal-Cubic Phase Boundary of  $Zr_{1-x}R_xO_{2-x/2}$  (R = Nd, Sm, Y, Er and Yb) by Raman Scattering", *J. Phys. Chem. Solids*, **57** [1] 17-24 (1996).
- [140] G. Morell, *et al.*, "Raman Scattering Study of Thermally Reduced Stabilized Cubic Zirconia", *J. Appl. Phys.*, **81** [6] 2830-2834 (1997).
- [141] D. Michel, L. Mazerolles and M. Perez Y Jorba, "Fracture of Metastable Tetragonal Zirconia Crystals", *J. Mater. Sci.*, **18** [9] 2618-2628 (1983).
- [142] R. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.*, **32** [5] 751-767 (1976).
- [143] V. B. Glushkova, F. Hanic and L. V. Sazonova, "Lattice Parameters of Cubic Solid Solutions in the Systems  $uR_2O_3$ -(1-U) $MO_2$ ", *Ceramurgia Int.*, **4** [4] 176-178 (1978).
- [144] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, "Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides", *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.*, **25** [5] 925-946 (1969).
- [145] A. P. Huang, *et al.*, "Dielectric Properties Enhancement of  $ZrO_2$  Thin Films Induced by Substrate Biasing", *J. Vac. Sci. Technol. B*, **23** [2] 566-569 (2005).
- [146] D. P. Thompson, A. M. Dickins and J. S. Thorp, "The Dielectric Properties of Zirconia", *J. Mater. Sci.*, **27** [8] 2267-2271 (1992).
- [147] J. S. Thorp and H. P. Buckley, "The Dielectric Constants of Current-Blackened Single Crystal Yttria-Stabilized Zirconia", *J. Mater. Sci.*, **8** [10] 1401-1408 (1973).
- [148] M. A. Subramanian and R. D. Shannon, "Dielectric Constant of Y-Stabilized Zirconia, the Polarizability of Zirconia and the Oxide Additivity Rule", *Mater. Res. Bull.*, **24** [12] 1477-1483 (1989).
- [149] D. Steele and B. E. F. Fender, "The Structure of Cubic  $ZrO_2$  : $YO_{1.5}$  Solid Solutions by Neutron Scattering", *J. Phys. C Solid State Phys.*, **7** [1] 1-11 (1974).
- [150] W. L. Roth, *et al.*, "Structure of Additives in B"-Alumina and Zirconia Superionic Conductors", *Solid State Ionics*, **18-19** [2] 1115-1119 (1986).
- [151] M. H. Tuilier, *et al.*, "X-Ray Absorption Study of the  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  System", *J. Solid State Chem.*, **69** [1] 153-161 (1987).
- [152] H. Morikawa, *et al.*, "Local Structures around Y Atoms in  $Y_2O_3$ -Stabilized Tetragonal  $ZrO_2$ ", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **96** [3] 253-258 (1988).
- [153] M. Weller, "Mechanical Loss Measurements on Yttria- and Calcia-Stabilized Zirconia", *J. Alloys Compd.*, **211-212** 66-70 (1994).
- [154] K. Kawata, *et al.*, "Local Structure Analysis of YSZ by Y-89 MAS-NMR", *Solid State Ionics*, **177** [19-25] 1687-1690 (2006).

- [155] C. R. A. Catlow, *et al.*, "EXAFS Study of Yttria-Stabilized Zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** [3] 272-277 (1986).
- [156] B. W. Veal, *et al.*, "EXAFS Study of Yttria Stabilized Cubic Zirconia", *Physica B+C*, **150** [1-2] 234-240 (1988).
- [157] D. Komyoji, *et al.*, "EXAFS Study of the Fluorite-Type Compounds in the Systems (1-X)  $ZrO_{2-x}YbO_{1.5}$  ( $X = 0.18 \leq X \leq 0.5$ ) and  $Zr_2Ln_2O_7$  (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, and Yb)", *Solid State Ionics*, **50** [3-4] 291-301 (1992).
- [158] P. Li, I. W. Chen and J. E. Penner-Hahn, "Effect of Dopants on Zirconia Stabilization—an X-Ray Absorption Study: I, Trivalent Dopants", *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [1] 118-128 (1994).
- [159] P. Li, I. W. Chen and J. E. Penner-Hahn, "X-Ray-Absorption Studies of Zirconia Polymorphs. II. Effect of  $Y_2O_3$  Dopant on  $ZrO_2$  Structure", *Phys. Rev. B*, **48** [14] 10074-10081 (1993).
- [160] M. Sakib Khan, M. Saiful Islam and D. R. Bates, "Cation Doping and Oxygen Diffusion in Zirconia: A Combined Atomistic Simulation and Molecular Dynamics Study", *J. Mater. Chem.*, **8** [10] 2299-2307 (1998).
- [161] A. Eichler, "Tetragonal Y-Doped Zirconia: Structure and Ion Conductivity", *Phys. Rev. B*, **64** [17] 174103 (2001).
- [162] S. Ostanin, *et al.*, "Electron Energy-Loss near-Edge Shape as a Probe to Investigate the Stabilization of Yttria-Stabilized Zirconia", *Phys. Rev. B*, **65** [22] 224109 (2002).
- [163] R. Devanathan, *et al.*, "Computer Simulation of Defects and Oxygen Transport in Yttria-Stabilized Zirconia", *Solid State Ionics*, **177** [15-16] 1251-1258 (2006).
- [164] X. Xia, R. Oldman and R. Catlow, "Computational Modeling Study of Bulk and Surface of Yttria-Stabilized Cubic Zirconia", *Chem. Mater.*, **21** [15] 3576-3585 (2009).
- [165] H. Ding, A. V. Virkar and F. Liu, "Defect Configuration and Phase Stability of Cubic Versus Tetragonal Yttria-Stabilized Zirconia", *Solid State Ionics*, **215** 16-23 (2012).
- [166] D. J. Kim, J.-W. Jang and H.-L. Lee, "Effect of Tetravalent Dopants on Raman Spectra of Tetragonal Zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [6] 1453-1461 (1997).
- [167] K. C. Mills, "Basicity and Optical Basicity of Slags", pp. 9-20 in *Slag Atlas 2nd Edition*. Edited by V. d. E. (VDEh). Verlag Stahleisen, Düsseldorf, (1995).
- [168] H. Gaye and J. Lehmann, "Sulphide Capacities", pp. 257-281 in *Slag Atlas 2nd Edition*. Edited by V. D. E. (VDEh). Verlag Stahleisen, Düsseldorf, (1995).
- [169] D. Kirner and D. Janke, "Phosphate and Phosphide Capacities in Metallurgical Slags", pp. 257-281 in *Slag Atlas 2nd Edition*. Edited by V. D. E. (VDEh). Verlag Stahleisen, Düsseldorf, (1995).
- [170] K. Steneholm, M. Andersson and P. Jönsson, "Change of Inclusion Characteristics During Vacuum Degassing of Tool Steel", *Steel Res. Int.*, **77** [6] 392-400 (2006).
- [171] K. Steneholm, *et al.*, "Effect of Top Slag Composition on Inclusion Characteristics During Vacuum Degassing of Tool Steel", *Steel Res. Int.*, **78** [7] 522-530 (2007).

- [172] Y. Hemberger, "Degradation Von Sic in  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ -Stampfmassen Während Der Eisenerzeugung", Diploma Thesis, pp. 214, Institute of Geosciences, Applied Mineralogy, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Tuebingen, (2010)
- [173] T. J. Casadevall, "Volcanic Ash and Aviation Safety: Proceedings of the First International Symposium on Volcanic Ash and Aviation Safety", pp. 102 in The First International Symposium on Volcanic Ash and Aviation Safety, Edited by T. J. Casadevall, U.S. Geological Survey Bulletin 2047, Seattle, WA, (1994).
- [174] H. Scholze, "Glas: Natur, Struktur, Eigenschaften", 3rd ed. pp. 407. Springer Verlag: Berlin Heidelberg New York, (1988).
- [175] W. Vogel, "Glaschemie", 3rd ed. pp. 548. Springer Verlag: Berlin Heidelberg New York, (1992).
- [176] M. Allibert, "Slag Atlas", pp. 616. Verlag Stahleisen GmbH: Düsseldorf, (1995).
- [177] Y. Waseda and J. M. Toguri, "The Structure and Properties of Oxide Melts: Application of Basic Science to Metallurgical Processing", pp. 280. World Scientific Pub Co Singapore, (1998).
- [178] J. A. Duffy and M. D. Ingram, "Establishment of an Optical Scale for Lewis Basicity in Inorganic Oxyacids, Molten Salts, and Glasses", *J. Am. Chem. Soc.*, **93** [24] 6448-6454 (1971).
- [179] L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry", 3rd ed. pp. 664. Cornell University Press: Ithaca, NY, (1960).
- [180] K. Mills, L. Yuan and R. Jones, "Estimating the Physical Properties of Slags", *J. S. Arf. Inst. Min. Metall.*, **111** [10] 649-658 (2011).
- [181] B. O. Mysen, "The Structure of Silicate Melts", *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, **11** 75-97 (1983).
- [182] B. O. Mysen, D. Virgo and C. M. Scarfe, "Relations between the Anionic Structure and Viscosity of Silicate Melts—A Raman Spectroscopic Study", *Am. Mineral*, **65** [7-8] 690-710 (1980).
- [183] P. M. Abdala, *et al.*, "Synchrotron X-Ray Powder Diffraction Study of the Tetragonal-Cubic Phase Transition in Nanostructured  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  Solid Solutions", *Powder Diffr.*, **23** [2] S87-S90 (2008).
- [184] S. Zhang, *et al.*, "Alumina Dissolution into Silicate Slag", *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [4] 897-903 (2000).
- [185] B. O. Mysen, "Relationships between Silicate Melt Structure and Petrologic Processes", *Earth-Sci. Rev.*, **27** [4] 281-365 (1990).
- [186] K. Mills, *et al.*, "A Review of the Factors Affecting the Thermophysical Properties of Silicate Slags", *High Temp. Mater. Proc.*, **31** [4-5] 301-321 (2012).
- [187] J. A. Duffy, "A Review of Optical Basicity and Its Applications to Oxidic Systems", *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57** [16] 3961-3970 (1993).
- [188] J. A. Duffy and M. D. Ingram, "Optical Basicity-IV: Influence of Electronegativity on the Lewis Basicity and Solvent Properties of Molten Oxyanion Salts and Glasses", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37** [5] 1203-1206 (1975).

- [189] J. A. Duffy and M. D. Ingram, "Optical Basicity-V: A Correlation between the Lewis (Optical) Basicity of Oxyanions and the Strengths of Brønsted Acids in Aqueous Solution", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38** [10] 1831-1833 (1976).
- [190] J. A. Duffy and M. D. Ingram, "An Interpretation of Glass Chemistry in Terms of the Optical Basicity Concept", *J. Non-Cryst. Solids*, **21** [3] 373-410 (1976).
- [191] J. A. Duffy and M. D. Ingram, "Comments on the Application of Optical Basicity to Glass", *J. Non-Cryst. Solids*, **144** [0] 76-80 (1992).
- [192] J. A. Duffy and M. D. Ingram, "New Correlation between S--P Spectra and the Nephelauxetic Ratio Beta: Applications in Molten Salt and Glass Chemistry", *J. Chem. Phys.*, **54** [1] 443-444 (1971).
- [193] J. A. Duffy and M. D. Ingram, "Use of Thallium(I), Lead(II), and Bismuth(III) as Spectroscopic Probes for Ionic--Covalent Interaction in Glasses", *J. Chem. Phys.*, **52** [7] 3752-3754 (1970).
- [194] J. A. Duffy and M. D. Ingram, "Nephelauxetic Effect and Pauling Electronegativity", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* [17] 635-636 (1973).
- [195] J. A. Duffy, M. D. Ingram and I. D. Sommerville, "Acid-Base Properties of Molten Oxides and Metallurgical Slags", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1: Phys. Chem. Cond. Phases*, **74** 1410-1419 (1978).
- [196] L. Blum, "Zur Genesis Der Lothr.-Luxemb. Minette", *Sathl und Eisen*, **19** 1024-1029 (1901).
- [197] B. Platz, *Stahl und Eisen*, **12** 2 (1892).
- [198] J. H. Whiteley, *Proc. Cleveland Inst. Engrs.*, **59** (1922-23).
- [199] T. B. Winkler and J. Chipman, *Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engrs.*, **167** (1946).
- [200] A. L. Tchougréeff and R. Dronskowski, "Nephelauxetic Effect Revisited", *Int. J. Quantum Chem*, **109** [11] 2606-2621 (2009).
- [201] J. A. Duffy, "Optical Basicity: A Practical Acid-Base Theory for Oxides and Oxyanions", *J. Chem. Educ.*, **73** [12] 1138 (1996).
- [202] A. Shankar, *et al.*, "Estimation of Viscosity for Blast Furnace Type Slags", *Ironmaking Steelmaking*, **34** [6] 477-481 (2007).
- [203] N. Saito, *et al.*, "Viscosity of Blast Furnace Type Slags", *Metall. Mater. Trans. B*, **34** [5] 509-516 (2003).
- [204] H. Ito, T. Yanagase and Y. Suginochara, "The Effects of Additional Oxide on the Viscosity of Lead Silicate Melts", *J. Jpn. Inst. Met.*, **27** [4] 182-186 (1963).
- [205] M. Kawahara, *et al.*, "The Electrical Conductivity of Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-MgO and CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO Melts", *J. Jpn. Inst. Met.*, **42** [6] 618-623 (1978).
- [206] K. Morinaga, Y. Suginochara and T. Yanagase, "Electrical Conductivity of CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Melts", *J. Jpn. Inst. Met.*, **38** [7] 658-662 (1974).
- [207] K. C. Mills, "The Influence of Structure on the Physico-Chemical Properties of Slags", *ISIJ Int.*, **33** [1] 148-155 (1993).



- [208] S. Sumita, *et al.*, "The Optical Basicity and Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup> Redox in Oxyacid Salt Systems", *Trans. Jpn. Inst. Metals*, **23** 360-367 (1982).
- [209] B. O. Mysen, D. Virgo and F. A. Seifert, "The Structure of Silicate Melts: Implications for Chemical and Physical Properties of Natural Magma", *Rev. Geophys.*, **20** [3] 353-383 (1982).
- [210] K. Morinaga, T. Yanagase and Y. Suginochara, "Oxygen Coordination Number of Fe Ions in CaO-SiO<sub>2</sub> and Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> Systems", *Nippon Kinzoku Gakkai-Shi*, **40** [5] 480-486 (1976).
- [211] B. O. Mysen, F. J. Ryerson and D. Virgo, "The Influence of TiO<sub>2</sub> on the Structure and Derivative Properties of Silicate Melts", *Am. Mineral.*, **65** 1150-1165 (1980).
- [212] A. Sasahira and T. Yokokawa, "Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> Redox Equilibrium in the Molten Na<sub>2</sub>O—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System by Linear Sweep Voltammetry", *Electrochim. Acta*, **30** [4] 441-448 (1985).
- [213] K. C. Mills, "Viscosities of Molten Slags", pp. 349-402 in Slag Atlas 2nd Edition. Edited by V. d. E. (VDEh). Verlag Stahleisen, Düsseldorf, (1995).
- [214] L. Forsbacka, "Experimental Study and Modelling of Viscosity of Chromium Containing Slags", PhD Thesis, pp. Mater. Sci. Eng. A, Helsinki University of Technology, Helsinki, (2007)
- [215] A. Shankar, "Studies on High Alumina Blast Furnace Slags", pp. Material Science and Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm, (2007)
- [216] S. Arrhenius, "On the Internal Friction of Solutions in Water", *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **1** 285-298 (1887).
- [217] H. D. Weymann, "On the Hole Theory of Viscosity, Compressibility, and Expansivity of Liquids", *Kolloid-Z.u.Z.Polymer*, **181** [2] 131-137 (1962).
- [218] H. Vogel, "Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten", *Phys. Z.*, **22** 645-646 (1921).
- [219] G. S. Fulcher, "Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses", *J. Am. Ceram. Soc.*, **8** [6] 339-355 (1925).
- [220] G. Tammann and W. Hesse, "Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei Unterkühlten Flüssigkeiten", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **156** [1] 245-257 (1926).
- [221] P. Riboud, *et al.*, "Improvement of Continuous Casting Powders", *Fachber. Hüttenpr. Metallweiterver.*, **19** [8] 859-869 (1981).
- [222] G. Urbain, "Viscosity Estimation of Slags", *Steel Res.*, **58** [3] 111-116 (1987).
- [223] G. Urbain, "Viscosity of Silicate Melts", *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **80** [4] 139 (1981).
- [224] T. Iida, *et al.*, "An Equation for Accurate Prediction of the Viscosities of Blast Furnace Type Slags from Chemical Composition", *ISIJ Int.*, **40** [Suppl] S110-S114 (2000).
- [225] K. Mills and S. Sridhar, "Viscosities of Ironmaking and Steelmaking Slags", *Ironmaking Steelmaking*, **26** [4] 262-268 (1999).
- [226] H. Ray and S. Pal, "Simple Method for Theoretical Estimation of Viscosity of Oxide Melts Using Optical Basicity", *Ironmaking Steelmaking*, **31** [2] 125-130 (2004).
- [227] A. Fluegel, "Glass Viscosity Calculation Based on a Global Statistical Modelling Approach", *Glas. Technol. - Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part A*, **48** [1] 13-30 (2007).

- [228] D. Giordano and D. B. Dingwell, "Non-Arrhenian Multicomponent Melt Viscosity: A Model", *Earth. Planet. Sci. Lett.*, **208** [3–4] 337-349 (2003).
- [229] D. Giordano, *et al.*, "An Expanded Non-Arrhenian Model for Silicate Melt Viscosity: A Treatment for Metaluminous, Peraluminous and Peralkaline Liquids", *Chem. Geol.*, **229** [1–3] 42-56 (2006).
- [230] D. Giordano, J. K. Russell and D. B. Dingwell, "Viscosity of Magmatic Liquids: A Model", *Earth. Planet. Sci. Lett.*, **271** [1–4] 123-134 (2008).
- [231] T. Lakatos, L. G. Johansson and B. Simmingsköld, "The Effect of Some Glass Components on the Viscosity of Glass", *Glaskonknisk Tidskrift*, **72** [2] 25-28 (1972).
- [232] L. Forsbacka, *et al.*, "Experimental Study of Viscosities of Selected CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Slags and Application of the Iida Model", *Scand. J. Metall.*, **32** [5] 273-280 (2003).
- [233] K. Mills and B. Keene, "Physical Properties of Bos Slags", *Int. Mater. Rev.*, **32** [1] 1-120 (1987).
- [234] J. O. M. Bockris, J. D. Mackenzie and J. A. Kitchener, "Viscous Flow in Silica and Binary Liquid Silicates", *Trans. Faraday Soc.*, **51** 1734-1748 (1955).
- [235] E. Y. Sun, *et al.*, "Properties of Silicon-Aluminum-Yttrium Oxynitride Glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, **208** [1–2] 162-169 (1996).
- [236] H. Kaplan-Diedrich, A. Eckebracht and G. H. Frischat, "Viscosity and Surface Tension of Oxynitride Glass Melts", *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** [4] 1123-1124 (1995).
- [237] F. Shimizu, *et al.*, "Viscosity and Surface Tension Measurements of Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub> (Re=Y, Gd, Nd and La) Melts", *ISIJ Int.*, **46** [3] 388-393 (2006).
- [238] N. Saito, *et al.*, "Properties of Nitrogen-Containing Yttria-Alumina-Silica Melts and Glasses", *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** [4] 711-716 (2003).
- [239] S. Hampshire and M. J. Pomeroy, "Effect of Composition on Viscosities of Rare Earth Oxynitride Glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, **344** [1–2] 1-7 (2004).
- [240] A. Shankar, *et al.*, "Experimental Investigation of the Viscosities in CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Slags", *Metall. Mater. Trans. B*, **38** [6] 911-915 (2007).
- [241] C. Schaefer, F. Matossi and K. Wirtz, "Das Ultrarote Reflexionsspektrum Von Silikaten", *Z. Phys.*, **89** [3-4] 210-233 (1934).
- [242] A. Hollaender and J. W. Williams, "The Molecular Scattering of Light from Solids. Plate Glass", *Phys. Rev.*, **34** [2] 380 (1929).
- [243] E. Gross and M. Romanova, "Über die Lichtzerstreuung in Quarz und Festen Amorphen Stoffen, Welche die Gruppe SiO<sub>2</sub> Enthalten", *Z. Phys.*, **55** [11-12] 744-752 (1929).
- [244] T. G. Kujumzelis, "Raman-Effekt Und Struktur Der Gläser", *Z. Phys.*, **100** [3-4] 221-236 (1936).
- [245] T. G. Kujumzelis, "Raman-Spektren Von Gläsern", *Z. Phys.*, **97** [9-10] 561-569 (1935).
- [246] R. Langenberg, "Ramanuntersuchungen an Gläsern", *Annal. Phys.*, **420** [1] 104-113 (1936).
- [247] F. Matossi and H. Krüger, "Das Ultrarote Reflexionsspektrum Von Silikaten. II", *Z. Phys.*, **99** [1-2] 1-23 (1936).

- [248] T. Furukawa, K. E. Fox and W. B. White, "Raman Spectroscopic Investigation of the Structure of Silicate Glasses. III. Raman Intensities and Structural Units in Sodium Silicate Glasses", *J. Chem. Phys.*, **75** [7] 3226-3237 (1981).
- [249] W. B. White and D. G. Minser, "Raman Spectra and Structure of Natural Glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, **67** [1-3] 45-59 (1984).
- [250] P. McMillan and B. Piriou, "The Structures and Vibrational Spectra of Crystals and Glasses in the Silica - Alumina System", *J. Non-Cryst. Solids*, **53** [3] 279-298 (1982).
- [251] P. F. McMillan, *et al.*, "A Study of SiO<sub>2</sub> Glass and Supercooled Liquid to 1950 K via High-Temperature Raman Spectroscopy", *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58** [17] 3653-3664 (1994).
- [252] F. L. Galeener, "Planar Rings in Glasses", *Solid State Commun.*, **44** [7] 1037-1040 (1982).
- [253] M. O'Keefe and G. V. Gibbs, "Defects in Amorphous Silica: Ab Initio Mo Calculations", *J. Chem. Phys.*, **81** [2] 876-879 (1984).
- [254] S. K. Sharma, J. F. Mammone and M. F. Nicol, "Raman Investigation of Ring Configurations in Vitreous Silica", *Nature*, **292** [5819] 140-141 (1981).
- [255] P. N. Sen and M. F. Thorpe, "Phonons in AX<sub>2</sub> Glasses: From Molecular to Band-Like Modes", *Phys. Rev. B*, **15** [8] 4030-4038 (1977).
- [256] F. L. Galeener and P. N. Sen, "Theory for the First-Order Vibrational Spectra of Disordered Solids", *Phys. Rev. B*, **17** [4] 1928-1933 (1978).
- [257] P. McMillan, B. Piriou and A. Navrotsky, "A Raman Spectroscopic Study of Glasses Along the Joins Silica-Calcium Aluminate, Silica-Sodium Aluminate, and Silica-Potassium Aluminate", *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46** [11] 2021-2037 (1982).
- [258] R. J. Bell and P. Dean, "The Structure of Vitreous Silica: Validity of the Random Network Theory", *Philos. Mag.*, **25** [6] 1381-1398 (1972).
- [259] P. McMillan, "Structural Studies of Silicate Glasses and Melts-Applications and Limitations of Raman Spectroscopy", *Am. Mineral.*, **69** [7-8] 622-644 (1984).
- [260] P. F. McMillan, G. H. Wolf and B. T. Poe, "Vibrational Spectroscopy of Silicate Liquids and Glasses", *Chem. Geol.*, **96** [3-4] 351-366 (1992).
- [261] M. Cukierman and D. R. Uhlmann, "Viscosity of Liquid Anorthite", *J. Geophys. Res.*, **78** [23] 4920-4923 (1973).
- [262] D. Cranmer and D. R. Uhlmann, "Viscosities in the System Albite - Anorthite", *J. Geophys. Res. Solid Earth*, **86** [B9] 7951-7956 (1981).
- [263] C. M. Scarfe, *et al.*, "Viscosity-Temperature Relationships at 1 atm in the System Diopside - Anorthite", *Am. Mineral.*, **68** [11-12] 1083-1088 (1983).
- [264] P. Richet, "Viscosity and Configurational Entropy of Silicate Melts", *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48** [3] 471-483 (1984).
- [265] J. S. Machin, T. B. Yee and D. L. Hanna, "Viscosity Studies of System CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>: III, 35, 45, and 50% SiO<sub>2</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, **35** [12] 322-325 (1952).

- [266] K. C. Mills, *et al.*, "Round Robin Project on the Estimation of Slag Viscosities", *Scand. J. Metall.*, **30** [6] 396-403 (2001).
- [267] A. Kondratiev, P. C. Hayes and E. Jak, "Development of a Quasi-Chemical Viscosity Model for Fully Liquid Slags in the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-FeO-MgO-SiO}_2$  System. Part 3. Summary of the Model Predictions for the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$  System and Its Sub-Systems", *ISIJ Int.*, **46** [3] 375-384 (2006).
- [268] D. Ghosh, V. A. Krishnamurthy and S. R. Sankaranarayanan, "Application of Optical Basicity to Viscosity of High Alumina Blast Furnace Slags", *J. Min. Metallur.*, **46** [1] 41-49 (2010).
- [269] M. Hass, "Temperature Dependence of the Raman Spectrum of Vitreous Silica", *Solid State Commun.*, **7** [15] 1069-1071 (1969).
- [270] R. Shuker and R. W. Gammon, "Raman-Scattering Selection-Rule Breaking and the Density of States in Amorphous Materials", *Phys. Rev. Lett.*, **25** [4] 222-225 (1970).
- [271] B. Piriou and P. Alain, "Density of States and Structural Form Related Structural Properties of Amorphous Solids", *High Temp High Press Res*, **11** 407-414 (1979).
- [272] M. Wojdyr, "Fityk: A General-Purpose Peak Fitting Program", *J. Appl. Crystallogr.*, **43** 1126-1128 (2010).
- [273] H. Lemerrier, *et al.*, "Yttrium Sialon Glasses: Structure and Mechanical Properties - Elasticity and Viscosity", *J. Non-Cryst. Solids*, **201** [1-2] 128-145 (1996).
- [274] W. P. Griffith, "Raman Spectroscopy of Minerals", *Nature*, **224** 264-266 (1969).
- [275] W. P. Griffith, "Raman Studies on Rock-Forming Minerals. Part I. Orthosilicates and Cyclosilicates", *J. Chem. Soc. A Inorg. Phys. Theor.* 1372-1377 (1969).
- [276] P. Dawson, M. M. Hargreave and G. R. Wilkinson, "The Vibrational Spectrum of Zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ )", *J. Phys. C Solid State Phys.*, **4** [2] 240 (1971).
- [277] S. Ghose, *et al.*, "Lattice Dynamics and Raman Spectroscopy of Protoenstatite  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ", *Phys. Chem. Miner.*, **20** [7] 469-477 (1994).
- [278] K. R. Rao, *et al.*, "Lattice Dynamics and Inelastic Neutron Scattering from Forsterite,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ : Phonon Dispersion Relation, Density of States and Specific Heat", *Phys. Chem. Miner.*, **16** [1] 83-97 (1988).
- [279] J. L. Servoin and B. Piriou, "Infrared Reflectivity and Raman Scattering of  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  Single Crystal", *Phys. Status Solidi B*, **55** [2] 677-686 (1973).
- [280] T. Young, "An Essay on the Cohesion of Fluids", *Philos. Trans. R. Soc. London*, **95** 65-87 (1805).
- [281] A. Dupré and P. Dupré, "Théorie Mécanique De La Chaleur", pp. 369. Gauthier-Villars: Paris, (1869).
- [282] C. J. van Oss, "Interfacial Forces in Aqueous Media", 2nd ed. pp. 438. CRC Press: Boca Raton, FL, (2006).
- [283] W. D. Harkins, "A General Thermodynamic Theory of the Spreading of Liquids to Form Duplex Films and of Liquids or Solids to Form Monolayers", *J. Chem. Phys.*, **9** [7] 552-568 (1941).

- [284] W. D. Harkins and H. K. Livingston, "Energy Relations of the Surfaces of Solids II. Spreading Pressure as Related to the Work of Adhesion between a Solid and a Liquid", *J. Chem. Phys.*, **10** [6] 342-356 (1942).
- [285] S. H. Overbury, P. A. Bertrand and G. A. Somorjai, "Surface Composition of Binary Systems. Prediction of Surface Phase Diagrams of Solid Solutions", *Chem. Rev.*, **75** [5] 547-560 (1975).
- [286] C. S. Kanetkar, A. S. Kacar and D. M. Stefanescu, "The Wetting Characteristics and Surface Tension of Some Ni-Based Alloys on Ytria, Hafnia, Alumina, and Zirconia Substrates", *Metall. Trans. A*, **19** [7] 1833-1839 (1988).
- [287] J. Zhu, *et al.*, "Surface Tension, Wettability and Reactivity of Molten Titanium in Ti/Yttria-Stabilized Zirconia System", *Mater. Sci. Eng. A*, **327** [2] 117-127 (2002).
- [288] M. Ueki, M. Naka and I. Okamoto, "Joining and Wetting of CaO-Stabilized ZrO<sub>2</sub> with Al-Cu Alloys", *J. Mater. Sci.*, **23** [8] 2983-2988 (1988).
- [289] P. Nikolopoulos and D. Sotiropoulou, "Wettability between Zirconia Ceramics and the Liquid Metals Copper, Nickel and Cobalt", *J. Mater. Sci. Lett.*, **6** [12] 1429-1430 (1987).
- [290] F. Bashforth and J. C. Adams, "An Attempt to Test the Theories of Capillary Action: By Comparing the Theoretical and Measured Forms of Drops of Fluid. With an Explanation of the Method of Integration Employed in Constructing the Tables Which Give the Theoretical Forms of Such Drops", pp. 139. Cambridge University Press: Cambridge, CA, (1883).
- [291] J. N. Butler and B. H. Bloom, "A Curve-Fitting Method for Calculating Interfacial Tension from the Shape of a Sessile Drop", *Surf. Sci.*, **4** [1] 1-17 (1966).
- [292] C. Maze and G. Burnet, "A Non-Linear Regression Method for Calculating Surface Tension and Contact Angle from the Shape of a Sessile Drop", *Surf. Sci.*, **13** [2] 451-470 (1969).
- [293] A. Hesse (Hesse Instruments, Osterode am Harz, Germany) with Y. Hemberger, Telephone Conversation from 02.12.2014
- [294] A. Appen, "Versuch zur Klassifizierung von Komponenten nach ihrem Einfluß auf die Oberflächenspannung von Silikatschmelzen", *Silikattech.*, **5** 11-13 (1954).
- [295] A. A. Appen, "Some Anomalies in the Properties of Glass", pp. 36-40 in Travaux du IVth Congres International du Verre, Paris, (1956).
- [296] A. Dietzel, "Zusammenhänge Zwischen Oberflächenspannung und Struktur von Glasschmelzen", *Kolloid-Z.*, **100** [3] 368-380 (1942).
- [297] V. I. Goleus, *et al.*, "Calculation of the Surface Tension of Molten Borosilicate Glasses", *Glass Ceram.*, **53** [8] 226-228 (1996).
- [298] A. Kucuk, A. G. Clare and L. Jones, "An Estimation of the Surface Tension for Silicate Glass Melts at 1400°C Using Statistical Analysis", *Glass Technol.*, **40** [5] 149-153 (1999).
- [299] J. Safarian and M. Tangstad, "Wettability of Silicon Carbide by CaO-SiO<sub>2</sub> Slags", *Metall. Mater. Trans. B*, **40** [6] 920-928 (2009).
- [300] T. King, "The Surface Tension and Structure of Silicate Slags", *J. Soc. Glass Technol.*, **35** 241-259 (1951).

- [301] A. Žalga, *et al.*, "On the Properties of Yttria-Stabilized Zirconia Thin Films Prepared by Sol-Gel Method", *Mater. Sci.*, **17** [2] 191-196 (2011).
- [302] M. Härth and D. W. Schubert, "Simple Approach for Spreading Dynamics of Polymeric Fluids", *Macromol. Chem. Phys.*, **213** [6] 654-665 (2012).
- [303] I. F. Usatkov, *et al.*, "Effect of Light Ash of Solid Fuels on Zirconia Refractories", *Refract.*, **28** [5-6] 235-237 (1987).
- [304] L. Vitos, *et al.*, "The Surface Energy of Metals", *Surf. Sci.*, **411** [1-2] 186-202 (1998).
- [305] B. Bachiller-Baeza, I. Rodriguez-Ramos and A. Guerrero-Ruiz, "Interaction of Carbon Dioxide with the Surface of Zirconia Polymorphs", *Langmuir*, **14** [13] 3556-3564 (1998).
- [306] K. Pokrovski, K. T. Jung and A. T. Bell, "Investigation of Co and Co<sub>2</sub> Adsorption on Tetragonal and Monoclinic Zirconia", *Langmuir*, **17** [14] 4297-4303 (2001).
- [307] F. Lea and C. Desch, "Chemistry of Cement and Concrete", revised ed. pp. 727. Edward Arnold Publishers Ltd.: London, (1956).
- [308] K. Kato and N. Araki, "The Corrosion of Zircon and Zirconia Refractories by Molten Glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, **80** 681-687 (1986).
- [309] J. H. Park, "Formation of CaZrO<sub>3</sub> at the Interface between CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-CaF<sub>2</sub>(-ZrO<sub>2</sub>) Slags and Magnesia Refractories: Computational and Experimental Study", *Calphad*, **31** [2] 149-154 (2007).
- [310] C. G. Aneziris, *et al.*, "Functional Refractory Material Design for Advanced Thermal Shock Performance Due to Titania Additions", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **4** [6] 481-489 (2007).
- [311] C. Marangoni, "Sull'espansione Delle Gocce D'un Liquido Galleggianti Sulla Superficie Di Altro Liquido", PhD Thesis, pp. Physics, University of Pavia, Pavia, (1865)
- [312] K. Mukai, "Marangoni Flows and Corrosion of Refractory Walls", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **356** [1739] 1015-1026 (1998).
- [313] J. W. Gibbs, "On the Equilibrium of Heterogeneous Substances", *Am. J. Sci.*, **16** [96] 441-458 (1878).
- [314] D. Schwabe and A. Scharmann, "Marangoni Convection in Open Boat and Crucible", *J. Cryst. Growth*, **52** 435-449 (1981).
- [315] P. Hintz, D. Schwabe and H. Wilke, "Convection in a Czochralski Crucible - Part 1: Non-Rotating Crystal", *J. Cryst. Growth*, **222** [1-2] 343-355 (2001).
- [316] U. Hansen and D. A. Yuen, "Extended-Boussinesq Thermal-Chemical Convection with Moving Heat Sources and Variable Viscosity", *Earth. Planet. Sci. Lett.*, **176** [3-4] 401-411 (2000).
- [317] O. Fabrichnaya and F. Aldinger, "Assessment of Thermodynamic Parameters in the System ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Z. Metallk.*, **95** [1] 27-39 (2004).
- [318] D. R. Clarke and F. Adar, "Measurement of the Crystallographically Transformed Zone Produced by Fracture in Ceramics Containing Tetragonal Zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** [6] 284-288 (1982).

- [319] M. Yashima, *et al.*, "Zirconia-Ceria Solid Solution Synthesis and the Temperature-Time-Transformation Diagram for the 1:1 Composition", *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [7] 1745-1750 (1993).
- [320] R. A. Robie and B. S. Hemingway, "Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 bar ( $10^5$  Pascals) Pressure and at Higher Temperatures", pp. 458, U.S. Geological Survey Bulletin 2131, Washington, DC, (1995)
- [321] D. M. Cupid and H. J. Seifert, "Thermodynamic Calculations and Phase Stabilities in the Y-Si-Co System", *JPED*, **28** [1] 90-100 (2007).
- [322] O. Fabrichnaya, *et al.*, "Phase Equilibria and Thermodynamics in the  $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$  System", *Z. Metallk.*, **92** [9] 1083-1097 (2001).
- [323] O. Fabrichnaya, *et al.*, "The Assessment of Thermodynamic Parameters in the  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$  System and Phase Relations in the Y-Al-O System", *Scand. J. Metall.*, **30** [3] 175-183 (2001).
- [324] I. Barin, "Thermochemical Data of Pure Substances", 3rd ed. pp. 1885. VCH Verlagsgesellschaft mbH: Weinheim, (1995).
- [325] A. A. Noyes and W. R. Whitney, "The Rate of Solution of Solid Substances in Their Own Solutions", *J. Am. Chem. Soc.*, **19** [12] 930-934 (1897).
- [326] R. L. Shultz and A. Muan, "Phase Equilibria in the System MnO- $FeO$ - $ZrO_2$ - $SiO_2$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **54** [10] 504-510 (1971).
- [327] Y. Hemberger, *et al.*, "Simultaneous Phase and Chemistry Analysis in YSZ by Raman Spectroscopy", in Proc. 14th biennial worldwide congress Unitecr, Vienna, (2015).
- [328] Y. Hemberger, C. Berthold and K. G. Nickel, "Comparison of Mechanisms and Corrosion Resistance of Mg- and Y-Stabilized Zirconia in Silicate Slags", pp. No. 467 in Proc. 14th biennial worldwide congress Unitecr, Vienna, (2015).
- [329] P. E. Quintard, *et al.*, "Comparative Lattice-Dynamical Study of the Raman Spectra of Monoclinic and Tetragonal Phases of Zirconia and Hafnia", *Journal of the American Ceramic Society*, **85** [7] 1745-1749 (2002).
- [330] T. A. Ugalde and G. G. Ibarra, "Sliding Shutdown Device to Control the Flow of Melted Metal from a Melt Recipient", Degusia, S.A., Spain, 5,876,616 (1999).





## Bei dieser Arbeit mitwirkende Personen

### Intern:

Barbara Maier, Norbert Walker und Marco Kahlfuss: Grünbearbeitung der Tiegelrohlinge

Indra Gill-Kopp, Per Jeisecke und Simone Schafflick: Probenpräparation

Christoph Lauer, Raphael Vaudrin, Philipp-Constantin Kortenbruck: Herstellung der isostatisch gepressten Rohlinge, Glassynthese und Herstellung der Benetzungsproben.

Philipp-Constantin Kortenbruck: Mikroskopische Analysen der Tiegelrestwandstärken

### Extern:

Naturwissenschaftlich-Medizinisches Institut Reutlingen (NMI), Arbeitsgruppe Dreher: Philip Schühle: REM, EBSD