

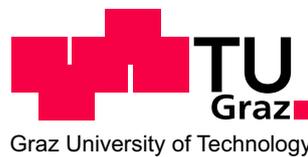
Hanno Buchner, BSc

**Anhaftung von Si-haltigen
Pyrolyseprodukten auf Keramik**

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades Diplom-Ingenieur

Masterstudium
Advanced Materials Science



Technische Universität Graz

Betreuer:

Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Otto Fruhwirth
Institut für Chemische Technologie von Materialien
Technische Universität Graz

Graz, im Mai 2012

Deutsche Fassung:
Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008
Genehmigung des Senates am 1.12.2008

EIDESSTÄTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....
(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....
date

.....
(signature)

Danksagung

Diese Masterarbeit wurde im Jahr 2012 am Institut für Chemische Technologie von Materialien (ICTM) an der Technischen Universität Graz durchgeführt. Zu Beginn möchte ich mich bei meinem Betreuer Herrn Ao.Univ-Prof. Dr. Dipl.Ing. Otto Fruhwirth für die Unterstützung bei meiner Arbeit bedanken. Bei meinem Firmen-Kooperationspartner möchte ich mich für die finanzielle Unterstützung, sowie die Möglichkeit, meine Diplomarbeit in einem anwendungsorientierten Industrieumfeld verfassen zu dürfen, bedanken.

Weiters gilt mein Dank Herrn Ao.Univ-Prof. Peter Pölt für seine fachliche Unterstützung und die Analysen am Elektronenmikroskop, dem ICTM für den universitären Rahmen meiner Masterarbeit und den vielen Freunden, die mich während meiner Zeit hier am Institut begleitet haben. Ein spezieller Dank gilt dabei meinen Freundinnen und Bürokolleginnen Katrin, Steffi und Julia, für die gemeinsamen Gespräche und die heitere Abwechslung während des Büroalltags, sowie meinem Freund und Mitbewohner Christian für die Aufheiterung an so manch langem Lernabend.

Ich danke dir, Claudia, für die schöne gemeinsame Zeit in den letzten Jahren, sowie dein Verständnis und die Unterstützung bei meinem Studium. Last but not least danke ich meiner Familie und hierbei im Speziellen meiner Mutter, die mir durch die Ermöglichung dieses Studiums sicherlich die beste Basis für meine Zukunft mitgegeben hat.

Graz, im Mai 2012

HANNO BUCHNER

Abstract

The present thesis addresses the problem of SiO_2 -deposits on ceramics for high temperature application. Starting with some theoretical background about the thermal processes and the physico-chemical properties of silanes and siloxanes, also including the decomposition mechanisms of these compounds, the analysis part starts with the characterisation of samples from application. In SEM-EDX analysis a thin glaze layer of amorphous SiO_2 , which is changing into a cauliflower-like layer after few micrometers can be observed. Chemical analysis were carried out with EDX-Analysis. Further testings about crystallinity and thermal behaviour are done by X-ray diffraction, TG-DSC analysis and dilatometer measurements.

The derived information from the analysis, together with reports from literature brought about the idea to apply a boron nitride coating to the heat storage media in order to prevent coverage with silica. Three commercially available boron nitride suspensions and pure hexagonal boron nitride powder is tested. The applied boron nitride coatings are thermal stable nearly up to 1000°C in oxidizing atmosphere. At higher temperatures boron nitride oxidizes to boron oxide and forms a thin glaze layer with alkaline elements of the substrate ceramic.

For different substrate ceramics various reactions and layers are observed. The analysis of the formed glassy layers is done by SEM-EDX. Additional measurements about reaction of the boron nitride with the ceramic and the atmosphere are carried out by thermal analysis and dilatometer measurements. On alkaline rich ceramics a very smooth glaze surface can be produced by coating with boron nitride. The tests for the use of hexagonal boron nitride as a releasing and temperature balancing coating for ceramic bodies didn't show the expected success, because of insufficient stability of BN in oxidising atmosphere.

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Problematik von SiO_2 -Ablagerungen an Keramiken für Hochtemperaturanwendungen. Nach kurzen theoretischen Erläuterungen zur Anlagenprozessführung, den chemisch-physikalischen Eigenschaften und den Zersetzungsmechanismen von Silanen und Siloxanen, beginnt der analytische Teil der Arbeit mit der Charakterisierung von vorgelegten Proben aus dem Anlageneinsatz. In Oberflächen- und Querschnittsanalysen mittels REM-EDS wird eine glatte, fest an der Keramik haftende, amorphe SiO_2 -Glasurschicht mit darauf fußenden Aufwachsungen festgestellt. Die chemische Analyse erfolgt mittels EDS-Messungen. Für die weitere Charakterisierung der Aufwachsungen werden Röntgendiffraktometrie, Dilatometermessungen sowie Thermoanalysen durchgeführt.

Auf Grund der gewonnenen Erkenntnisse und entsprechenden Literaturhinweisen wird zur möglichen Verhinderung von Anhaftungen im zweiten Teil der Arbeit eine Bornitridbeschichtung aus kommerziell erhältlichen Bornitrid-Suspensionen, sowie reinem Bornitrid-Pulver auf die produktionsfrischen Keramiken aufgebracht. Die aufgebrachten Schichten sind bis knapp unter 1000°C oxidationsbeständig. Bei höheren Temperaturen kommt es in Folge der Entstehung von Boroxid zur Bildung einer Glasurschicht mit den alkalischen Bestandteilen der Basiskeramik.

Für unterschiedliche Basiskeramiken sind verschiedene Reaktionen von Bornitrid (BN) mit der Keramik zu beobachten. Eine Analyse der gebildeten Glasurschichten erfolgt wiederum mittels REM-EDS, die Analyse möglicher Reaktionen während des Erhitzens erfolgt mittels Thermoanalysen und Dilatometermessungen. Auf alkalireichen Keramiken konnte durch das Aufbringen von Bornitrid und entsprechendem Erhitzen eine glatte Glasurschicht gebildet werden. Die Verwendung von Bornitrid in hexagonaler Modifikation, für den Einsatz als Trennschicht zufolge seiner graphitähnlichen Gleiteigenschaft und zur Homogenisierung von Temperaturprofilen wegen seiner guten Wärmeleitfähigkeit zur Minderung von SiO_2 -Ablagerungen auf der Oberfläche der verwendeten Keramikkörper, führt nicht zum erwarteten Erfolg, wegen der Instabilität von hexagonalem BN in oxidierender Atmosphäre.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1 | Einleitung | 2 |
| 2 | Thermische Abgasreinigung | 4 |
| 2.1 | Grundlagen der thermischen Abgasreinigung | 4 |
| 2.2 | Regenerative thermische Nachverbrennung | 5 |
| 2.2.1 | Wärmespeichermedien | 6 |
| 3 | Silane und Siliciumorganische Verbindungen | 8 |
| 3.1 | Chemisch-physikalische Eigenschaften von Silanen und Siloxanen | 8 |
| 3.2 | Zersetzung von Silanen | 9 |
| 3.3 | Zersetzung von Siloxanen | 11 |
| 3.4 | Abfälle Si-haltiger Verbindungen aus industrieller Anwendung | 12 |
| 3.5 | Anhaftung von SiO ₂ | 13 |
| 3.5.1 | SiO ₂ -Anhaftungen durch Gasphasenreaktion | 15 |
| 3.5.2 | SiO ₂ -Anhaftungen durch Abscheiden von festen Partikeln | 20 |
| 3.5.3 | Abscheidung von Reinsilizium | 22 |
| 4 | Analysen | 23 |
| 4.1 | Thermoanalyse | 23 |
| 4.1.1 | Dilatometer- und TG-DSC-Messungen der produktionsfrischen Keramiken | 23 |
| 4.1.2 | Dilatometer-Messungen der eingesetzten NT Keramiken und des Abriebs | 23 |
| 4.1.3 | DSC-Messungen der eingesetzten NT Keramiken und des Abriebs . . . | 25 |
| 4.2 | Lichtmikroskopie | 28 |
| 4.2.1 | NT Keramik | 28 |
| 4.2.2 | MK20 Keramik | 28 |
| 4.3 | REM-EDS Analysen | 28 |
| 4.3.1 | Grundkeramik | 30 |
| 4.3.2 | NT Keramik | 32 |
| 4.3.3 | MK20 Keramik | 40 |
| 4.3.4 | Veränderung der SiO ₂ -Schicht durch Thermoanalysen | 41 |
| 4.4 | Röntgendiffraktometrie | 43 |
| 4.5 | Schlussfolgerung | 43 |
| 5 | Bornitrid | 47 |
| 5.1 | Eigenschaften von Bornitrid | 47 |
| 5.1.1 | Kristallstruktur und Modifikationen | 47 |

| | | |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 5.1.2 | Herstellung von Bornitrid | 48 |
| 5.2 | Bornitrid Beschichtung auf Keramiken | 49 |
| 5.2.1 | Beständigkeit von Bornitrid bei hohen Temperaturen | 52 |
| 5.2.2 | Bildung einer Glasurschicht | 54 |
| 5.3 | Thermoanalysen und Dilatometermessungen der BN-beschichteten Keramiken | 57 |
| 5.3.1 | BN + LA10 Pille | 57 |
| 5.3.2 | BN + SiO ₂ -Pille | 60 |
| 5.3.3 | Hexagonales BN, Vergleich BN+LA10 mit BN+SiO ₂ | 62 |
| 5.3.4 | Dilatometermessungen Vergleich BN+LA10, BN+SiO ₂ , SiO ₂ , LA10 . | 62 |
| 5.4 | REM-EDS- Analysen der BN-beschichteten Keramiken | 66 |
| 5.4.1 | Oberflächenanalysen | 66 |
| 5.4.2 | Querschliffanalysen | 71 |
| 6 | Diskussion der Ergebnisse und Zusammenfassung | 79 |
| 7 | Ausblick | 81 |
| | Abkürzungsverzeichnis | 82 |
| | Literaturverzeichnis | 86 |

1 Einleitung

Die ständig steigende Belastung unserer Umwelt durch Abgase aus Industrie, Verkehr, Energiewirtschaft und anderen Wirtschaftsbereichen führen auf Grund der damit einhergehenden Beeinträchtigung unserer Lebensbedingungen zu einer immer stärkeren Forderung nach technologisch ausgereiften Lösungen zum effektiven Umweltschutz. Heutzutage werden etwa 1 Milliarde Tonne an Schadstoffen jährlich in die Atmosphäre freigesetzt [1]. Bei dieser enormen Menge bieten kleinste technologische Weiterentwicklungen bereits ein beträchtliches Einsparungspotential. Diese Arbeit konzentriert sich auf den Bereich der thermischen Nachverbrennung, kurz TNV genannt, zur Reduktion von flüchtigen organischen Verbindungen (engl. VOC - volatile organic compounds). Wie aus der Bezeichnung bereits abzuleiten ist, handelt es sich dabei um kohlenstoffhaltige, organische, auf Grund ihres hohen Dampfdruckes meist leicht verdampfende (flüchtige) Verbindungen. Organische Verbindungen sind molekulare Verbindungen aus Kohlenstoff (C) und Wasserstoff (H). Bei Abgasen meist in Verbindung mit den Elementen Stickstoff (N), Sauerstoff (O), Schwefel (S) und Chlor (Cl) [1].

Emittiert werden diese Verbindungen, abgesehen von biologischen Prozessen, in großen Mengen als Stoffe bei unvollständiger Verbrennung (Kraftwerksabgase), sowie als flüchtige Nebenprodukte von Farben, Lacken, Kleb- und Treibstoffen aus industriellen und gewerblichen Prozessen. Zu den großen Emittenten im industriellen Bereich zählen die Chemie-, Petrochemie-, Beschichtungs-, Textil-, Papier-, Metall-, sowie die Pharma- und Halbleiterindustrie [1]. Im Bezug auf die Umwelt wirken flüchtige Kohlenwasserstoffe zum einen als Ozonvorläufersubstanzen und gelten ebenso als Vorläufersubstanzen für die Bildung von Feinstaub. Weiters haben einige dieser Stoffe auch direkten Einfluss auf die Gesundheit. Von 1990-2009 konnten die österreichweiten NMVOC-Emissionen (non methane volatile organic compounds), sämtliche VOC-Emissionen ohne Methan (CH_4), um 55,4% auf 123.100 Tonnen gesenkt werden [2].

Diese Entwicklung ist nicht zuletzt auf Neuentwicklungen bei der thermischen Abgasreinigung zurückzuführen. Dabei handelt es sich um einen Verbrennungsprozess bei dem Abgase und darin enthaltene VOCs unter definierten Betriebsbedingungen zu Kohlendioxid (CO_2) und Wasser (H_2O) oxidiert werden. Um den dafür notwendigen Energieaufwand gering halten zu können und höhere Wirkungsgrade zu erreichen, werden primär regenerative Systeme verwendet. Dabei wird die bei der Verbrennung dem Gasstrom zugeführte Wärme in Keramikmassen gespeichert und im zyklischen Betrieb an den nachfolgenden Gasstrom zur Vorwärmung abgegeben. Die Wärmespeichermassen bestehen in den meisten Fällen aus Keramikmonolithen, mit unterschiedlichen auf die Anwendung abgestimmten Zellgrößen. Anlagenprobleme treten auf, wenn während des Verbrennungsprozesses Feststoffe entstehen, die sich beim Durchströmen

der Keramikmassen an selbigen anlagern bzw. wenn durch Gasphasenreaktionen an den heißen Keramikoberflächen Aufwachsungen entstehen, die im fortlaufenden Betrieb den freien Strömungsquerschnitt verringern. Problematisch in dieser Hinsicht sind vor allem Si-haltige Verbindungen (Silane, Siloxane), die sich in Form von festem SiO_2 auf den Keramikkörpern niederschlagen. Steigende Druckverluste als Folge von SiO_2 Anlagerungen an der Keramik, bedingen in gewissen Zeitabständen Wartungsarbeiten und ein dafür notwendiges kurzzeitiges Stilllegen der Anlage.

Das Hauptziel dieser Arbeit ist es, die bestehenden Anlagerungen zu charakterisieren, Rückschlüsse auf mögliche Anlagerungsmechanismen zu ziehen und mögliche Abhilfemaßnahmen zu betrachten. Im ersten Teil der Arbeit erfolgt eine theoretische Betrachtung der Verfahrensweisen von thermischen Abgasreinigungsanlagen, vor allem auch unter Einbezug der verschiedenen Ausführungen zur Wärmespeicherung (regenerative Systeme). Weiters folgt eine Sammlung von chemisch-physikalischen Daten von Silan- und Siloxanverbindungen und eine Betrachtung der Zersetzung dieser Verbindungen in oxidierender Atmosphäre. Im selben Kapitel werden ebenso die möglichen Anlagerungsmechanismen von festem SiO_2 an den Wärmespeicherkeramiken im Hinblick auf die zu Grunde liegenden chemisch-physikalischen Prozesse näher erläutert.

Der Analyseteil der vorliegenden Arbeit besteht aus einer Betrachtung der vorgelegten Proben aus dem Anlageneinsatz, beginnend mit licht- und elektronenmikroskopischen Untersuchungen der Oberfläche und den darauf haftenden Anwachsungen unter besonderer Berücksichtigung mögliche Rückschlüsse auf einen Anhaftungsmechanismus ziehen zu können. Zusätzlich zu den REM-EDS-Untersuchung erfolgen Strukturanalysen im Rahmen der Röntgendiffraktometrie, sowie Thermoanalysen und Dilatometermessungen.

Auf Grund der Ergebnisse aus dem Analyseteil wird in weiterer Folge versucht eine Bornitridschicht, zur Verhinderung von Ablagerungen, auf die produktionsfrischen Keramiken aufzubringen. Zur Beschichtung werden Standardsuspensionen mit anorganischen Binderphasen, sowie reines BN-Pulver verwendet. In ersten Ofenversuchen wird die Reaktivität des Bornitrids mit den Basiskeramiken sowie der Versuchsatmosphäre unter verschiedenen Bedingungen (Temperatur, Zeit) getestet. Nachfolgend werden die hergestellten Proben zur detaillierten Analyse im REM-EDS, sowie thermoanalytisch und im Dilatometer untersucht und die Einsatzgrenzen in Hinblick auf die Beständigkeit einer BN-Schicht in oxidierender Atmosphäre bzw. auftretende Oberflächenreaktion des gebildeten Boroxids genauer erörtert. Eine genaue chemische Analyse der beschichteten Probe erfolgt im REM-EDS anhand von präparierten Querschliffen.

2 Thermische Abgasreinigung

2.1 Grundlagen der thermischen Abgasreinigung

Die thermische Abgasreinigung, häufig auch als thermische Nachverbrennung bezeichnet, hat zur Aufgabe, brennbare, umweltschädliche Abgas- bzw. Abluftbestandteile, dazu zählen insbesondere Kohlenwasserstoffverbindungen (VCO), aber auch Verbindungen wie Schwefelwasserstoff (H_2S), Ammoniak (NH_3) und Amine [3] durch Oxidation in umweltneutrale, nicht giftige Verbindungen umzuwandeln. Die thermische Abgasreinigung hat gegenüber der katalytischen den Vorteil, dass alle oxidierbaren Abgasbestandteile unselektiv und ohne Effizienz-minderung durch Katalysatorveränderungen (Katalysatorvergiftung) umgesetzt werden. Bei der thermischen Nachverbrennung sind hierfür jedoch weit höhere Reaktionstemperaturen (700°C - 800°C) notwendig als bei katalytischen Verfahren [4]. Als Verbrennungsprodukte entstehen vorwiegend CO_2 und H_2O . Eine kurze Übersicht in welchen Industriebereichen thermische Abgasreinigungsanlagen zum Einsatz kommen gibt Tab. 2.1.

Tabelle 2.1: Anwendungsbereiche thermischer Abgasreinigung [1]

| Industriebereiche | Si-beinhaltende Abgase |
|--------------------------------|-------------------------------------------|
| Chemie- und Ölindustrie | Druckereiindustrie |
| Metallindustrie | Beschichtungstechnik |
| Zellstoff- und Papierindustrie | Halbleiterindustrie |
| Textilindustrie | Abfallbehandlungs- und Verwertungsanlagen |
| Rohstoffindustrie | Deponie- Klärgasanlagen |
| Beschichtungsindustrie | |
| Gummiindustrie | |
| Lebens- und Kosmetikindustrie | |

Zusätzlich zur Zersetzung von Kohlenwasserstoffverbindungen zu CO_2 und H_2O ist auch die Bildung von anorganischen Verbindungen wie Halogenwasserstoffen, schwefel- und stickstoffhaltigen Verbindungen (SO_2 , NO_x), sowie CO bei unvollständiger Verbrennung möglich [3]. Diese müssen durch geeignete Betriebsweise minimiert werden. Auch Si-haltige Verbindungen (Hydride, Chloride) aus der Halbleiter- und Elektronikindustrie sind in vielen Fällen, auf Grund der Bildung von festem Siliciumdioxid (SiO_2) beim Verbrennungsprozess problematisch. Um den zusätzlich notwendigen Energieeinsatz für das Erreichen der Oxidationstemperaturen gering zu halten, werden die Abgase vor dem Eintritt in die Brennkammer vorgewärmt.

Zu diesem Zwecke kommen zumeist regenerative Systeme (RNV - regenerative thermische Nachverbrennung) mit Keramikenmonolithen als Wärmespeichermassen zum Einsatz.

2.2 Regenerative thermische Nachverbrennung

Die regenerative thermische Nachverbrennung (RNV) wird bevorzugt in jenen Bereichen eingesetzt, bei denen hohe Abgasströme bei geringen VCO Konzentrationen gereinigt werden müssen [1]. Dabei wird der zu reinigende Abgasstrom vor dem Eintritt in die Brennkammer durch ein Wärmespeicherbett aus erhitzten Keramikkörpern geführt. Beim Durchgang durch das Wärmespeicherbett kommt es zum Wärmeübertrag von der Keramik auf das Gas. Anschließend tritt das (vorgewärmte) Gas in die Brennkammer ein, wo auf Grund der Vorwärmung nur mehr ein geringer zusätzlicher Wärmeeintrag zum Erreichen der Oxidationstemperatur durch einen Brenner notwendig ist. Nach kurzer Verweildauer und Verbrennung der oxidierbaren Abgasbestandteile in der Brennkammer wird das heiße Reingas über ein zweites Wärmespeicherbett ins Freie bzw. in eine weitere Reinigungsstufe abgeführt. Vor dem Austritt durchströmt das gereinigte Heißgas jedoch ein zweites (kaltes) Wärmespeicherbett, wobei die Wärme des heißen Gases auf die Keramik übertragen wird. Im nächsten Zyklus wird die Verfahrensrichtung umgekehrt.

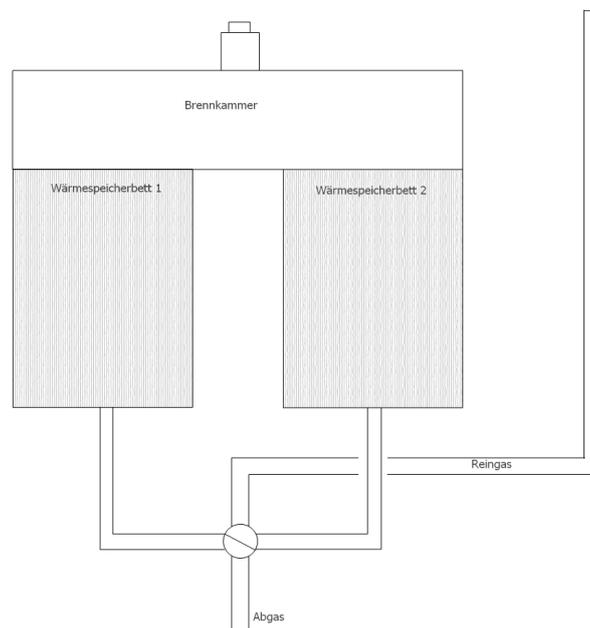


Abbildung 2.1: Anlagenschema einer 2-Kammer RNV Anlage [1]

Das durch das Reingas erhitzte Wärmespeicherbett dient nun der Erwärmung des kalten Abgasstromes. Im laufenden Betrieb wird in einem Zeitintervall von 1-3 Minuten die Richtung des Gasstromes geändert. Im Vergleich zu nicht regenerativen Systemen ergibt sich durch

die Vorwärmung des Gases eine signifikante Einsparung an zusätzlichem Energieeinsatz und dadurch ein deutlich geringerer Brennstoffverbrauch. Der Energieverbrauch in einem regenerativen System liegt bei weniger als 10% verglichen mit Systemen ohne Wärmerückgewinnung [1]. Dabei können Abluftvorwärmgrade von bis zu 97% erzielt werden [5].

Der Nachteil der beschriebenen 2-Kammer RNV-Anlage besteht in der Vermischung des Reingases mit dem Abgas beim Umschalten der Strömungsrichtung und den daraus resultierenden Emissionspeaks. Daher werden für große Anlagen zumeist 3-Kammer RTO-Anlagen eingesetzt [6], siehe Abb. 2.2. Dabei werden alternierend stets zwei Kammern für das Aufheizen des Abgases bzw. Abkühlen des Reingases verwendet, während die verbleibende Kammer gespült wird um Abgasrückstände zu entfernen. Derartige Anlagen ermöglichen Zersetzungsraten organischer Verbindungen von bis zu 99% und darüber [1].

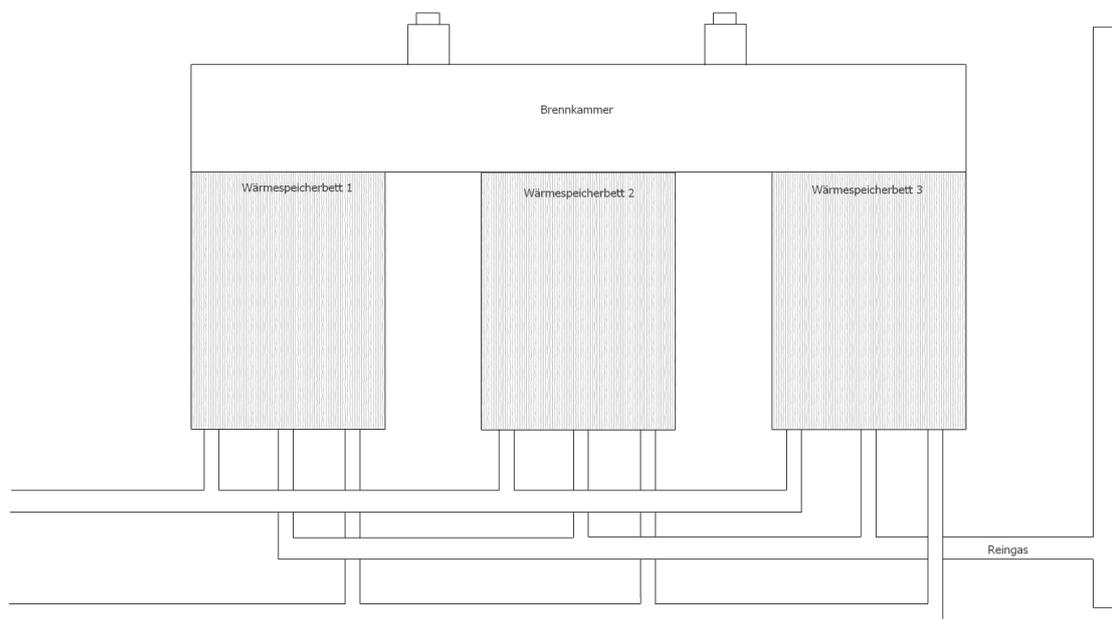


Abbildung 2.2: Anlagenschema einer 3-Kammer RNV Anlage [1]

2.2.1 Wärmespeichermedien

Als Wärmespeichermassen kommen Keramikkörper unterschiedlicher Geometrien zum Einsatz. Wärmespeichermonolithen (Abb. 2.3a) haben verglichen mit Sattelkörper- und Kugelschüttungen (Abb. 2.3b) eine größere spezifische Oberfläche. Damit können Anlagen mit gleichem Vorwärmwirkungsgrad wesentlich kleiner dimensioniert werden. Zusätzlich weisen monolithische Wärmespeichermassen auf Grund der laminaren Gasströmung geringere Druckverluste auf. Bei laminaren Strömungen ist der Druckverlust direkt proportional zur Strömungsgeschwindigkeit. Im Vergleich dazu zeigt der Druckverlust bei turbulenten Strömungen, wie



(a) Wärmespeicherbett aus Keramikmonolithen [7]



(b) Wärmespeicherbett ausführt als Kugelschüttung [7]

Abbildung 2.3: Aufnahmen unterschiedlicher Ausführungen eines Wärmespeicherbettes

z.B. im Fall von Wärmespeicherschüttungen, eine quadratische Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. Doppelte Strömungsgeschwindigkeit bedeutet einen vierfach höheren Druckverlust. Damit ergeben sich durch monolithische Wärmespeicher wesentliche Einsparungen bei der Investition und bei den Betriebskosten thermischer Abgasreinigungsanlagen [1].

Bei Monolithen handelt es sich um extrudierte Keramikkörper, quaderförmig, mit quadratischer Stirnfläche (Standard 15×15 cm). Die Zellgröße bzw. die Anzahl der Zellen pro Querschnittsfläche variiert zwischen 13×13 und 60×60 Zellen. Je kleiner die Zellgröße, desto größer ist die aktive Oberfläche und folglich der Wärmeübertrag zwischen Keramik und Gas. Als Material kommen vorwiegend Mullit- bzw. Cordieritkeramiken zum Einsatz. Diese eignen sich vor allem auf Grund ihrer hohen Erweichungstemperaturen und der guten Temperaturwechselbeständigkeit wegen der geringen thermischen Dehnung.

Unabhängig von der Art und Geometrie der verwendeten Wärmespeichermedien können sich im Dauerbetrieb, abhängig von der Gaszusammensetzung, Feststoffe an der Oberfläche abscheiden. Diese Abscheidungen verschlechtern im Laufe der Zeit die Strömungseigenschaften im Wärmespeicherbett. Wie im folgenden Kapitel 3 am Beispiel von SiO_2 ausführlich dargestellt, können diese Anwachsungen durch Anhaften von partikelförmigen Reaktionsprodukten, aber auch durch eine Gasphasenreaktion an der Keramikoberfläche entstehen. In Fällen hoher Silan- und Siloxan-Konzentrationen können diese Anwachsungen zu einem völligen Verstopfen der Strömungskanäle führen. Wartungsbedingte Stilllegungen der Anlage sind die Folge, mit oft weitreichenden Konsequenzen für den vorgelagerten Produktionsbereich.

3 Silane und Siliciumorganische Verbindungen

3.1 Chemisch-physikalische Eigenschaften von Silanen und Siloxanen

Die Bezeichnung Silan steht für eine Stoffgruppe die verzweigte und unverzweigte Silicium-Wasserstoffverbindungen enthält. Ähnlich den Kohlenwasserstoffen kann dabei zwischen linearen und cyclischen Verbindungen unterschieden werden. Offenkettige (lineare) Silane werden durch die allgemeine Formel $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ beschrieben, wobei die einfachste Verbindung das Monosilan SiH_4 ist. Für die cyclischen Verbindungen „Cyclosilane“ gilt die allg. Summenformel Si_nH_{2n} [8]. Silanderivate entstehen formal durch den Austausch von Wasserstoff durch andere Elemente [9]. Unter den Hydriden werden Monosilan (SiH_4) und Disilan (Si_2H_6) häufig für die Herstellung von SiO_2 -Schichten mittels CVD verwendet. Weiters kommen in der Halbleiterindustrie verbreitet Halogenidverbindungen wie Dichlorsilan (SiH_2Cl_2), Siliciumtetrafluorid (SiF_4), Siliciumtetrachlorid (SiCl_4), $(\text{SiOCl}_2)_n$ und $(\text{SiH}_2\text{NH})_n$ zum Einsatz [10]. Tab. 3.1 gibt einen Überblick über die chemisch-physikalischen Eigenschaften von Silanhydriden- bzw. Halogeniden.

Tabelle 3.1: Chemisch-physikalische Eigenschaften verschiedener Silane [9]

| Name | $\text{Si}_n\text{H}_{2n+m}$ | Aggregatzustand | Schmelzpunkt [°C] | Siedepunkt [°C] | Molekulargewicht [g/mol] |
|----------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------|-----------------|--------------------------|
| Monosilan | SiH_4 | (g) | -184,7 | -112,3 | 32,1 |
| Disilan | Si_2H_6 | (g) | -129,4 | -14,8 | 62,2 |
| Trisilan | Si_3H_8 | (l) | -117,4 | 52,9 | 92,3 |
| Tetrasilan | n- Si_4H_{10} | (l) | -89,9 | 108,1 | 122,4 |
| Tetrasilan | i- Si_4H_{10} | (l) | 99,4 | 101,7 | 122,4 |
| Pentasilan | n- Si_5H_{12} | (l) | -72,2 | 153,2 | 152,5 |
| Hexasilan | n- Si_6H_{14} | (l) | -44,7 | 193,6 | 182,6 |
| Cyclopentasilan | Si_5H_{10} | (l) | -10,5 | 194,3 | 152,5 |
| Cyclohexasilan | Si_6H_{12} | (l) | 16,5 | 226 | 182,6 |
| Siliciumtetrafluorid | SiF_4 | (g) | -90,2 (1,75 bar) | -95,5 (Sblp.) | 104,1 |
| Siliciumtetrachlorid | SiCl_4 | (g) | -70,4 | 57,6 | 169,9 |

Unter dem Begriff siliziumorganische Verbindung versteht man im engeren Sinn Verbindungen, die direkte Silicium-Kohlenstoff-Bindungen enthalten. Den IUPAC-Regeln D-6 zu Folge beinhaltet der Begriff jedoch auch Verbindungen bei denen Kohlenstoff über Heteroatome wie Sauerstoff (O), Stickstoff (N), oder Schwefel (S) an das Silicium geknüpft ist (z.B. Tetramethylorthosilicat $(\text{H}_3\text{CO})_4\text{Si}$) [11].

Verbindungen mit mehreren Si Atomen, welche auch über Fremdatome verknüpft sein können, werden wie folgt benannt [12]:

- Si-Si Oligo- und Polysilane
- Si-C-Si Cabosilane
- Si-N-Si Silazane
- Si-O-Si Siloxane

Bei Siloxanen liegen keine direkten Si-Si Verbindungen vor, zwei Si Atome sind jeweils über ein Sauerstoffatom verbunden. Siloxane werden durch die allgemeine Formel $\text{H}_3\text{Si}[\text{O}-\text{SiH}_2]_n\text{O}-\text{SiH}_3$ beschrieben. Strukturell wird zwischen linearen und zyklischen Siloxanen (Cyclosiloxane) unterschieden. Die wichtigsten chemisch-physikalischen Eigenschaften von Siloxanen sind in Tab.3.2 zusammengefasst.

Die Anwendung dieser Verbindungen erstreckt sich über viele Industriebereiche wie beispielsweise die Kosmetik- und Haushaltswarenindustrie, die Beschichtungs- und Druckereiindustrie, sowie die Halbleiterindustrie. Dort im Speziellen beim Aufbringen von funktionellen Dünnschichten durch CVD-Verfahren (Chemical Vapour Deposition), wo Silane und Siloxane als Precursor-Verbindungen verwendet werden [13] [14] [15]). Industriell eingeführt in den 50er Jahren, hat die Silanproduktion vor allem in den letzten beiden Jahrzehnten rapide zugenommen. Im Jahr 2002 betrug die jährliche Silikonproduktion ca. 2 Millionen Tonnen. Abgesehen von der Verwendung von Silanen und Siloxanen zur Herstellung von Silikonen, finden diese heute in vielen Produkten des Alltags Verwendung. Nicht unbeträchtliche Mengen von Siloxanen werden in der Kosmetik- und Körperpflegemittelindustrie eingesetzt, weiters in Wasch- und Reinigungsmitteln für Imprägniermittel, Polituren usw. [16]. Über diese Wege landen Siloxane am Ende der Nutzungskette auf Mülldeponien bzw. in Kläranlagen. In Kläranlagen kommt es zu Siloxananreicherungen auf Grund steigender Siloxankonzentrationen in Industrie- und Haushaltsabwässern. Als problematisch erweisen sich in jüngerer Vergangenheit Siloxane als Begleitsubstanzen in Klär- und Deponiegasen.

Bei Deponien vermutet man eine Verflüchtigung von Siloxanen bei der Zersetzung von siloxanhaltigen Abfällen. Auf Grund des hohen Dampfdrucks vieler dieser Verbindungen, sowie der geringen Wasserlöslichkeit sind diese leicht flüchtig. Probleme entstehen bei der Nutzung von Biogasen zur Energiegewinnung (Abschnitt 3.5). Unter atmosphärischen Bedingungen reagieren Siloxane meist mit OH-Radikalen und werden über mehrere Reaktionsschritte zu SiO_2 und H_2O zersetzt [16].

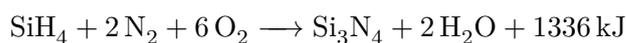
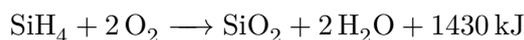
3.2 Zersetzung von Silanen

Silane gelten allgemein als pyrophor, insbesondere kurz-kettige Verbindungen mit wenigen Si-Atome oxidieren bereits bei Raumtemperatur heftig unter Luftatmosphäre. Monosilan

Tabelle 3.2: Chemisch-physikalische Eigenschaften verschiedener Siloxane [16]

| Name | Chem. Formel | Abkürzung | Schmelzpunkt [°C] | Siedepunkt [°C] | Dampfdruck bei 25°C [kPa] | Molekülmasse [g/mol] |
|------------------------------|----------------------------------------------------------------|-----------|-------------------|-----------------|---------------------------|----------------------|
| Hexamethyldisiloxan | C ₆ H ₁₈ Si ₂ O | L2 | -67 | 100-107 | 4,1-5,6 | 162,4 |
| Octamethyltrisiloxan | C ₈ H ₂₄ Si ₃ O ₂ | L3 | -82 | 153 | 0,5 | 236,5 |
| Decamethyltetrasiloxan | C ₁₀ H ₃₀ Si ₄ O ₃ | L4 | -68 | 194 | 0,05-0,07 | 310,7 |
| Dodecamethylpentasiloxan | C ₁₂ H ₃₆ Si ₅ O ₄ | L5 | -81 | 230 | 0,009 | 384,8 |
| Hexamethylcyclotrisiloxan | C ₆ H ₁₈ Si ₃ O ₃ | D3 | 65 | 134 | 1,1-1,83 | 222,5 |
| Octamethylcyclotetrasiloxan | C ₈ H ₂₄ Si ₄ O ₄ | D4 | 17 | 175 | 0,12-0,22 | 296,6 |
| Decamethylcyclopentasiloxan | C ₁₀ H ₃₀ Si ₅ O ₅ | D5 | -44 | 210 | 0,02-0,05 | 370,8 |
| Dodecamethylcyclohexasiloxan | C ₁₂ H ₃₆ Si ₆ O ₆ | D6 | -3 | 245 | 0,003 | 445 |

oxidiert mit Sauerstoff und Stickstoff aus der Luft in einer exothermen Reaktion zu Siliciumdioxid und Siliciumnitrid [9]:



Unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit ist Monosilan bis ca. 300°C stabil. Bei Temperaturen > 300°C zersetzen sich längere Silanketten in kürzere Einzelbestandteile wie Wasserstoff, Monosilan oder Oligosilane (Thermolyse) [9]. In Luftatmosphäre oxidieren kurzkettige Silane sofort zu den stabilen Endprodukten SiO₂ und H₂O, jedoch nimmt die Reaktivität von Silanen mit zunehmender Kettenlänge ab. Heptasilan Si₇H₁₆ ist bei Raumtemperatur an Luft nicht mehr spontan entzündlich [17]. Im Gegensatz zu den Silanhydriden ist die Zersetzung von Siliciumhalogeniden eine endotherme Reaktion. Die benötigte Aktivierungsenergie muss von außen zugeführt werden, oft in Form einer Knallgasreaktion in einer Wasserstoff-Sauerstoff Flamme. Man spricht vom Flammhydrolyseprozess [18], ein Standardprozess zur Herstellung von feinen SiO₂-Partikeln, detailliert beschrieben in Abschnitt 3.5.2.

3.3 Zersetzung von Siloxanen

Auf Grund der höheren Molekülmasse sind Siloxane nicht so leicht flüchtig wie Silane und liegen unter Normalbedingungen meist in flüssiger Phase vor. In Tab. 3.2 sind die wichtigsten chemisch-physikalischen Eigenschaften von Siloxanen zusammengefasst. Ein Vergleich über die Oxidationsbeständigkeit verschiedener Silane und Siloxane erfolgt über die Betrachtung der Zünd- und Flammpunkte der unterschiedlichen Verbindungen, verfügbare Daten wurden aus den Sicherheitsdatenblättern verschiedener Hersteller entnommen. Als Zündpunkt gilt jene Temperatur, auf die ein Gas direkt bzw. über eine in Kontakt stehende Oberfläche erhitzt werden muss, um selbstständig in Gegenwart von Luft zu entzünden. Das Entzünden des Gases erfolgt ohne Zündfunken ausschließlich auf Grund der Erhitzung.

Die Zündtemperatur ist gleichzeitig ein Maß für die Oxidationsbeständigkeit einer chemischen Verbindung. Als Flammpunkt gilt jene Temperatur ab der sich über einer Flüssigkeit ein durch Fremdzündung entflammbares Dampf-/Luftgemisch bildet. Wie aus Tab. 3.3 ersichtlich, nimmt die Oxidationsbeständigkeit von Silanen mit steigender Kettenlänge zu, die angeführten Siloxane sind oxidationsbeständiger als die Silane.

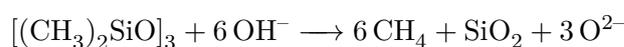
Tabelle 3.3: Zünd- und Flammpunkte unterschiedlicher Silane und Siloxane

| | Flammpunkt [°C] | Zündtemperatur [°C] |
|------------------------|-----------------|---------------------|
| L2 | -8 | 340 |
| L3 | 29 | 350 |
| L4 | 63 | 350 |
| L5 | 70 | 430 |
| D3 | 35 | - |
| D4 | 51 | 400 |
| D5 | 76 | - |
| D6 | 124 | - |
| Dichlorsilan | -28 | 125 |
| Tetramethylsilan (TMS) | -21 | 345 |
| Trimethylsilanol (MOH) | 4 | 340 |

Die Zersetzung von Siloxanen erfolgt zumeist durch eine Oxidationsreaktion mit Hydroxylradikalen. Im Vergleich zu anderen oxidierenden Verbindungen in der Atmosphäre zeigen OH-Gruppen die höchste Reaktionsrate in Verbindung mit Siloxanen. Die Zersetzungsendprodukte H_2O und SiO_2 , bilden sich nach der Abspaltung sämtlicher Nebengruppen von (z.B. Methyl) von der Hauptkette. Ein möglicher Zersetzungsmechanismus für Siloxane in der Atmosphäre ist in Abb. 3.1 dargestellt. Im ersten Schritt wird die Methylgruppe von einem OH-Radikal angegriffen, unter Bildung eines Methylenradikals. Dieses reagiert weiter mit Sauerstoff zu einem Peroxidradikal ($Si-CH_2OO$). Auf Grund der starken Affinität von Sauerstoff zu Si kommt es zur Bildung einer ($Si-O-CH_2-O$) Zwischenverbindung, welche in Verbindung mit weiterem Sauerstoff zu einer instabilen oxycarbonyl Silanverbindung reagiert. Durch eine nachfolgende Hydrolyse entstehen als Endprodukte Silanol- sowie Carbonyl-Verbindungen,

wobei letztere in weiterer Folge zu CO_2 oxidieren. Diese Reaktion läuft so lange, bis alle Methylgruppen abgespalten sind. In einer nachfolgenden Kondensationsreaktion reagieren die entstandenen Silanolverbindungen zu SiO_2 und Wasser. Obwohl der Reaktionsverlauf bei der Zersetzung von Siloxanen variieren kann, entstehen am Ende immer die stabilen Endprodukte H_2O und SiO_2 [19].

Über Oxidoberflächen zersetzen sich Siloxane zu SiO_2 und organischen Nebenprodukten (z.B. CH_4) durch Reaktion mit OH-Gruppen an der Oberfläche. Aus Gas- sowie Oberflächenanalysen von Adsorptionsexperimenten mit Hexamethylcyclotrisiloxan (HMCTS) an Al_2O_3 und SiO_2 -Pulvern wurde folgende Reaktion festgestellt:



Wie von [20] berichtet, liegen die Zersetzungstemperaturen für Siloxanverbindungen wie Hexamethylcyclotrisiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan und Hexamethyldisiloxan bei ca. 400°C über Al_2O_3 Oberflächen. Die Zersetzung über Oxidoberflächen ist eine Methode zum Entfernen von Siloxanen aus Gasströmen, die häufigste ist derzeit die Adsorption an Aktivkohleflächen. Unterschiedliche Methoden zum Entfernen von Siloxanen aus Biogasen sind in der Literatur bereits gut dokumentiert [21].

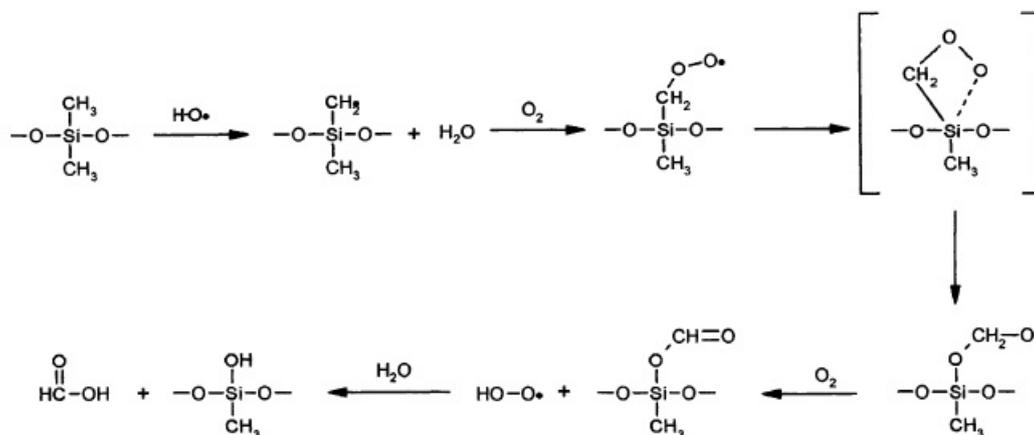


Abbildung 3.1: Möglicher Oxidationsmechanismus von Si- CH_3 Gruppen [19]

3.4 Abfälle Si-haltiger Verbindungen aus industrieller Anwendung

Die immer aufwändigeren und technologisch ausgereifteren Herstellungsverfahren in der Halbleiter- und Elektronikindustrie führten im letzten Jahrzehnt zu einem ständig steigenden Einsatz von flüchtigen chemischen Verbindungen, beispielsweise bei der Herstellung von funktionellen Dünnschichten auf Si-Wafern und anderen Substraten. Für viele Produktionsprozesse sind Hydride, Fluoride und andere anorganische Verbindungen unabdingbar. Tab. 3.4

gibt einen Überblick über häufig verwendete Verbindungen sowie den ungefähren jährlichen Verbrauch (in t) in der Halbleiterindustrie [10].

Tabelle 3.4: Zusammenfassung wichtiger Verbindungen in der Halbleiterprozessstechnik [10]

| Hydride | Fluorides | Anorganische Verbindungen | Organische Derivate |
|------------------------------------|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------|
| SiH ₄ (300) | CF ₄ (800), C ₂ F ₆ (400) | SiH ₂ Cl ₂ | Si(OEt) ₄ (150) |
| Si ₂ H ₆ (2) | C ₃ F ₈ | BCl ₃ (200) | B(OMe) ₃ |
| GeH ₄ | CHF ₃ (160) | HCl (1000) | P(OMe) ₃ |
| B ₂ H ₆ (2) | (CF ₃ CO) ₂ O | HBr (40) | (Me ₂ AlH) ₂ |
| NH ₃ | NF ₃ (190) | Cl ₂ (100) | But ₃ Al |
| PH ₃ (13) | SF ₆ (50) | O ₂ , NO, N ₂ O (300) | Me ₃ Ga |
| AsH ₃ (7) | ClF ₃ (50) | H ₂ , H ₂ O ₂ | [Cu(Hfac)-(TMVS)] |
| | WF ₆ (40) | | |

Tabelle 3.5: Flüchtige Verbindungen nach Produktionsschritten in der Halbleiterprozessstechnik [10]

| | | | |
|-------------------|--------------------|------------------------------------|--------------------------------------------------|
| SiF ₄ | SiCl ₄ | (SiOCl ₂) _n | (SiH ₂ NH) _n |
| AlCl ₄ | NH ₄ Cl | NH ₄ F | (NH ₄) ₂ SiF ₆ |
| HF | COF ₂ | C ₂ F ₄ | C ₄ F ₈ |
| WOF ₄ | | | |

Weiters entstehen beim Einsatz der Verbindungen aus Tabelle 3.4 Folgesubstanzen (siehe Tab. 3.5), die zum Teil erheblich gefährlicher und problematischer in Bezug auf deren Entsorgung sind. Die tatsächliche Abfallmenge an flüchtigen Verbindungen in der Halbleiterindustrie ist sehr stark abhängig von der Prozessführung und Ausstattung der jeweiligen Produktionsanlage, Untersuchungen zu Folge bleiben jedoch mehr als 25% der verbrauchten Mengen als Abfall zurück [10]. Die thermische Abgasreinigung betreffend bereiten vor allem im Abgas enthaltene, Si-haltige Verbindungen Probleme. Wie in Abschnitt 3.2 und 3.3 gezeigt, führt die Zersetzung von Silanen bzw. Siloxanen zur Bildung von festem SiO₂. Dieses führt zu Anlagerungen und Abscheidungen an verschiedensten Anlagenbauteilen (Abb. 3.7). In manchen Fällen sind diese so schwerwiegend, dass eine Fortführung des Normalbetriebs der Anlage nicht mehr möglich ist.

3.5 Anhaftung von SiO₂

Probleme entstehen, wenn Gase die Spuren von Siloxanen (>5 mg/m³) enthalten, Verbrennungsprozessen zugeführt werden und als Reaktionsprodukt festes SiO₂ entsteht. Bei Klär- und Deponiergasen beträgt die Siloxankonzentration bis zu 30mg/m³ [16], in der Halbleiterindustrie beträgt die Konzentration an Si-haltigen Verbindungen bis zu 50 mg/m³. Siliziumdioxid



(a) SiO₂-Ablagerungen an einem Wärmespeichermonolithen [7]



(b) SiO₂-Ablagerungen an Turbinenschaufeln [16]

Abbildung 3.2: SiO₂-Anlagerungen auf Anlagen- und Maschinenbauteilen

führt zu Anlagerungen in Turbinen, Ventilen, Motorbauteilen aber auch auf Wärmespeicherkeramiken von regenerativen Abgasreinigungsanlagen. Wie beobachtet, treten Ablagerungen sowohl an metallischen als auch an keramischen Bauteilen auf. Eine Beeinflussung der Zersetzungsetzungsreaktion von Siloxanen und der Abscheidung von SiO₂ ergibt sich möglicherweise aus der unterschiedlichen Konzentration an OH-Gruppen für verschiedene Oberflächen. Wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, haben diese unter Umständen eine katalytische Wirkung auf die Zersetzungsetzungsreaktion.

Bei keramischen Wabenkörpern mit quadratischen Strömungsquerschnitten wird nach entsprechender Einsatzzeit in Si-beladenen Abgasen ein „sternförmiges“ Zuwachsen der Kanäle beobachtet. Die stärksten Anwachsungen sind in der Mitte der einzelnen Kanalwände (Orte hoher Strömungsgeschwindigkeit) zu finden. In Eckbereichen lagert sich verhältnismäßig wenig Material ab. Prinzipiell kann zwischen zwei möglichen Mechanismen für das Anhaften von SiO₂ unterschieden werden. Zum einen Anlagerungen durch das Auftreffen von in Gasphase gebildeten SiO₂-Partikeln, zum anderen Aufwachsungen durch eine Gasphasenreaktion an der Keramikoberfläche. Abb. 3.2a zeigt die Stirnfläche eines Keramikmonolithen. Deutlich zu erkennen sind die Ablagerungen durch SiO₂ und die daraus resultierende Verringerung des freien Strömungsquerschnitts. In Abb. 3.2b sind SiO₂-Ablagerungen an einem Schaufelrad einer Turbine zu erkennen. Angaben zum Basismaterial sind nicht dokumentiert, dennoch zeigt es die qualitative Gleichheit von metallischen und keramischen Oberflächen in Bezug auf SiO₂-Anlagerungen.

3.5.1 SiO₂-Anhaftungen durch Gasphasenreaktion

Grundlagen von CVD-Prozessen

Gasphasenreaktionen in Form von CVD-Prozessen (Chemical Vapor Deposition) werden häufig für die Herstellung von amorphen, mono- und polykristallinen Dünnschichten herangezogen. Die Vielfalt der abgeschiedenen Materialien ist groß und beinhaltet unter anderem Si, Ge, sowie Metalle aus der dritten und fünften Hauptgruppe für Anwendungen in der Halbleiter-, Mikroelektronik- und Solarindustrie. Weiters dielektrische Dünnschichten aus SiO₂, AlN, Si₃N₄ sowie metallische Schichten (W, Pt, Mo usw.), Schutzschichten (hard coatings, thermal coatings, diffusion barriers usw.) aus TiB₂, SiC, BN usw., sowie keramische Kompositmaterialien [22].

Obwohl es bereits eine Vielzahl unterschiedlicher CVD-Methoden gibt, kann ein typisches CVD-Verfahren nach folgenden Prozessschritten beschrieben werden:

1) Transport des Precursors/Reaktanten vor die Substratoberfläche; 2) Diffusion des Reaktanten an die Oberfläche; 3) Adsorption an der Oberfläche; 4) Dissoziation, Oberflächendiffusion, Einbau der Atome in die bestehende Oberflächenstruktur, möglicherweise Bildung von Nebenprodukten; 5) Desorption von Nebenprodukten; 6) Diffusion von Nebenprodukten in die Gasphase; 7) Abtransport durch die Gasphase von der Substratoberfläche [23].

Grundvoraussetzung für den Ablauf einer Gasphasenreaktion ist eine negative Gibbs-Energie für die Reaktion bei vorherrschenden Bedingungen (Druck und Temperatur).

$$\Delta G_f(T) = \Delta H_f^0(298) + \int_{298}^T C_p dT - TS^0(298) - \int_{298}^T (C_p/T) dT \quad (3.1)$$

$$\Delta G_r = \Delta G_f(\text{Produkt}) - \Delta G_f(\text{Reaktant}) \quad (3.2)$$

Mit der Gibbs Energie der Reaktion ΔG_r , der Standardbildungsenthalpie ΔH_f^0 , sowie $\Delta G_f(\text{Reaktant})$ der Gibbsschen Bildungsenergie des Reaktanten und des Produkts $\Delta G_f(\text{Produkt})$. Die Berechnung der Gibbsschen Energien erfolgt mittels Gl. 3.2 bei entsprechender Temperatur. ΔH_f^0 und S^0 sind die Standardbildungsenthalpie bzw. Standardbildungsentropie bei 298 K, sowie C_p die spezifische Wärmekapazität. Die Reaktion mit dem stabilsten Endprodukt (größtes $-\Delta G$) ist die Dominierende im Reaktionsverlauf.

Unter Betrachtung der Reaktionskinetik an der Substratoberfläche und den Transportvorgängen in der Gasphase besteht ein CVD-Prozess prinzipiell aus zwei Geschwindigkeits und Morphologie bestimmenden Schritten. Zum einen aus dem Transport des Reaktanten an die Substratoberfläche und zum anderen aus der chemischen Reaktion am Substrat. Schematisch kann ein CVD-Prozess wie in Abbildung 3.3 dargestellt werden.

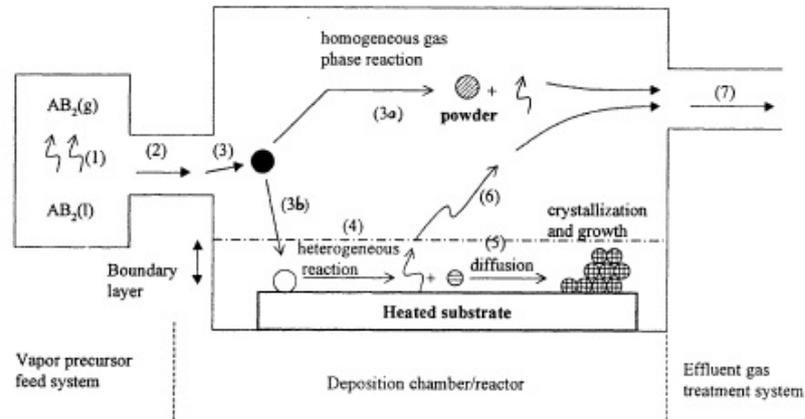


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung eines CVD-Prozesses [22]

Die Reaktionskinetik eines CVD-Prozesses ist ein komplexes System und beinhaltet chemische Reaktionen in der Gasphase, am Substrat, Chemisorption und Desorption. Die Abfolge der unterschiedlichen chemischen Prozesse ergibt nach Betrachtung der einzelnen Reaktions- und Ratengleichungen eine Gesamtabscheiderate. Bei der experimentellen Untersuchung von CVD-Prozessen wird die Abscheiderate in Abhängigkeit von Prozessparametern wie z.B. Substrattemperatur, Druck und Konzentration des Reaktanten analysiert. Für die meisten Prozesse zeigt die Abscheiderate ein Arrhenius-Verhalten [22].

$$\text{Abscheiderate} = A \exp(-E_a/RT) \quad (3.3)$$

Mit A als Konstante, E_a der Aktivierungsenergie für die Reaktion, der Gaskonstante R sowie T der Abscheidetemperatur. Bei Analyse der Abscheideraten in Abhängigkeit von der Temperatur ist festzustellen, dass bei tiefen Temperaturen CVD-Prozesse durch die Reaktion an der Substratoberfläche limitiert werden (z.B. chemische Reaktionen, Chemisorption, Oberflächendiffusion usw.). Bei hohen Temperaturen laufen chemische Reaktionen an der Oberfläche so schnell, dass der Transport des Reaktanten zur Substratoberfläche den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Die Abscheiderate zeigt somit eine starke Abhängigkeit von der Abscheidetemperatur. Es zeigt sich ein klarer Übergang im Wachstumsverhalten von einem chemisch, kinetisch kontrollierten Regime bei tiefen Temperaturen, zu einem transportkontrollierten Prozess bei hohen Temperaturen [22].

Bei hohen Temperaturen und hoher Precursorkonzentration kommt es abgesehen von der beschriebenen heterogenen Reaktion (Abscheidung) an der Substratoberfläche zu einer homogenen Gasphasenreaktion. Dies führt zur Partikelbildung in der Gasphase und zu einer Verringerung des Wachstums an der Oberfläche. Oft sind homogene Reaktionen mit der Bildung von Partikeln Grund für inhomogene, poröse und schlecht haftende Dünnschichten [22].

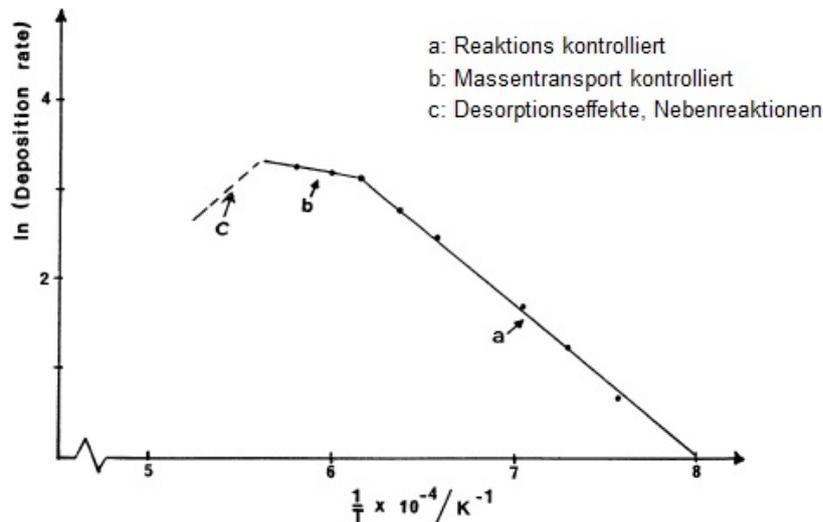


Abbildung 3.4: Temperaturabhängigkeit der Abscheiderate bei CVD-Prozessen [22]

Grundsätzlich ist zwischen LPCVD (low pressure chemical vapor deposition) und APCVD (atmospheric pressure chemical vapor deposition) zu unterscheiden. Bei Vakuum CVD-Prozessen ist der Massentransport an die Substratoberfläche, auf Grund der größeren mittleren freien Weglänge der Teilchen und der daraus resultierenden höheren Diffusivität des Reaktanten, schneller als die chemische Reaktion an selbiger. Die Oberflächenreaktion ist somit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Bei APCVD Verfahren ist Massentransport an die Oberfläche auf Grund des höheren Druckes im System langsamer als die Oberflächenreaktion und somit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Aus diesem Grund werden für die Abscheidung von gleichmäßigen, homogenen Schichten Vakuumverfahren bevorzugt. CVD-Prozesse bei atmosphärischen Druck führen auf Grund möglicher Verarmung an Reaktanten an der Substratoberfläche zu ungleichmäßigem Schichtwachstum [22].

Für die Beschreibung der Strömungen werden als dimensionslose Kenngrößen Reynoldszahl (Re) und Knudsenzahl (molekulare Strömungen) herangezogen. Der Massentransport ist abhängig von Prozessparametern wie Konzentration und Diffusivität des Reaktanten, sowie der Dicke der Grenzschicht. Als Grenzschicht wird jener Bereich bezeichnet, in dem die Strömungsgeschwindigkeit von Null (an der Substratoberfläche) auf den Geschwindigkeitswert in der Strömung ansteigt. Durch diese Schicht bewegt sich der Reaktant durch Diffusion auf Grund eines Konzentrationsgradienten zwischen Substratoberfläche und Gas. Ein für die Schichtbildung entscheidender Faktor ist, wie schnell der Reaktant durch diese Schicht hindurchdiffundiert.

Große Reynoldszahlen (turbulente Strömungen), bedingt durch unebene Oberflächen oder höhere Strömungsgeschwindigkeiten, führen zu einer geringeren Grenzschichtdicke. Das Abscheiden von Precursoren an Stellen geringere Schichtdicke ist begünstigt, da sich die Diffusionsstrecke verringert. Transportkontrollierte CVD-Prozesse treten bei hohen Abscheidetemperaturen, großen Drücken und geringen Precursorkonzentrationen auf (z.B. APCVD-Prozesse)

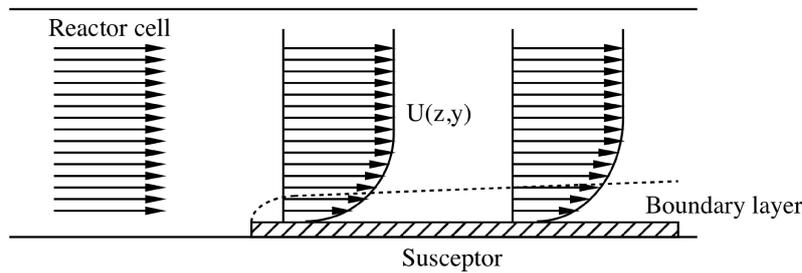
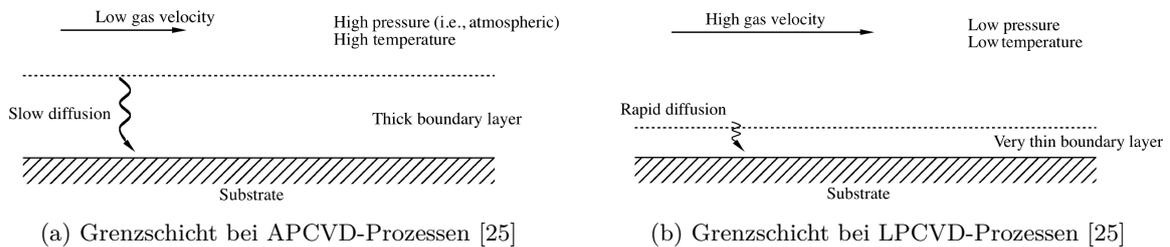


Abbildung 3.5: Grenzschicht bei CVD-Verfahren [24]



(a) Grenzschicht bei APCVD-Prozessen [25]

(b) Grenzschicht bei LPCVD-Prozessen [25]

Abbildung 3.6: Unterschied in der Grenzschichtdicke bei APCVD- und LPCVD-Verfahren

[22], ähnlich den Bedingungen beim Durchströmen von verdünnten Abgasen durch Keramikmonolithen. Die Grenzschicht über der Substratoberfläche bei APCVD-Prozessen ist dicker als bei LPCVD-Prozessen, ein weiterer Grund, warum für das Abscheiden von homogenen Schichten LPCVD-Prozesse bevorzugt werden.

CVD auf Wärmespeichermonolithen

Die Form der in Abschnitt 3.5 beschriebenen und in Abb. 3.2a bzw. 3.2b gezeigten Ablagerungen legt die Vermutung nahe, dass diese bei Wärmespeichermonolithen auf eine Gasphasenreaktion an der Oberfläche der Keramik zurückzuführen sind. Die Form des Aufwachsungsprofils zeigt eine Ähnlichkeit zum Wärmeübergangsprofil und der Temperaturverteilung an der Keramikoberfläche. In seiner allgemeinen Definition zeigt der Wärmeübergangskoeffizient eine Abhängigkeit von einer Vielzahl von Einflussgrößen wie zum Beispiel von Form, Oberflächenrauigkeit k , Anströmlänge l , Anströmgeschwindigkeit v , Viskosität η , Wärmeleitfähigkeit λ , spezifische Wärmekapazität c_p , Dichte ρ und kubischem Wärmeausdehnungskoeffizient γ des Mediums.

$$\alpha = f(k, l, v, \eta, \lambda, c_p, \rho, \gamma) \quad (3.4)$$

Mathematisch exakt ist der Wärmeübergang auf Grund der Vielzahl an Einflussparametern und deren gegenseitiger Abhängigkeit in den seltensten Fällen ermittelbar. Aus diesem Grund

greift man in der Anwendung auf experimentelle (messbare) Parameter in Form von dimensionslosen Kenngrößen zurück [26]. Die wichtigsten davon sind nachstehend angeführt.

Reynoldszahl:

$$Re = \frac{vl}{\nu} \quad (3.5)$$

„Die Reynoldszahl kennzeichnet die Strömung bei erzwungener Konvektion und stellt das Verhältnis zwischen Trägheits- und Reibungskraft dar“ [26]. Mit Hilfe dieser Kenngröße wird das Turbulenzverhalten einer Strömung um einen geometrischen Körper beschrieben. l ist die angeströmte Länge des Körpers, v die Strömungsgeschwindigkeit und ν die kinematische Viskosität des Mediums. Die kinematische Viskosität wird definiert, aus dem Verhältnis zwischen der dynamischen Viskosität und der Dichte ($\nu = \frac{\eta}{\rho}$)

Prandtlzahl:

$$Pr = \frac{\eta c_p}{\lambda} \quad (3.6)$$

„Die Prandtlzahl beschreibt die stofflichen Fähigkeiten, Strömungsimpulse durch Reibung und Wärme durch Leitung zu übertragen, mathematisch dargestellt durch das Verhältnis der dynamischen Viskosität zur Wärmeleitfähigkeit“ [26].

„Die Nusseltzahl stellt eine dimensionslose Kenngröße für den konvektiven Wärmeübergang dar“ [26]. Für unterschiedliche Wärmeübertragungssysteme (Geometrien) ist die Nusseltzahl jeweils neu zu ermitteln, wobei diese stets nur den konvektiv übertragenen Wärmestrom beinhaltet. Allgemein kann die Beziehung für die Nusseltzahl bei erzwungener Konvektion in Form eines Potenzgesetzes angeschrieben werden [26]:

Nusseltzahl:

$$Nu = const. \times Re^m \times Pr^n \quad (3.7)$$

$$Nu = \frac{\alpha l}{\lambda} \quad (3.8)$$

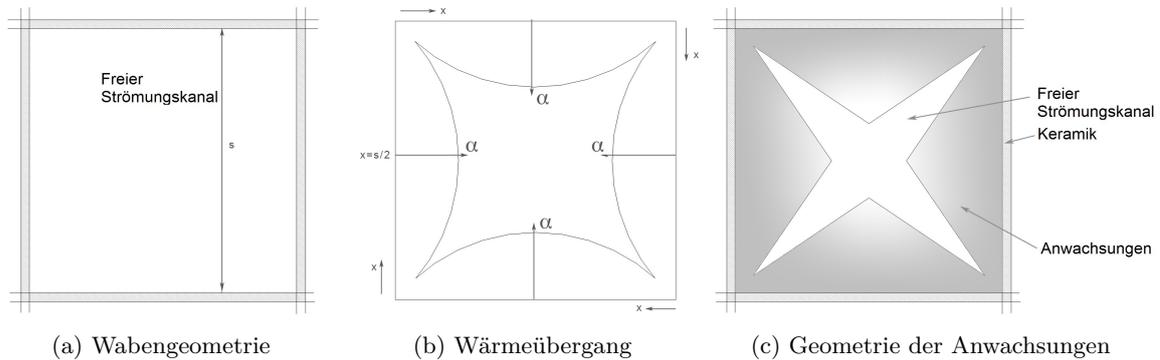
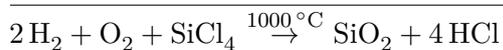
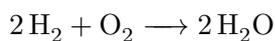


Abbildung 3.7: Anwachsverhalten an Strömungskanälen von Wärmespeichermonolithen und skizzenhafter Wärmeübergang an den Keramikflächen [28]

Gemäß der Definition in Gl. 3.8 ist die Nusselt-Zahl eine dimensionslose Kenngröße für den Wärmeübergang in Bezug auf die Parameter Wärmeübergangskoeffizient α , Wärmeleitfähigkeit λ und Anströmlänge l [27]. Auf Grund der Gleichungen 3.7 und 3.8 kann qualitativ abgeleitet werden, dass der konvektive Wärmeübergang an den Orten hoher Strömungsgeschwindigkeit (Mitte der Strömungskanäle) größer ist als an Orten niedriger Strömungsgeschwindigkeit (Ecken). Als Folge des größeren Wärmeübertrags in der Kanalmitte und der begrenzten Wärmeleitfähigkeit der Keramik, erwärmt sich die Mitte der Strömungskanalwände stärker als an Eckbereichen. Carlowitz bestätigt diesen Zusammenhang im Rahmen seiner Untersuchung zur „Reinigung von Abgasen mit siliciumorganischen Verbindungen“ [28]. Gasphasenreaktionen zeigen meist eine starke Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur des Substrats. In diesem Zusammenhang ist es wahrscheinlich, dass sich in der Flächenmitte auf Grund der höheren Temperatur der Keramik bevorzugt SiO_2 abscheidet. Über einen längeren Zeitraum hinweg führt dies in Kombination mit den zuvor erwähnten Strömungseffekten zur Ausbildung eines Abscheideprofils, ähnlich Abb. 3.7.

3.5.2 SiO_2 -Anhaftungen durch Abscheiden von festen Partikeln

Bei der Nachverbrennung von Abgasen ist neben der Gasphasenreaktion an der Keramikoberfläche ebenfalls möglich, dass in der Brennkammer feste SiO_2 -Partikel entstehen, ähnlich dem Aerosil-Prozess[®]. Beim Aerosil-Prozess handelt es sich um ein industriell weit verbreitetes Verfahren zur Herstellung von dispersen SiO_2 -Partikeln. Dabei werden flüchtige Siliciumhalogenidverbindungen wie SiCl_4 , SiF_4 , HSiCl_3 oder $\text{CH}_3\text{Cl}_3\text{Si}$ in einer Flamme zersetzt. Das bei der Reaktion entstehende bzw. in der Brennkammer vorhandene Wasser sorgt für eine Hydrolyse des SiCl_4 bei Temperaturen von ca. 1000°C . Als Reaktionsprodukt entsteht festes SiO_2 in Partikelform und HCl [29].



Die Bildung von festen SiO_2 -Partikeln durch die Zersetzung von Siliciumhalogeniden kann nach einem dreistufigen Modell beschrieben werden [29].

1. *Homogene Gasphasenreaktion* zwischen den einzelnen Precursoren führt zur Bildung von molekularen Clusterverbindungen
2. *Keimbildung*: Aus den Clusterverbindungen wachsen in weiterer Folge Partikel durch homogene Keimbildung. Bei thermodynamisch stabilen Clustern entstehen neue Keime durch Zusammenstoß von Teilchen (Koagulation). Bei instabilen Clustern stellt sich zu Beginn ein Kondensations- bzw. Evaporationsgleichgewicht von Molekülen/Atomen an der Oberfläche ein, bis sich schlussendlich ein thermodynamisch stabiler Kern bildet.
3. *Partikelwachstum*: Das eigentliche Partikelwachstum wird von vielen Faktoren wie Kondensationsrate, Oberflächenreaktion und Koagulation beeinflusst. Ist die Kollisionsrate größer als die Koaleszenz einzelner Teilchen, so entstehen bevorzugt asymmetrische (nicht kugelige) Partikel. Ist die Sinterrate (abhängig von Material, Ausgangspartikelgröße und Temperatur) hingegen höher als die Kollisionsrate, so entstehen vorwiegend symmetrische, dichte (fest gesinterte) Partikel.

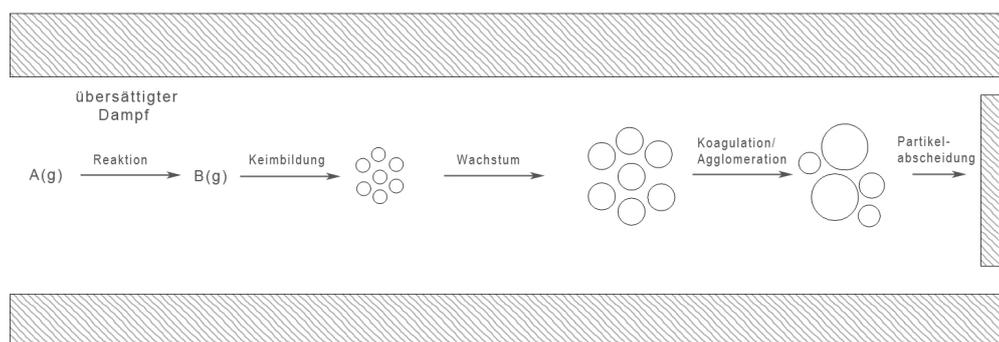


Abbildung 3.8: Entstehung von Partikeln aus der Gasphase [29]

Eine schematische Darstellung des beschriebenen Wachstumsverhaltens zeigt Abb. 3.8. Im Analysenteil werden die vorliegenden Proben mittels EDS analysiert und auf das Vorhandensein von alkalischen Bestandteilen, welche zur Bildung von niedrigschmelzenden bzw. erweichenden Verbindungen führen, untersucht. Dies würde ein Anhaften von Partikel an der Keramik begünstigen, weil der Schmelzpunkt von reinem SiO_2 bei $1726 \pm 10^\circ\text{C}$ [30] liegt.

3.5.3 Abscheidung von Reinsilizium

Ein für den vorliegenden Fall sehr unwahrscheinlicher, aber in der Literatur dokumentierter Mechanismus ist die Abscheidung von metallischem Silicium als Folge der Silanzersetzung. Wie von Hidding [17] dokumentiert, kommt es bei der Verbrennung von Silanen unter O_2 -Normaldruck zu keiner vollkommenen (stöchiometrischen) Umsetzung in SiO_2 , es entsteht stets in einem kleinen Ausmaß reines Si. Dieser Sachverhalt wurde im Zuge der Berechnung der Bildungsenthalpien von Silanen nachvollzogen bzw. durch die Untersuchung von Verbrennungsrückständen in Kalorimeterbomben bestätigt.

Auch wenn ein Abscheiden von reinem Silicium im Zuge der Verbrennung von Silanen denkbar wäre, so ist es in Bezug auf die SiO_2 -Anhaftungen an Wärmespeicherkeramiken eher unwahrscheinlich, da die vorherrschende Atmosphäre aus Luft, Wasserdampf und hoher Temperatur stark oxidierend wirkt und auf jeden Fall zur Bildung von SiO_2 führt.

4 Analysen

4.1 Thermoanalyse

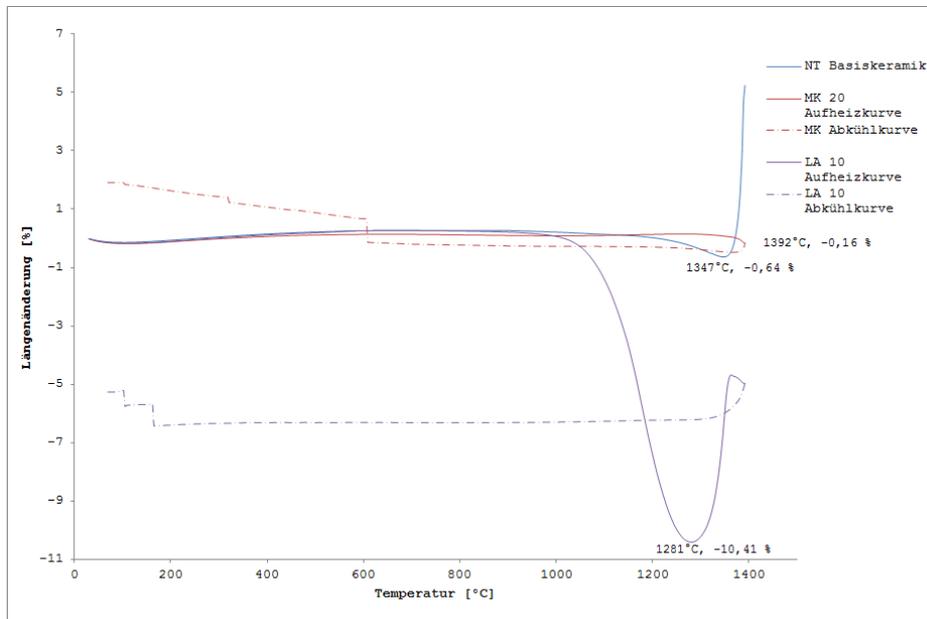
Die Thermoanalysen wurden auf einem Netzsch STA 409 CD TG-DSC bzw. NETZSCH DIL 402 C Dilatometer durchgeführt. Um nähere Aufschlüsse über das thermische Verhalten der vorgelegten Proben zu erhalten wurden produktionsfrische Keramiken, Proben aus dem Einsatz, sowie im Speziellen der SiO₂-Abrieb untersucht. Die TG/DSC-Analysen sollen näheren Aufschluss über mögliche Umwandlungen/Reaktionen im Basismaterial bzw. im Belag bringen. Aus den Dilatometermessungen wird das Sinterverhalten und der Erweichungspunkt der Keramiken und des anhaftenden SiO₂ Belags ermittelt. (Anpresskraft 30cN, Vergleichsmessungen relativ zu Al₂O₃, Heizrate 10K/min, Spülgase ca. 100ml/min)

4.1.1 Dilatometer- und TG-DSC-Messungen der produktionsfrischen Keramiken

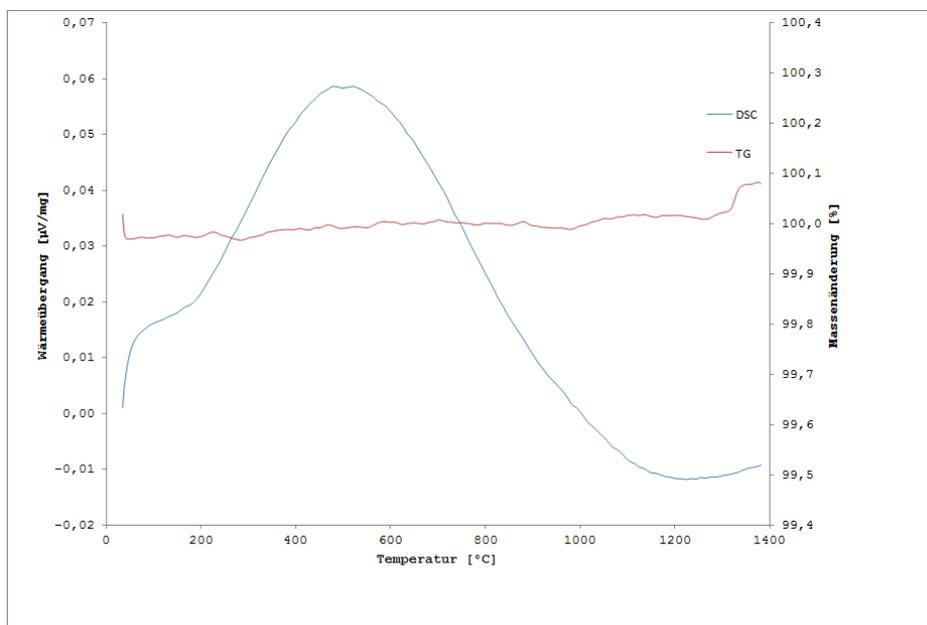
Gemessen wird bei einer Heizrate von 10K/min unter Luftatmosphäre. Die beiden Basiskeramiken NT und MK20 zeigen bis 1400°C keine nennenswerte Erweichung bzw. Umwandlungen im Material (Abb. 4.1a). Die NT-Keramik schrumpft bis 1347°C um 0,64%, bei der MK20 Keramik liegt die Längenänderung lediglich bei -0,16%. Erstere zeigt jedoch bei Temperaturen > 1150°C eine deutliche Längenzunahme, vermutlich zurückzuführen auf eine Phasenumwandlung im Material. Bei der geschrühten LA10 Keramik ist ab 1100°C ein deutliches Sintern des Materials erkennbar, bei 1280°C ergibt sich eine maximale Längenänderung von ca. -10,4%. Oberhalb dieser Temperatur ist wie im Falle der NT Keramik auf Grund der zunehmenden thermischen Dehnung möglicherweise eine Phasenumwandlung zu erkennen. Bei der TG/DSC-Messung der frischen Keramiken Abb. 4.1b ist keine Veränderungen der Probe erkennbar. Der breite DSC-“Peak“ zeigt im Wesentlichen die Wärmekapazität von Apparatur und Probe. Charakteristische, zuordenbare Peaks treten nicht auf, auch die Masse der Probe ist abgesehen von äußerlich bedingten Schwankungen im Messsignal konstant.

4.1.2 Dilatometer-Messungen der eingesetzten NT Keramiken und des Abriebs

Im Anschluss an die Messung der produktionsfrischen Keramiken wurden die vorgelegten Keramiken aus dem Anlageneinsatz untersucht. Hierzu wurden einzelne Keramikblättchen mit und ohne den darauf befindlichen Ablagerungen untersucht (Abb. 4.2). Die Messungen ohne Ablagerungen gleichen den Ergebnissen der produktionsfrischen Proben. Die Megtec-Probe



(a) Dilatometermessung der produktionsfrischen Basiskeramik (Proben ausgesägt ca. 3x3mm zwischen 2 Alox-Platten d=0,60mm, 4x4mm)



(b) DSC-Messung der produktionsfrischen Basiskeramik (Probe ausgesägt; 162,8mg, Pt-Tiegel; „Luft“)

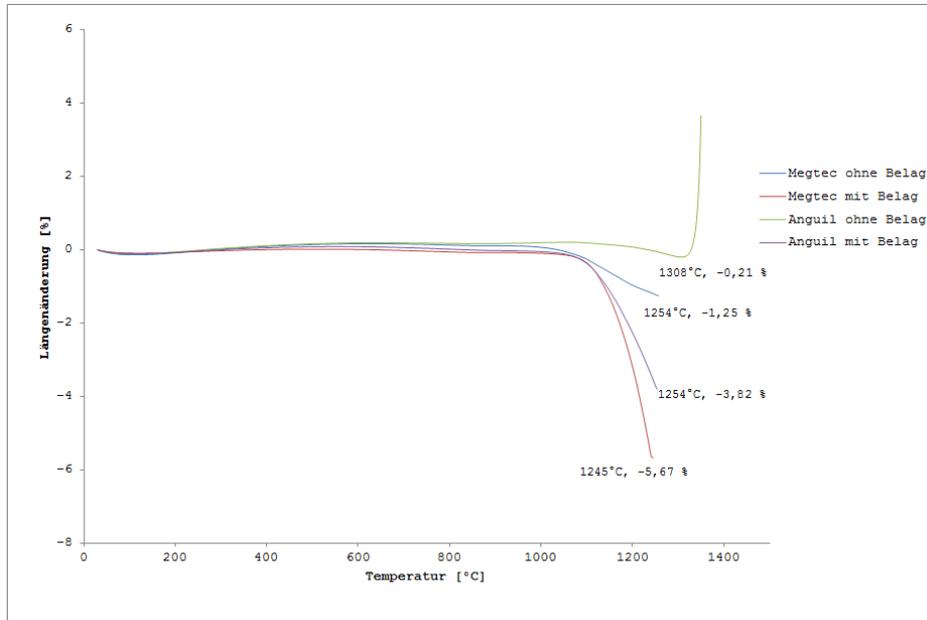
Abbildung 4.1: Dilatometer- und DSC-Messung der produktionsfrischen Keramik

sintert bei 1254°C um -1,25%, die Anguilprobe bei 1308°C um -0,25%. Wie schon für die produktionsfrischen Proben gezeigt, bestätigt sich hier die Feststellung, dass die vollständig gebrannte Keramik im gemessenen Temperaturbereich nicht weiter sintert.

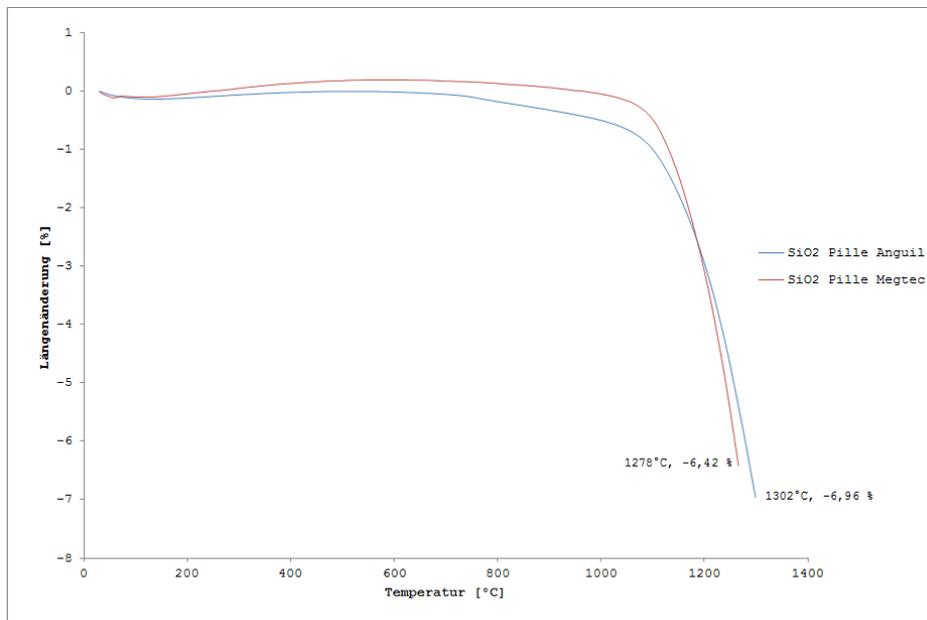
Bei den mit Belag gemessenen Proben ist ab 1100°C ein Schrumpfen zu erkennen. Dies ist auf das Erweichen der SiO₂-Partikel an der Probenoberfläche zurückzuführen. Die Megtec Probe zeigt bis 1245°C eine Längenänderung von ca. -5,6%. Bei der Anguil Probe ist die Änderung der Probendicke mit ca. -3,8% bei 1254°C etwas geringer. Diese Ergebnisse stehen in Korrelation zu den REM-Analysen in Abschnitt 4.3. Die kompakte SiO₂-Schicht, sowie die Ablagerungen in Form von SiO₂-Partikeln sind bei der Megtec Probe dicker als bei Anguil Probe, als Folge davon ist die Längenänderung beim Erweichen größer. Um den Effekt der Längenänderung beim Schmelzen des Belags zu verstärken, wurden gestapelte Probenblättchen im Dilatometer eingespannt und gemessen. Die gewählten Messparameter sind gleich wie im Abschnitt 4.1.1 zuvor. Zur Herstellung der Pillen wurde mittels 180µm Sieb Pulver aus vorhandenem Abriebmaterial der beiden Proben Anguil und Megtec abgesiebt und unter Zugabe von H₂O in Pillen mit einem Durchmesser von 5 mm gepresst. Die Dilatometermessungen der Pillen zeigen keinen wesentlichen Unterschied zwischen den Proben Megtec und Anguil. Die Probe Megtec sintert bei 1278°C um -6,42%, die Anguilprobe bei einer leicht höheren Temperatur um -6,96%. Beide Proben beginnen knapp unter 1100°C zu erweichen und zeigen annähernd dieselbe Sintergeschwindigkeit (Abb. 4.2b).

4.1.3 DSC-Messungen der eingesetzten NT Keramiken und des Abriebs

Abb. 4.3a zeigt die TG/DSC-Messungen für die vorgelegten Proben aus dem Anlageneinsatz. Es zeigen sich weder Massenänderungen, noch sind charakteristische Wärmeübergänge festzustellen. Zusätzlich zur TG/DSC-Analyse wurden auch charakteristische Massenzahlen für die Verbindungen H₂, O₂, H₂O, CH₃ (Methylgruppen), C, CO₂, NO₂, SiH₄ (Monosilan), Si₃H₈ (Trisilan), C₆H₇ClSi (Chlorphenylsilan) und C₈H₂₀O₄Si (Tetraethylorthosilikat) als Funktion der Temperatur aufgenommen. Abgesehen von abdampfendem H₂O bei ca. 100°C sind keine flüchtigen Verbindungen nach der Kappilarkopplung Ofen-MS detektierbar. Vor allem die für die Abscheidung in Betracht gezogenen Silan- und Siloxanverbindungen können unter den gemessenen Massen nicht nachgewiesen werden. Dies deutet darauf hin, dass sich diese Verbindungen beim Oxidationsprozess vollständig zu SiO₂ zersetzen und sich in fester Form an den Proben abscheiden bzw. anhaften. Adsorbierte Siloxane, wie für niedrigere Temperaturen von [20] berichtet, können weitgehend ausgeschlossen werden. Zusätzlich wurden gepresste SiO₂-Pillen untersucht. Das DSC-Signal zeigt jedoch auch bei diesen Messungen keine charakteristischen Wärmeübergänge, Reaktionen sind nicht erkennbar. Der Glasübergang bzw. die α->β-Umwandlung von kristallinen SiO₂ (Quarz) bei 570°C fehlen, was auf weitgehend amorphes SiO₂ hinweist. Im Zuge der Messung der beiden Pillen wird für die Anguil Probe ein Massenspektrum aufgenommen, aber auch hier werden keine flüchtigen Bestandteile detektiert. Die Messungen erfolgen wiederum mit einer Heizrate von 10K/min unter „Luftatmosphäre“ (Gasgemisch 80ml/min N₂ (99,95%) + 20 ml/min O₂ (99,5%)).

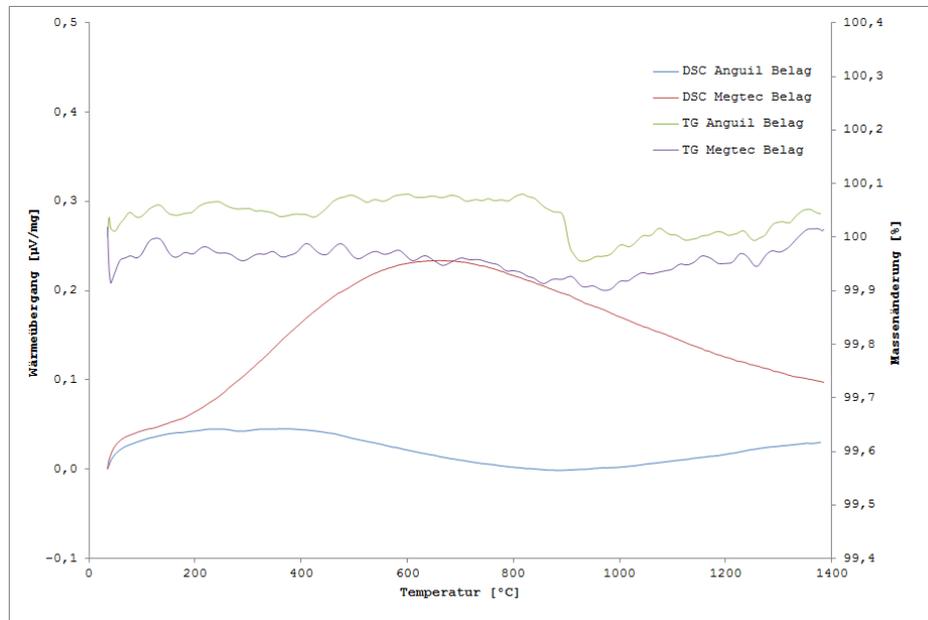


(a) Dilatometermessung der beiden vorgelegten NT Proben (je 3 Blättchen ausgesägt, gestapelt zwischen 2 Alox-Platten, „Luft“)

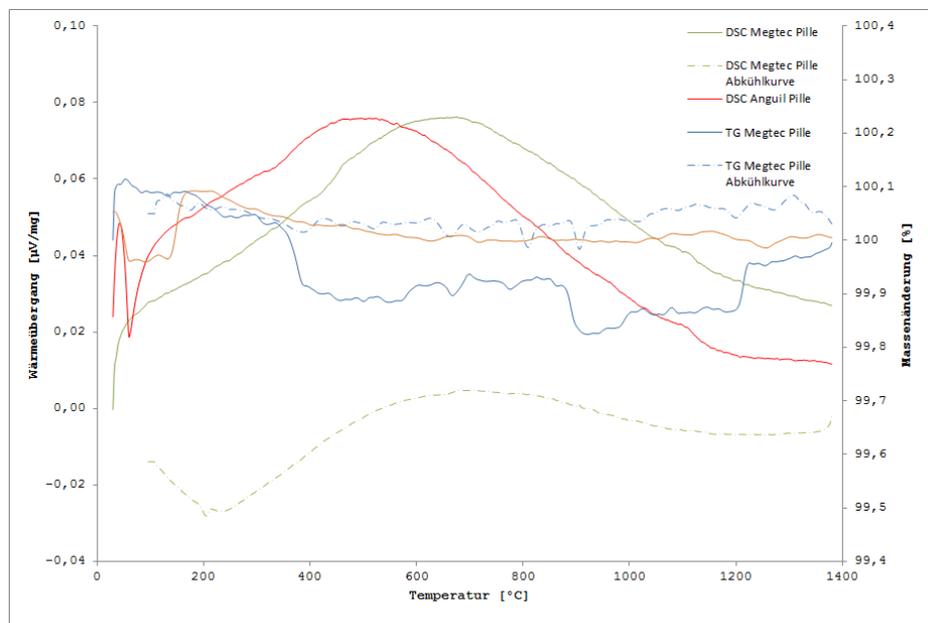


(b) Dilatometermessung des in Pillen gepressten Abriebs (D=5mm, L ca. 3mm; „Luft“)

Abbildung 4.2: Dilatometermessung der eingesetzten NT Keramiken und des Abriebs



(a) DSC-Messungen der beiden vorgelegten Proben Anguil und Megtec



(b) DSC-Messung des in Pillen gepressten Abriebs

Abbildung 4.3: DSC-Messungen der eingesetzten Keramiken und deren Ablagerungen

4.2 Lichtmikroskopie

Anhand der lichtmikroskopischen Aufnahmen sind die Aufwachsungen an der Keramik deutlich erkennbar. Direkt an der Oberfläche ist eine dichte, glasige Schicht festzustellen. Darauf befinden sich anhaftende SiO_2 -Partikel. Die Dicke der aufgewachsenen SiO_2 -Schicht ist sehr gleichmäßig über die gesamte Probenoberfläche, auch in Eckbereichen ist kein wesentlicher Unterschied in der Schichtdicke festzustellen. Die beiden nachfolgenden Abschnitte zeigen Übersichtsanalysen der beiden Basiskeramiken NT und MK20.

4.2.1 NT Keramik

Abb.4.4a zeigt die Seitenfläche eines Strömungskanals der NT Keramik (Megtec) mit den darauf haftenden partikelförmigen Anwachsungen. Die dichte SiO_2 -Schicht ist in einem Querschliff in Abb.4.4b zu sehen, wobei die Konturen der Aufwachsungen ebenfalls erkennbar sind. In Abbildung 4.4c ist der Eckbereich eines Strömungskanals der Megtec Probe zu sehen. Gut zu erkennen ist die gleichbleibende Schichtdicke der SiO_2 -Schicht, auch in den „geschützten“ Eckbereichen mit niedrigerer Strömungsgeschwindigkeit. Zu Vergleichszwecken wurde von der Anguilprobe (Basiskeramik NT) ebenfalls ein Querschliff hergestellt 4.4d. Dieser zeigt eine etwas dünnere SiO_2 -Schicht. Eine genauere Bestimmung der Schichtdicken erfolgt im Rahmen der REM-Analysen in Abschnitt 4.3.2.

4.2.2 MK20 Keramik

Bei der Keramik MK20 sind die Ablagerungen besonders an den Stirnflächen (einlaufseitig) der Monolithen sehr deutlich zu erkennen (Abb.4.5). Im Vergleich mit den zuvor betrachteten Anhaftungen an den Seitenwänden, sind die stirnseitigen Anhaftungen deutlich dicker. Die ausgeprägte Oberflächentopographie (raue Struktur) der weißen SiO_2 -Anhaftungen legt die Vermutung von Aufwachsen durch Partikelaufrall nahe. Die Analysen am Lichtmikroskop zeigen jedoch, dass die abgeschiedene Schicht ein sehr dichtes, kompaktes Gefüge aufweist, ähnlich der SiO_2 -Schicht an den Seitenflächen. Dies macht zum einen eine Gasphasenreaktion wahrscheinlich, ein Erweichen und Sintern anhaftender Partikel während des Betriebs und eine dadurch gebildete, festen SiO_2 -Schicht kann jedoch auf Grund der fortgeschrittenen Einsatzdauer nicht vollkommen ausgeschlossen werden.

4.3 REM-EDS Analysen

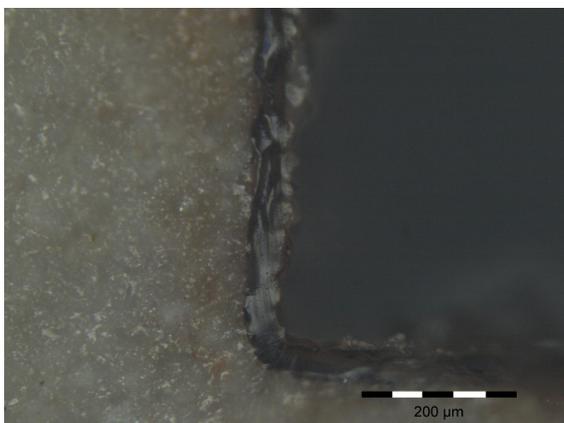
Auf Grund der begrenzten Schärfentiefe im Lichtmikroskop wurden weitere Analysen der Oberflächen, sowie Querschliffanalysen im Rasterelektronenmikroskop (REM) durchgeführt. Zusätzlich wurden aus einzelnen Probenbereichen energiedispersive Röntgenspektren aufgenommen, um näheren Aufschluss über die chemische Zusammensetzung der Basiskeramik



(a) Partikelförmige SiO₂-Ablagerungen auf der NT Basiskeramik



(b) Querschliff eines Strömungskanals, Probe Megtec

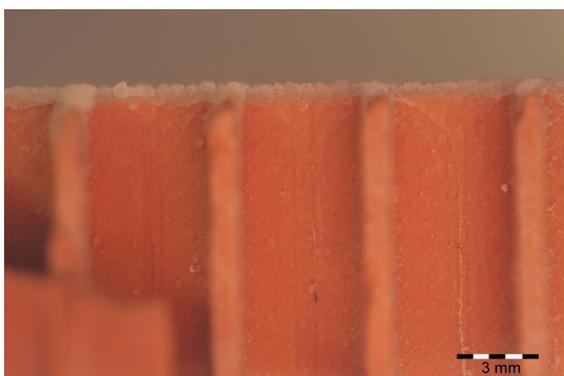


(c) Homogene SiO₂-Ablagerungen in Ecken

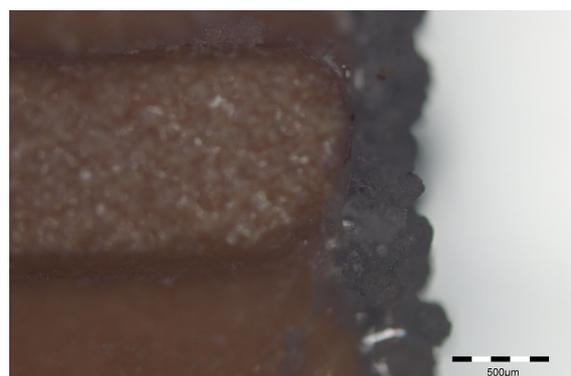


(d) Querschliff eines Strömungskanals, Probe Anguil

Abbildung 4.4: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Ablagerungen auf der NT Basiskeramik

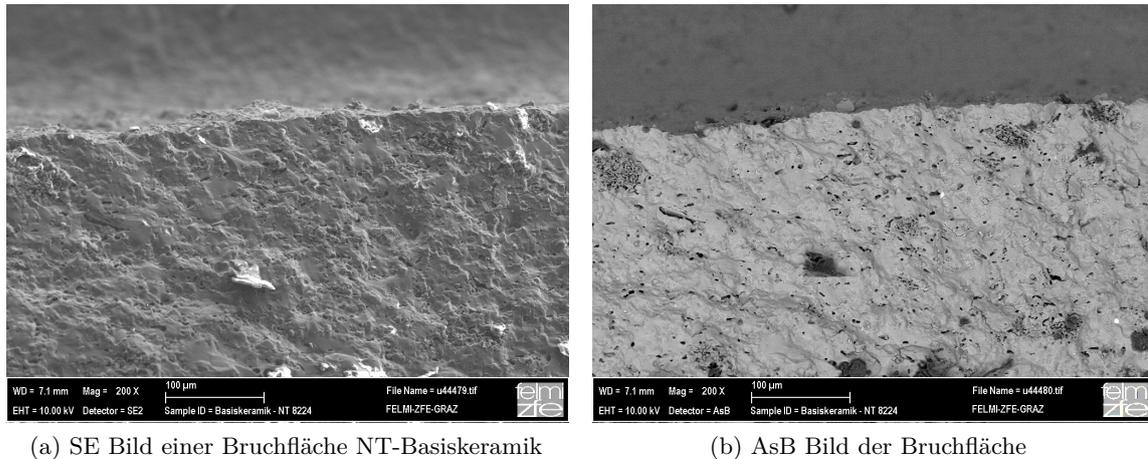


(a) Stirnseitige Ablagerungen auf der MK 20 Basiskeramik



(b) Lichtmikroskopaufnahme der Stirnfläche einer MK20 Probe

Abbildung 4.5: Stirnseitige Ablagerungen auf der MK 20 Basiskeramik



(a) SE Bild einer Bruchfläche NT-Basiskeramik

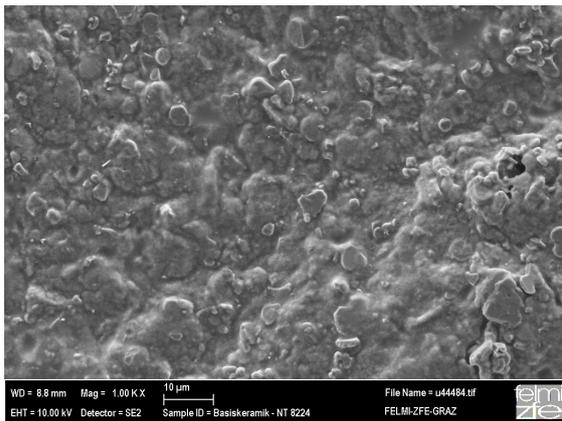
(b) AsB Bild der Bruchfläche

Abbildung 4.6: Aufnahmen von Bruchflächen der Basiskeramik NT

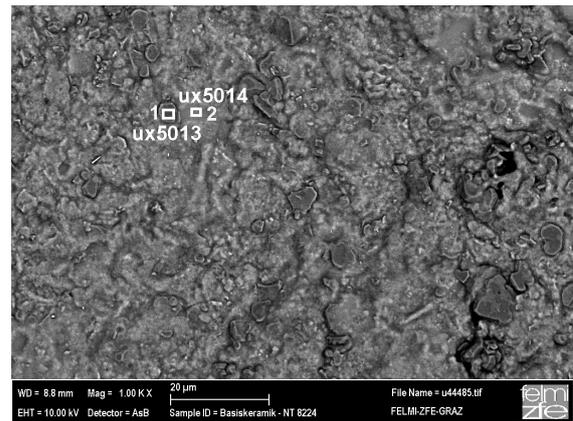
und der Ablagerungsschicht zu erhalten. Zur Herstellung der Leitfähigkeit wurden die Proben mit Kohlenstoff bedampft (ca. 8nm Schichtdicke).

4.3.1 Grundkeramik

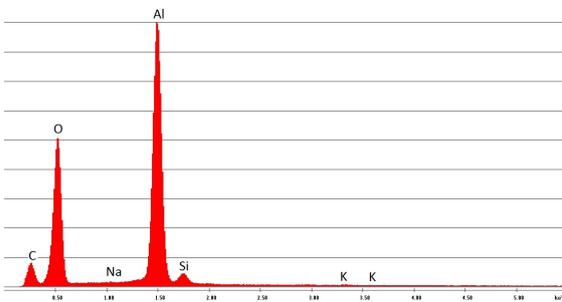
Die ersten Aufnahmen, durchgeführt am Zentrum für Elektronenmikroskopie, erfolgten an Bruchflächen der produktionsfrischen NT-Basiskeramik. Dazu wird die Seitenwand eines Strömungskanals gebrochen und die Querschnittsfläche untersucht. Abb. 4.6 zeigt die Oberflächentopographie anhand eines Sekundärelektronenbildes (SE), sowie den Materialkontrast anhand eines Rückstreubildes (AsB) des Basismaterials. Abbildung 4.7 zeigt eine Aufnahme mit denselben Detektoren jedoch von der Keramikoberfläche. In der Oberflächenaufnahme von Abb. 4.7b sind zwei Zonen markiert, aus denen in weiterer Folge EDS-Spektren aufgenommen wurden (Abb. 4.7). Wie bereits aus den AsB-Aufnahmen auf Grund des Hell/Dunkel-Kontrastes ersichtlich, zeigen die EDS-Spektren deutlich, die für Mischoxidkeramiken typische inhomogene Verteilung der einzelnen Keramikphasen. Obwohl die EDS-Spektren wegen der ausgeprägten Oberflächentopographie nicht für quantitative Auswertungen herangezogen werden können, so ist dieser Hell/Dunkel-Effekt doch an unterschiedlichen Probenstellen materialspezifisch reproduzierbar. Si-reiche Bereiche erscheinen im Rückstreuelektronenbild auf Grund der höheren Kernladungszahl heller als Al-reiche Stellen. Wie bereits erwähnt wird der Hell/Dunkel-Kontrast auch von der Oberflächentopographie der Probe beeinflusst, eindeutige (quantitative) Aussagen sind daher anhand der unpräparierten Proben nicht möglich. Zur genaueren Analyse werden in weiterer Folge Probenquerschliffe angefertigt und untersucht. Der gemessene Kohlenstoffgehalt ist auf die Bedampfung zurückzuführen.



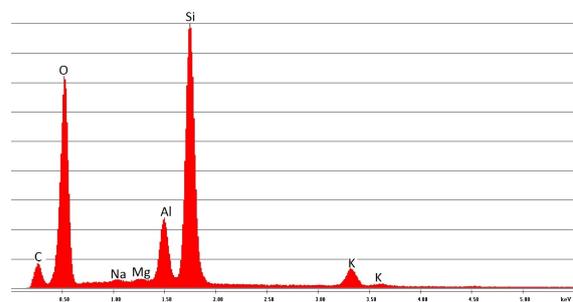
(a) Oberflächenaufnahme (SE Bild) der produktionsfrischen NT-Basiskeramik



(b) AsB Bild der Oberfläche inkl. markierter Zonen der EDS-Analyse



(c) EDS-Spektrum (ux5013) zu Abb. 4.7b



(d) EDS-Spektrum (ux5014) zu Abb. 4.7b

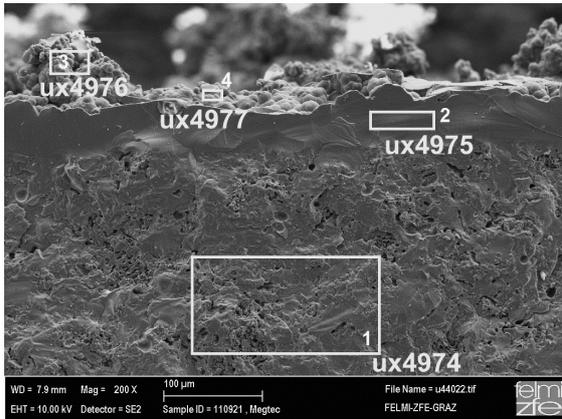
Abbildung 4.7: Aufnahmen der Oberfläche der Basiskeramik NT und EDS-Spektren aus den Zonen 1 und 2

4.3.2 NT Keramik

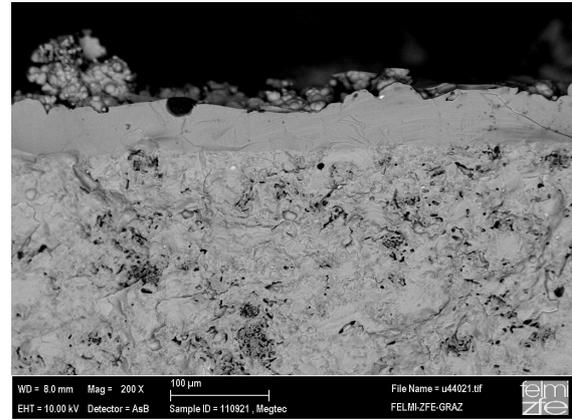
Selbige Aufnahmen wie für die Basiskeramik wurden auch für die vorgelegten Probenstücke NT-Keramik (Megtec und Anguil) durchgeführt. Dabei handelt es sich ebenfalls um Bruchflächen der Strömungskanalwände, sowie Aufnahmen der Probenoberfläche. Auf den Topographieaufnahmen (SE-Bild Abb. 4.8a und 4.8c) ist eine kompakte Ablagerungsschicht auf der Basiskeramik erkennbar. Diese ist im Vergleich zur Grundkeramik sehr dicht und weist an der Grenzschicht zur Basiskeramik keine größeren Poren auf. Im Bezug auf die Dicke ist die Deckschicht sehr homogen über den gesamten Analysenbereich. Die Schichtdicke bei der Megtec Probe beträgt ca. $60\text{-}80\mu\text{m}$. Auf dieser kompakten Ablagerungsschicht fußend sind „wolkenartige“ Aufwachsungen erkennbar. Diese sind, wie aus Oberflächenaufnahmen erkennbar, gleichmäßig über den betrachteten Bildausschnitt verteilt, wobei an manchen Stellen mehrere kleinere Aufwachsungen zu einer Großen agglomerieren. Bei der Anguil Probe beträgt die Schichtdicke ca. $20\text{-}30\mu\text{m}$, die Aufwachsungen zeigen ein ähnliches Muster wie bei der Megtec Probe. Der Unterschied in den Schichtdicken kann auf verschiedene Einsatzzeiten bzw. unterschiedliche Siloxankonzentrationen zurückzuführen sein. Auf Grund der zum Analysezeitpunkt bereits bei beiden Proben deutlich ausgeprägten Schichtdicke, können keine Rückschlüsse darauf gezogen werden, an welchen Stellen die Abscheidung der SiO_2 -Schicht beginnt bzw. ob solche bevorzugten Stellen existieren. Den Literaturergebnissen in Abschnitt 3.5 zu Folge ist jedoch nicht davon auszugehen, dass die lokale Zusammensetzung an der Keramikoberfläche einen Einfluss auf die Ausbildung einer Deckschicht hat.

Abbildung 4.8a zeigt die unterschiedlichen Zonen der EDS-Analyse der Megtec Probe und Abb. 4.8b ein AsB-Bild desselben Bildausschnitts. Durch die EDS-Analysen wird vor allem die chemische Zusammensetzung der Deckschicht bzw. der Aufwachsungen genauer untersucht. Zone 1 liegt im Bereich der Basiskeramik, Zone 2 im Bereich der kompakten Deckschicht, Zone 3 gibt eine Analyse über die oberflächennahen Aufwachsungen und Zone 4 liegt im Bereich einer größeren, agglomerierten Aufwachsung. Die EDS-Spektren zu den einzelnen Zonen sind in Abb. 4.9 dargestellt. Abbildung 4.9a zeigt im Wesentlichen die Zusammensetzung der Basiskeramik, aus der Analyse der Deckschicht (Abb. 4.9b) ist erkennbar, dass in dieser Schicht fast ausschließlich die Elemente Si und O vorliegen. Die Zonen 3 und 4 (Abb. 4.9c, 4.9d) zeigen ebenfalls ein fast ausschließliches Vorhandensein von Silicium und Sauerstoff, der Kohlenstoffpeak ist auf die Bedampfung zurückzuführen.

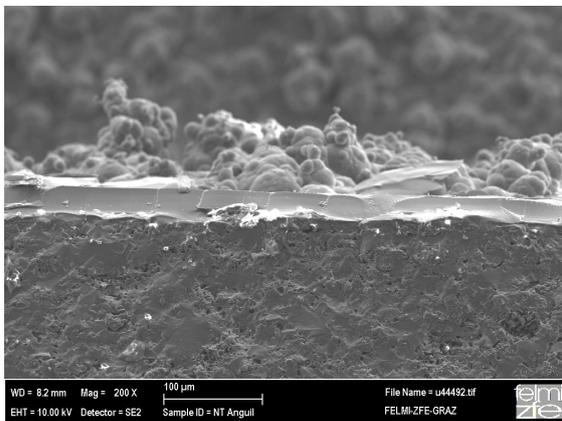
Bei der EDX-Analyse der Anguil Probe, zeigen sich keine wesentlichen Unterschiede zur Megtec Probe. Die Zusammensetzung der NT Basiskeramik reproduziert sich im Rahmen der Messunsicherheit sehr gut. Die Ablagerungen bestehen ebenso wie bei der Megtec Probe fast ausschließlich aus Si und O. Quantitativ kann aus den Spektren der beiden gebrochenen Probenstücke jedoch keine SiO_2 -Verbindung abgeleitet werden, da verhältnismäßig zu viel Silicium gemessen wird. Obwohl das Entstehen von rein Silicium bei der Zersetzung von Silanen nicht ausgeschlossen werden kann (siehe Abschnitt 3.5.3), ist dies wegen der oxidierenden Atmosphäre unwahrscheinlich. Ausgeprägte Oberflächentopographien wie z.B. an den aufgewachsenen Agglomeraten und an unebenen Bruchflächen, können die EDS-Analysen durch Absorptionseffekte stark beeinflussen. Quantitativ genaue Analysen sind



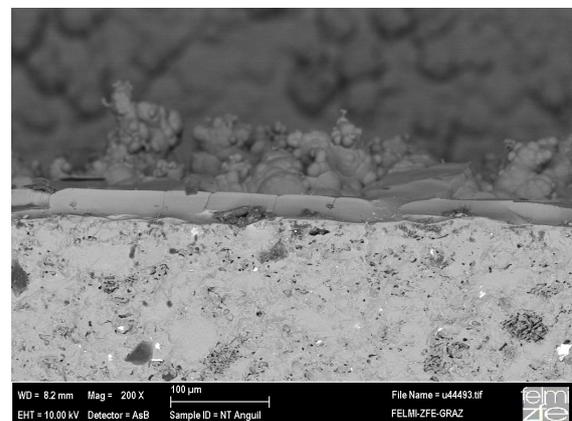
(a) SE-Bild der Megtec Probe inkl. EDS-Messbereiche



(b) AsB-Bild der Megtec Probe



(c) SE-Bild der Anguil Probe

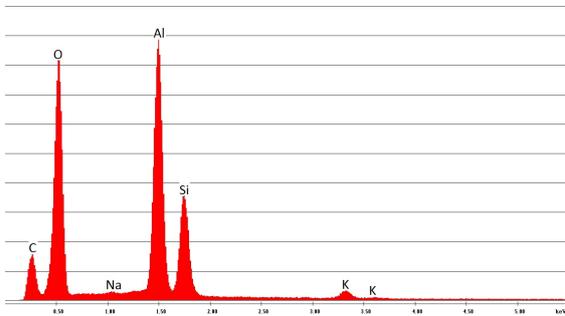


(d) AsB-Bild der Anguil Probe

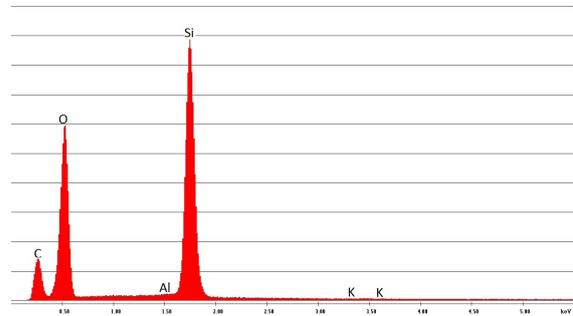
Abbildung 4.8: SE- und Rückstreuelektronenbild der verwendeten NT Keramik (Megtec, Anguil)

nur an präparierten (flachen) Probenoberflächen möglich. Daher werden in einem nächsten Schritt Querschliffe hergestellt, um Topographieeinflüsse auf die Messung zu unterbinden und genauere quantitative Aussagen treffen zu können.

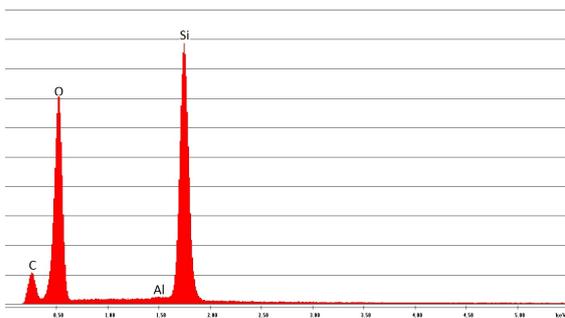
Zur Untersuchung der Probenschliffe werden die Keramiken in Kunstharz eingebettet, anschließend poliert und zur Herstellung einer leitfähigen Oberfläche mit einer dünnen Schicht (ca. 8nm) Kohlenstoff bedampft. Die Aufnahme der Elementverteilungsbilder erfolgt durch Abrastern der Probe und Aufnahme eines vollen Spektrums in jedem Pixel. Daraus wird in weiterer Folge die chemische Zusammensetzung von Keramik und Belag bestimmt. Die Analysegenauigkeit liegt bei standardfreier EDS-Analyse bei etwa $\pm 10\%$. Die Nachweisempfindlichkeit beträgt etwa 0,1wt%. Die Bildbreite beträgt in Abb. 4.10 $540\mu\text{m}$ und in Abb. 4.14 $560\mu\text{m}$. Für sämtliche Aufnahmen wird eine Beschleunigungsspannung von 10kV gewählt.



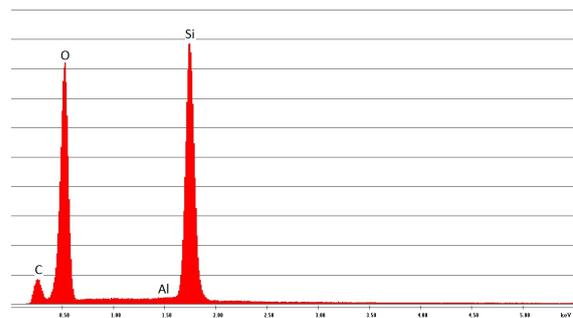
(a) EDS-Spektrum zu Zone 1 Abb. 4.8a



(b) EDS-Spektrum zu Zone 2 Abb. 4.8a



(c) EDS-Spektrum zu Zone 3 Abb. 4.8a

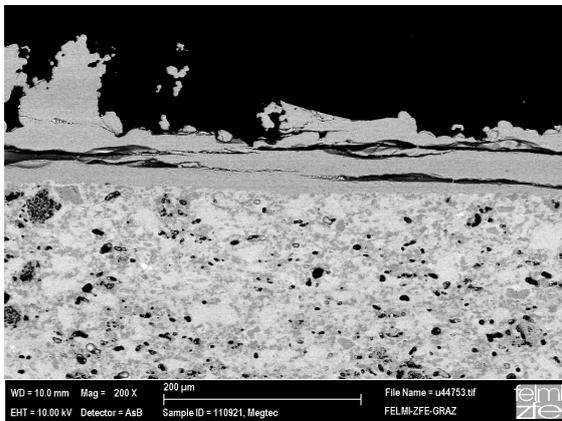


(d) EDS-Spektrum zu Zone 4 Abb. 4.8a

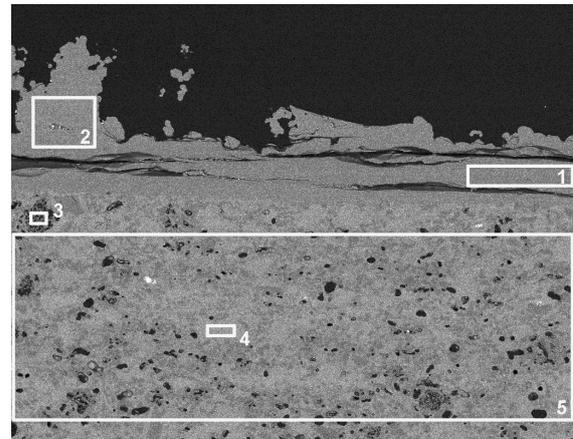
Abbildung 4.9: EDS-Spektren aus den Zonen 1-4 der Probe Megtec

Tabelle 4.4: Quantitative Auswertung zu Zone 5 Abb. 4.10b

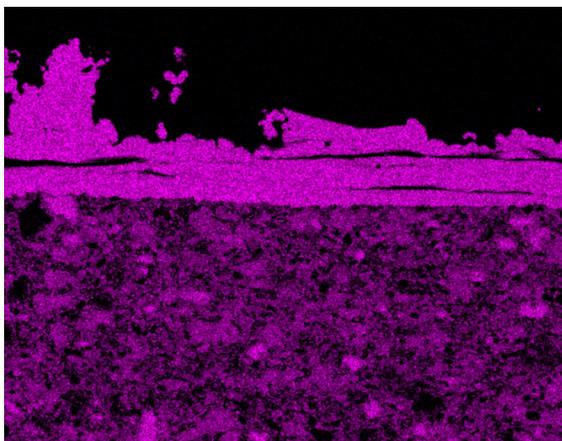
| Element | Wt % | Mol % |
|--------------------------------|--------|--------|
| Na ₂ O | 0,47 | 0,58 |
| MgO | 0,50 | 0,94 |
| Al ₂ O ₃ | 47,20 | 35,41 |
| SiO ₂ | 46,07 | 58,64 |
| K ₂ O | 4,17 | 3,39 |
| CaO | 0,14 | 0,19 |
| TiO ₂ | 0,32 | 0,31 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,13 | 0,54 |
| Total | 100,00 | 100,00 |



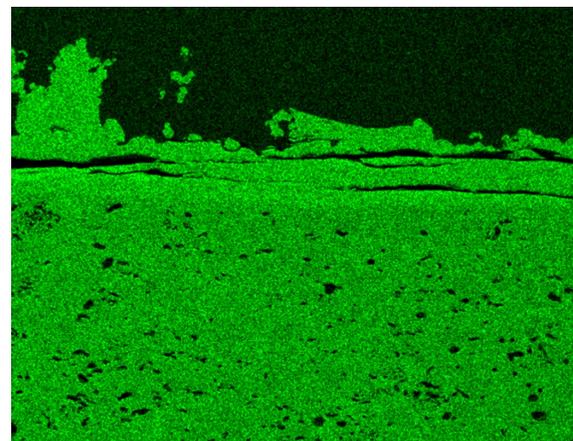
(a) AsB Bild der Schliﬀprobe Megtec



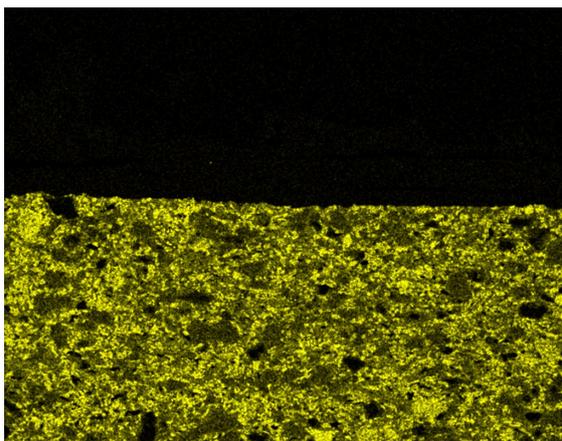
(b) SE Bild der Schliﬀprobe Megtec



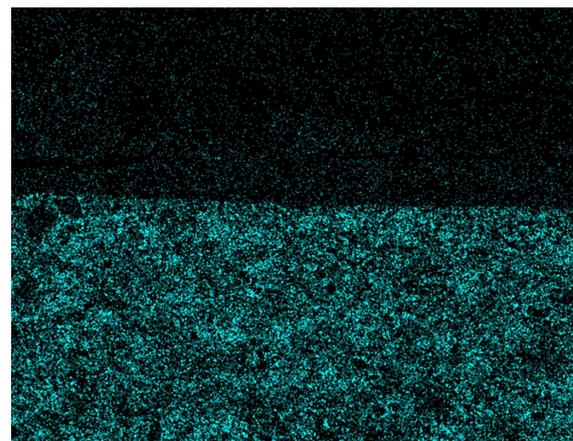
(c) Elementverteilung Si



(d) Elementverteilung O



(e) Elementverteilung Al



(f) Elementverteilung K

Abbildung 4.10: SE- bzw. AsB-Aufnahme der geschliffenen Megtec Probe inkl. Elementverteilungsbilder für Si, O, K, Al. Bildbreite $540\mu\text{m}$.

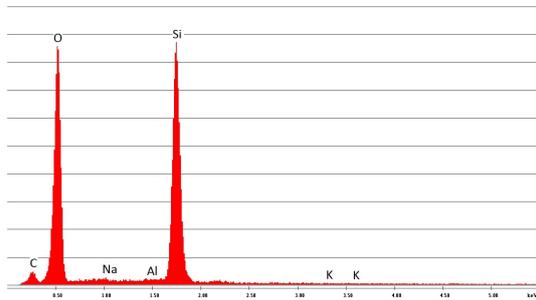


Abbildung 4.11: EDS-Spektrum zu Zone 1
Abb. 4.10b

| Element | Wt % | At % |
|---------|--------|--------|
| O | 54,31 | 67,60 |
| Na | 0,30 | 0,26 |
| Al | 0,25 | 0,19 |
| Si | 44,91 | 31,84 |
| K | 0,22 | 0,11 |
| Total | 100,00 | 100,00 |

Tabelle 4.1: Quantitative Auswertung
zu Zone 1 Abb. 4.10b

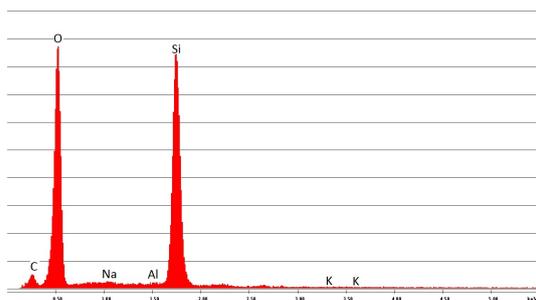


Abbildung 4.12: EDS-Spektrum zu Zone 2
Abb. 4.10b

| Element | Wt % | At % |
|---------|--------|--------|
| O | 54,49 | 67,74 |
| Na | 0,37 | 0,32 |
| Al | 0,29 | 0,21 |
| Si | 44,66 | 31,63 |
| K | 0,20 | 0,10 |
| Total | 100,00 | 100,00 |

Tabelle 4.2: Quantitative Auswertung
zu Zone 2 4.10b

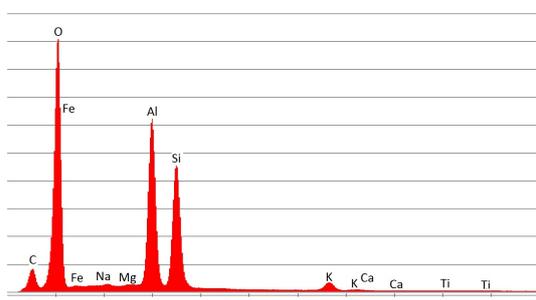


Abbildung 4.13: EDS-Spektrum zu Zone 5
Abb. 4.10b

| Element | Wt % | At % |
|---------|--------|--------|
| O | 48,27 | 62,24 |
| Na | 0,35 | 0,31 |
| Mg | 0,30 | 0,25 |
| Al | 24,99 | 19,11 |
| Si | 21,54 | 15,83 |
| K | 3,47 | 1,83 |
| Ca | 0,10 | 0,05 |
| Ti | 0,19 | 0,08 |
| Fe | 0,79 | 0,29 |
| Total | 100,00 | 100,00 |

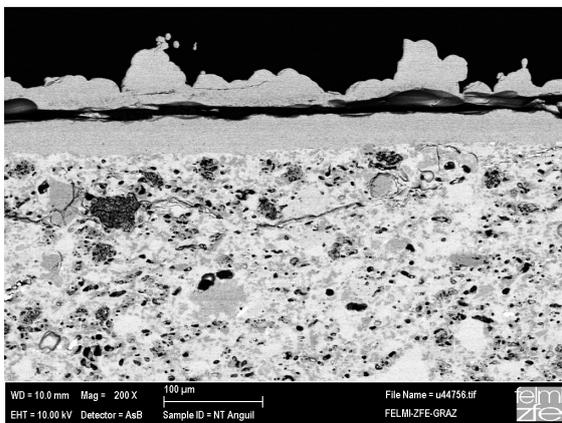
Tabelle 4.3: Quantitative Auswertung
zu Zone 5 Abb. 4.10b

Bei den Quantifizierung in Tab. 4.1, 4.2 und 4.3 wird die Sauerstoffkonzentration über den Sauerstoffpeak im Spektrum berechnet, bei der Quantifizierung in Tab. 4.4 wird der Sauerstoff stöchiometrisch über die Konzentration der übrigen Elemente berechnet.

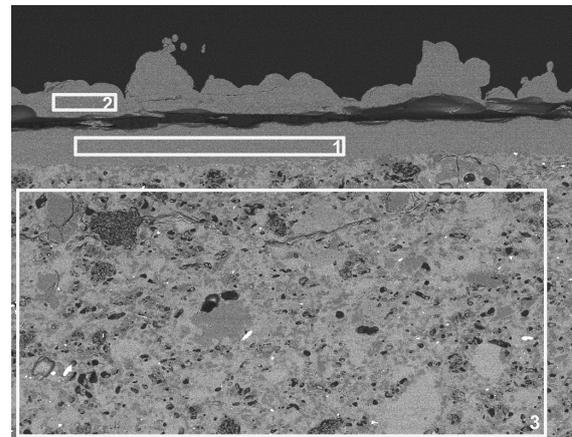
Tabelle 4.8: Quantitative Auswertung zu Zone 3 Abb. 4.14b

| Element | Wt % | Mol % |
|--------------------------------|--------|--------|
| Na ₂ O | 0,38 | 0,46 |
| MgO | 0,55 | 1,03 |
| Al ₂ O ₃ | 45,19 | 33,57 |
| SiO ₂ | 47,96 | 60,46 |
| K ₂ O | 4,05 | 3,26 |
| CaO | 0,18 | 0,24 |
| TiO ₂ | 0,39 | 0,37 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,31 | 0,62 |
| Total | 100,00 | 100,00 |

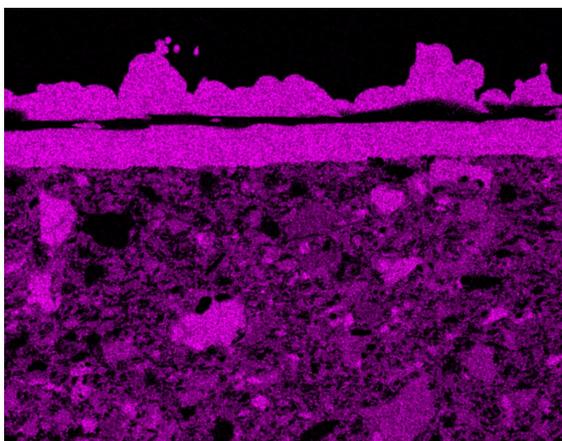
Aus den Elementverteilungsbildern und den EDS-Spektren der verschiedenen Probenbereiche ist eindeutig zu erkennen, dass es sich bei der untersuchten Schicht und bei den darauf befindlichen Ablagerungen um SiO₂ (Siliciumdioxid) handelt. Um dies zu bestätigen wurden die EDS-Spektren der Proben mit dem Spektrum eines SiO₂-Standards verglichen. Die stöchiometrischen Abweichungen bei den Messungen der unpräparierten Proben sind demnach auch Absorptionseffekte zurückzuführen. Die Zusammensetzung der Basiskeramik ist im Rahmen der Messungen gut reproduzierbar. Abweichungen von der tatsächlichen Zusammensetzung bzw. von anderen Analysenergebnissen sind auf Grund der großen Inhomogenität der Probe und des kleinen Analysenvolumens nicht auszuschließen. Des Weiteren sind Präparationsartefakte möglich, die zusätzlichen Einfluss auf die quantitative Analyse haben.



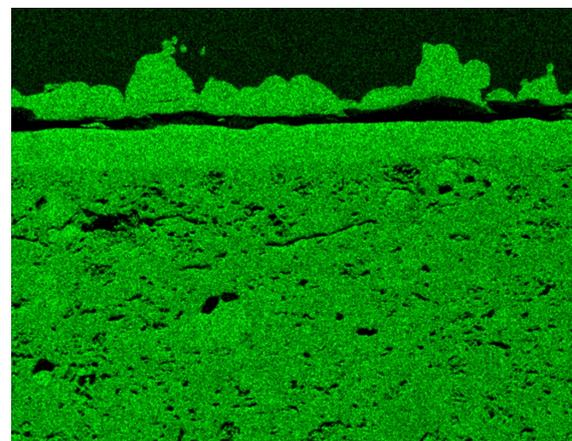
(a) AsB Bild der Schliﬀprobe Anguil



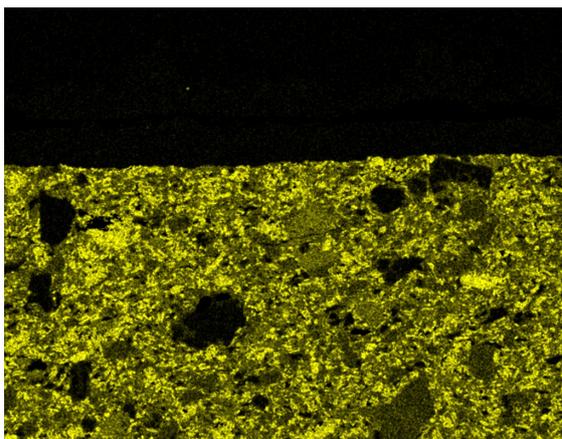
(b) SE Bild der Schliﬀprobe Anguil



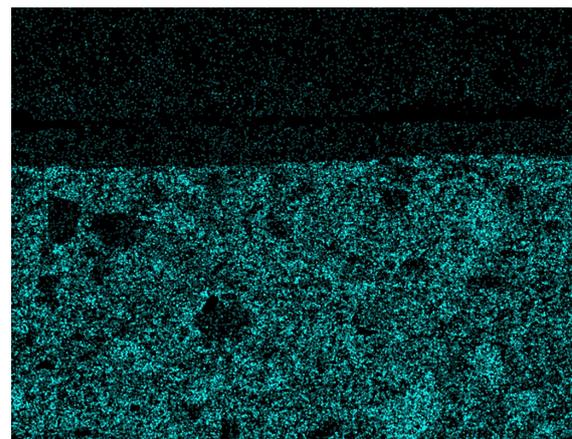
(c) Elementverteilung Si



(d) Elementverteilung O



(e) Elementverteilung Al



(f) Elementverteilung K

Abbildung 4.14: SE- bzw. AsB-Aufnahme der geschliﬀenen Anguil Probe inkl. Elementverteilungsbilder fur Si, O, K, Al. Bildbreite 560µm.

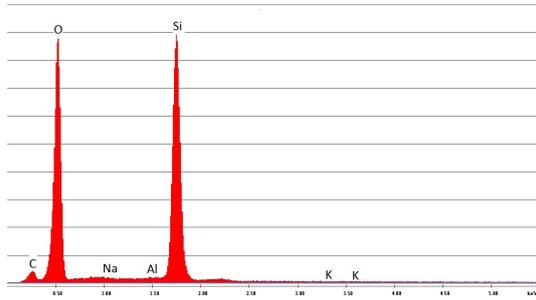


Abbildung 4.15: EDS-Spektrum zu Zone 1
Abb. 4.14b

| Element | Wt % | At % |
|---------|--------|--------|
| O | 53,69 | 67,06 |
| Na | 0,10 | 0,09 |
| Al | 0,28 | 0,20 |
| Si | 45,79 | 32,58 |
| K | 0,14 | 0,07 |
| Total | 100,00 | 100,00 |

Tabelle 4.5: Quantitative Auswertung
zu Zone 1 4.14b

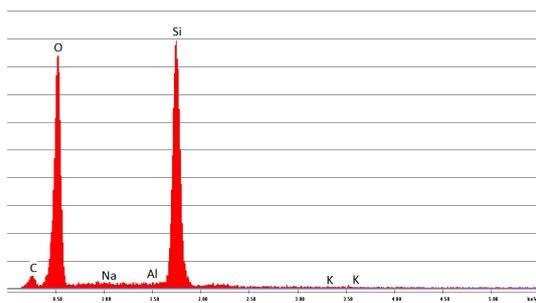


Abbildung 4.16: EDS-Spektrum zu Zone 2
Abb. 4.14b

| Element | Wt % | At % |
|---------|--------|--------|
| O | 53,19 | 66,65 |
| Na | 0,00 | 0,00 |
| Al | 0,00 | 0,00 |
| Si | 46,45 | 33,16 |
| K | 0,37 | 0,19 |
| Total | 100,00 | 100,00 |

Tabelle 4.6: Quantitative Auswertung
zu Zone 2 4.14b

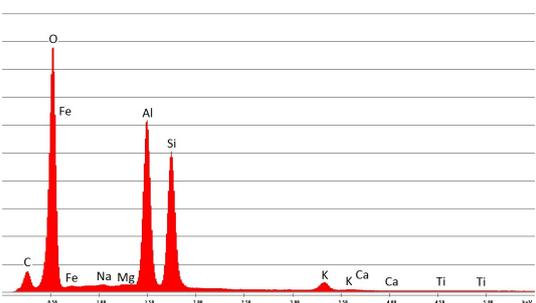


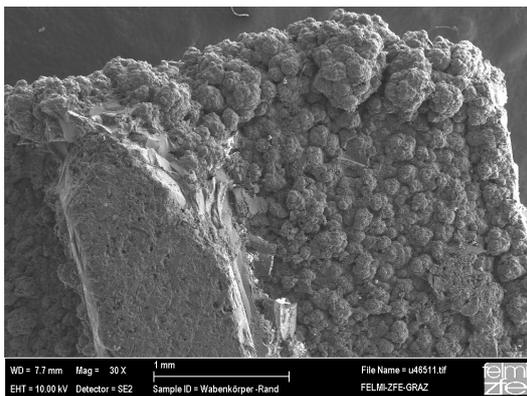
Abbildung 4.17: EDS-Spektrum zu Zone 3
Abb. 4.14b

| Element | Wt % | At % |
|---------|--------|--------|
| O | 46,85 | 62,24 |
| Na | 0,29 | 0,31 |
| Mg | 0,34 | 0,25 |
| Al | 24,59 | 19,11 |
| Si | 23,15 | 15,83 |
| K | 3,47 | 1,83 |
| Ca | 0,13 | 0,05 |
| Ti | 0,24 | 0,08 |
| Fe | 0,94 | 0,29 |
| Total | 100,00 | 100,00 |

Tabelle 4.7: Quantitative Auswertung
zu Zone 3 Abb. 4.14b

4.3.3 MK20 Keramik

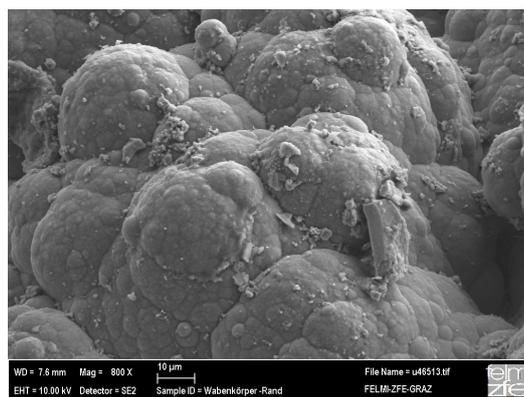
Bei der vorgelegten MK20 Probe, sind die Aufwachsungen auf der Stirnfläche des Keramik-Monolithen stärker ausgeprägt wie bei den zuvor untersuchten NT-Proben. Lichtmikroskopisch konnte eine Schichtdicke der SiO_2 -Ablagerung von etwa 0,5mm festgestellt werden. Nähere Strukturanalysen sind auf Grund der begrenzten Schärfentiefe im Auflichtmikroskop nicht möglich. Für eine detaillierte Analyse der Oberflächenstruktur wurden die MK20 Proben daher ebenfalls im REM untersucht. Der in Abb. 4.18 analysierte Probenbereich entspricht jenem aus den lichtmikroskopischen Aufnahmen in Abb. 4.5. Sehr gut zu erkennen sind die „wolkenartigen“ Aufwachsungen stirnseitig (oberes Probenende) und an den Seitenwänden der Strömungskanäle, ähnlich der NT-Keramik. Abb. 4.18b und der vergrößerte Bereich in Abb. 4.18c zeigen Detailaufnahmen der Aufwachsungen an der Stirnfläche der Keramik. Im Vergleich zu den Anwachsungen auf den Seitenwänden sind die Agglomerate an den Stirnflächen etwas größer. Weiters sind kleine Aufwachsungen auf den bestehenden Agglomeraten zu erkennen.



(a) REM Aufnahme (SE-Bild) der Stirnfläche



(b) Vergrößerte Stirnfläche mit markiertem Bildausschnitt für eine Detailaufnahme



(c) Detailaufnahme der Aufwachsungen (stirnseitig)

Abbildung 4.18: REM Aufnahmen der MK20 Probe

4.3.4 Veränderung der SiO₂-Schicht durch Thermoanalysen

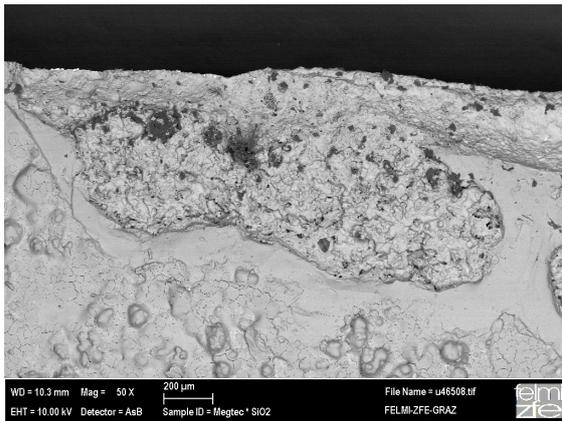
Sichtbare Veränderungen an der Probenoberfläche sind nach den Dilatometer bzw. DSC-Messungen an der Megtec-Probe festzustellen. Die körnigen Ablagerungen auf den Proben zerfließen oberhalb von 1200°C zu einer einheitlichen, weißen Glasurschicht. Weiters ist an manchen Probenstellen eine Blasenbildung festzustellen, Indiz für ein Ausgasen aus der Grundkeramik bei höheren Temperaturen. Hinzu kommen Abplatzungen der SiO₂-Schicht an mehreren Stellen (Abb. 4.19). Von den in Abb. 4.19a erkennbaren Probenstellen auf der MK20 Keramik wurden zusätzlich Aufnahmen und EDS-Analysen am REM durchgeführt, um festzustellen, ob sich beim Erhitzen der Proben der gesamte Belag ablöst (Abb. 4.19), oder ein Teil davon auf der Grundkeramik haften bleibt. Bei der Betrachtung der EDS-Spektren (Abb. 4.19e und 4.19f) ist zu erkennen, dass sich durch das Abplatzen die gesamte Glasurschicht von der Basiskeramik ablöst. Das EDS-Spektrum der abgeplatzten Stelle entspricht qualitativ dem der NT Basiskeramik, die Glasurschicht besteht aus reinem SiO₂. Bei der Blasenbildung löst sich die SiO₂-Glasur vollständig von der Basiskeramik ab.



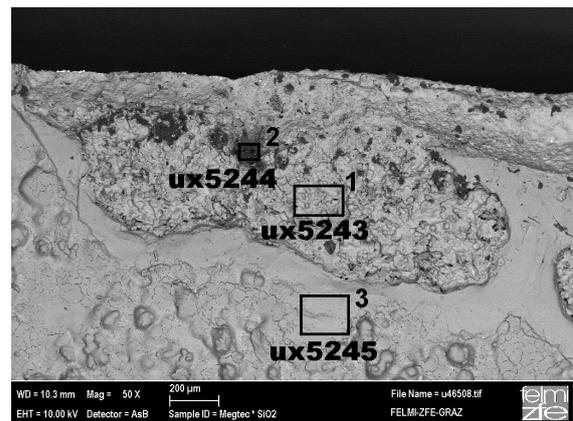
(a) Blasenbildung an der Probenoberfläche bei Temperaturen über 1200°C



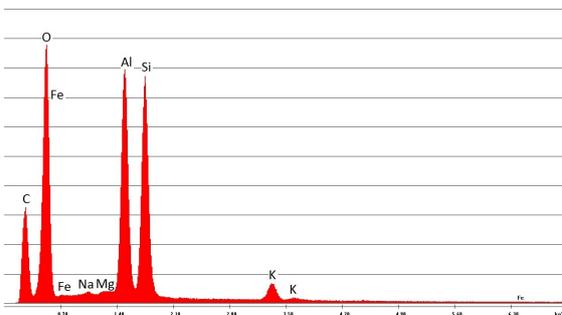
(b) Abplatzungen der gebildeten SiO₂-Glasurschicht



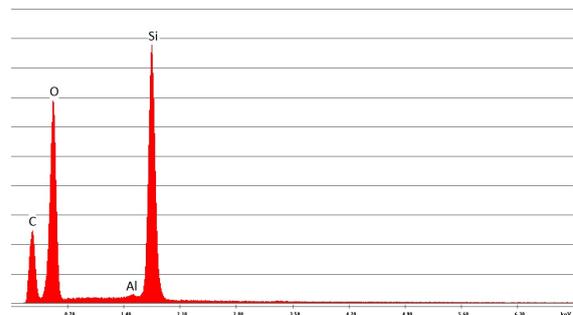
(c) Geblähte bzw. abgeplatzte SiO₂-Schicht nach der DSC-Messung



(d) Abgeplatzte Glasurschicht



(e) EDS-Spektrum zu Zone 1 in Abb. 4.19d



(f) EDS-Spektrum zu Zone 3 in Abb. 4.19d

Abbildung 4.19: Proben nach der DSC- bzw. Dilatometermessung über 1200°C

4.4 Röntgendiffraktometrie

Zur Untersuchung des Belags auf dessen Kristallinität wird aus vorhandenen Probenbruchstücken SiO_2 -Pulver abgeseibt ($180\mu\text{m}$ Sieb) und mittels Pulverdiffraktometrie ein Röntgenspektrum der Probe aufgenommen, siehe Abb. 4.20. Der breite, verschmierte Peak ist auf amorphes bzw. mikrokristallines SiO_2 zurückzuführen, kristalline Phasen (Quarz) können, wie bei den DSC- und Dilatometermessungen, nicht identifiziert werden. Das dem amorphen SiO_2 -Spektrum überlagerte, charakteristische Spektrum ist Al_2O_3 zuzuordnen und resultiert aus Rückständen der Basiskeramik im abgeseibtem SiO_2 -Pulver.

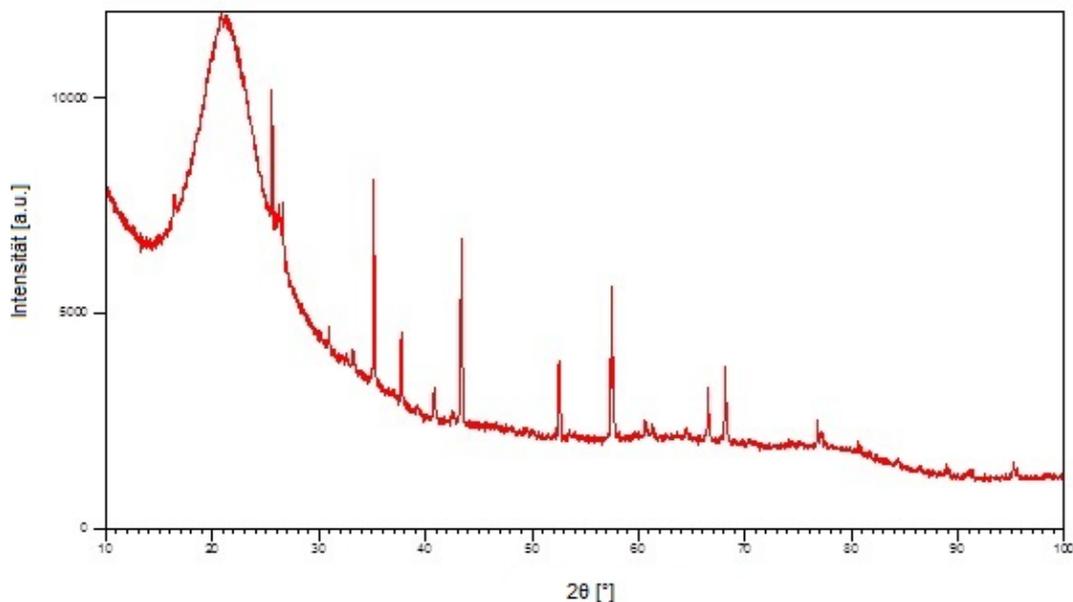


Abbildung 4.20: Pulverdiffraktogramm des abgeseibten SiO_2 -Abriebs, Probe Megtec

4.5 Schlussfolgerung

Auf den Seiten- und Stirnflächen der untersuchten NT und MK20 Keramiken ist eine bis zu $80\mu\text{m}$ dicke, amorphe SiO_2 -Schicht festzustellen, vgl. licht- und elektronenmikroskopische Aufnahmen Abschnitt 4.2 und 4.3. Von der Oberfläche dieser Schicht ausgehend, sind weitere „wolkenförmige“ Aufwachsungen festzustellen. Ein Anwachsen auf Grund von Partikelanhaftungen ist auf Grund der beobachteten Morphologie an beiden Proben unwahrscheinlich. Vor allem die Dichte der beobachtbaren Strukturen spricht gegen einen Partikelmechanismus. Vielmehr zeigen REM-Analysen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem in der Literatur dokumentierten Wachstumsverhalten beim Abscheiden von ZnO- und SiC-Schichten.

Abbildung 4.21 und 4.22 zeigen die Abscheidung von ZnO und SiC bei unterschiedlichen Substrattemperaturen [23] [31]. Bei der Abscheidung von ZnO aus der Gasphase auf polierten SiO₂-Substraten ist bei niederen Temperaturen 4.21a ebenfalls ein „wolkenförmiges“ Aufwachen zu beobachten. Bei höheren Temperaturen verdichten sich durch die Aktivierung von Transport- und Diffusionsprozessen die Agglomerate und es entsteht eine kompakte Dünnschicht (4.21b. Bei hohen Temperaturen (889°C) sind auf Grund der aufgebrachtten Aktivierungsenergie gerichtete, säulenförmige Aufwachsungen zu beobachten. Bei der SiC Abscheidung mittels CVD sind ebenfalls agglomeratförmige Strukturen auf der Substratoberfläche festzustellen. Mit steigender Temperatur verdichten sich diese und es entsteht eine dichte SiC-Schicht. Speziell für SiC wird bei hohen Temperaturen (ab 1200°C) von der Abscheidung von feinen Partikeln (Agglomeraten) auf bestehende Aufwachsungen berichtet. Die Oberfläche zeigt keine glatte, sondern eine „wolkenförmige“ Topographie Abb. 4.21c. Abbildung 4.23 zeigt zu Vergleichszwecken die SE-Aufnahmen der NT Keramiken Anguil und Megtec.

Bei der Abscheidung von SiO₂ auf Wärmespeichermonolithen ist davon auszugehen, dass sich auf Grund der variierenden Parameter (Temperatur, Druck, Si-Konzentration im Gas) ebenfalls inhomogene Schichten in Form von Agglomeraten abscheiden. Das zyklische Aufheizen im Betrieb führt zu einer Verdichtung der abgeschiedenen Agglomerate und zum Ausbilden einer kompakten SiO₂-Schicht im Laufe der Zeit. Die „wolkenförmigen“ Aufwachsungen führen gleichzeitig zur Ausbildung einer deutlichen Oberflächentopographie an der zu Beginn glatten Keramik. In Folge kommt es zu lokalen Verwirbelungen in der Strömung und zu einer Verringerung der Grenzschicht um bereits vorhandene Aufwachsungen (vgl. Abschnitt 3.5.1). Der dadurch begünstigte Transport durch die Grenzschicht führt dazu, dass sich weiteres SiO₂ bevorzugt an bereits vorhanden Aufwachsungen abscheidet. Im Laufe der Zeit kommt es zu einem Übergang von einer kompakten SiO₂-Schicht hin zu „wolkenförmigen“ Aufwachsungen aus agglomerierten Partikeln.

Auf Grund ähnlicher Wärmeleitfähigkeit von Basiskeramik (1 - 3 W/mK [32]) und amorpher SiO₂-Schicht (0,8 - 1,3 W/mK [33]), hat die entstehende Schicht keinen Einfluss auf den Temperaturgradienten an der Probenoberfläche. Dies führt wie in Abschnitt 3.5.1 beschrieben dazu, dass die Abscheidung an den mittigen, heißen Stellen begünstigt ist und in diesem Bereich die Abscheiderate größer ist als in Eckbereichen.

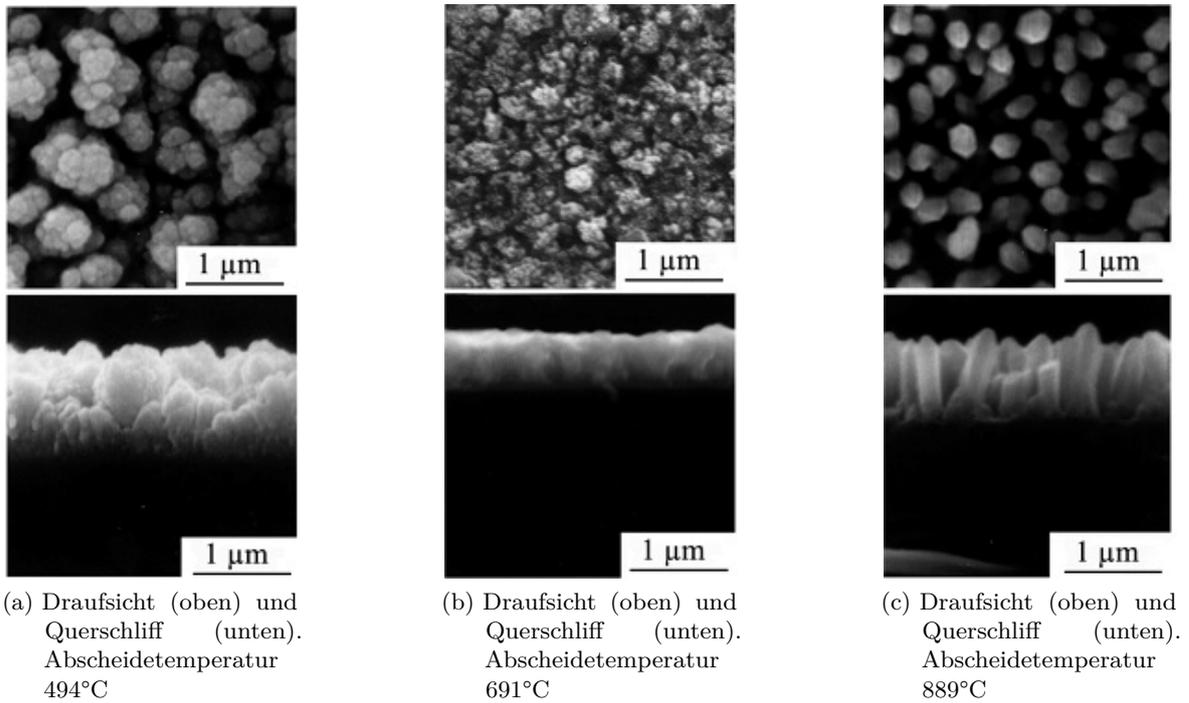


Abbildung 4.21: Morphologie von ZnO Dünnschichten bei unterschiedlichen Substrattemperaturen [31]

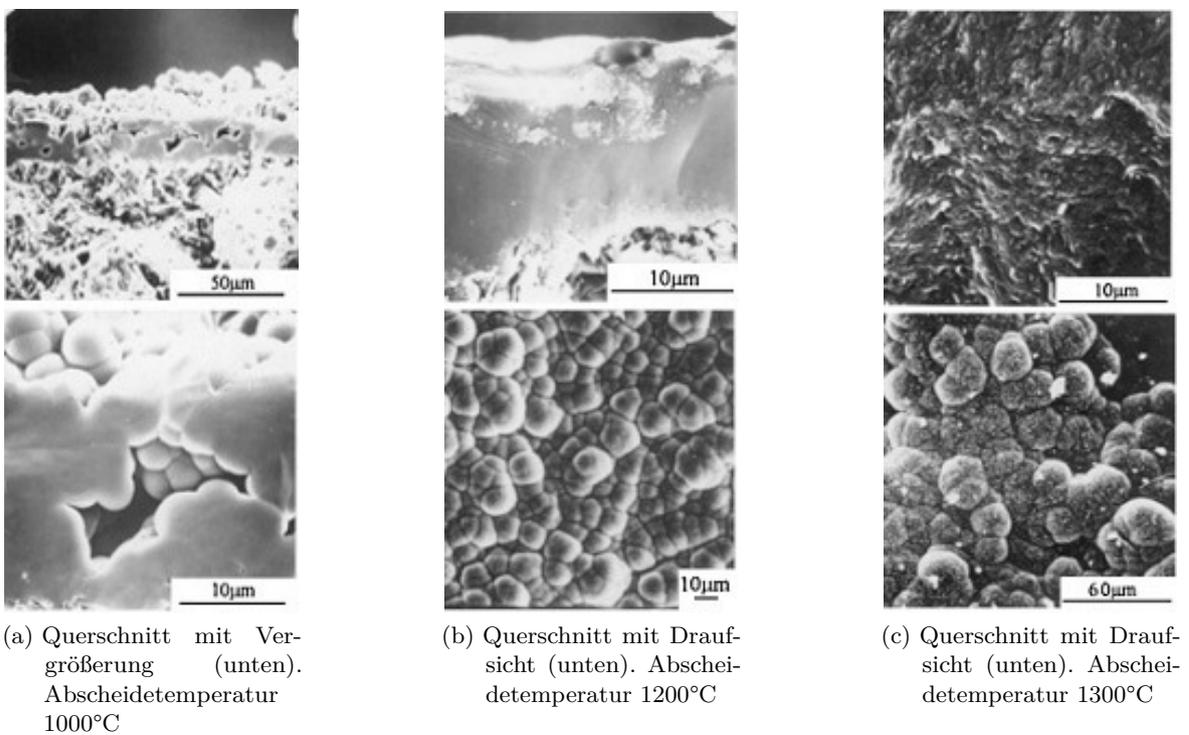
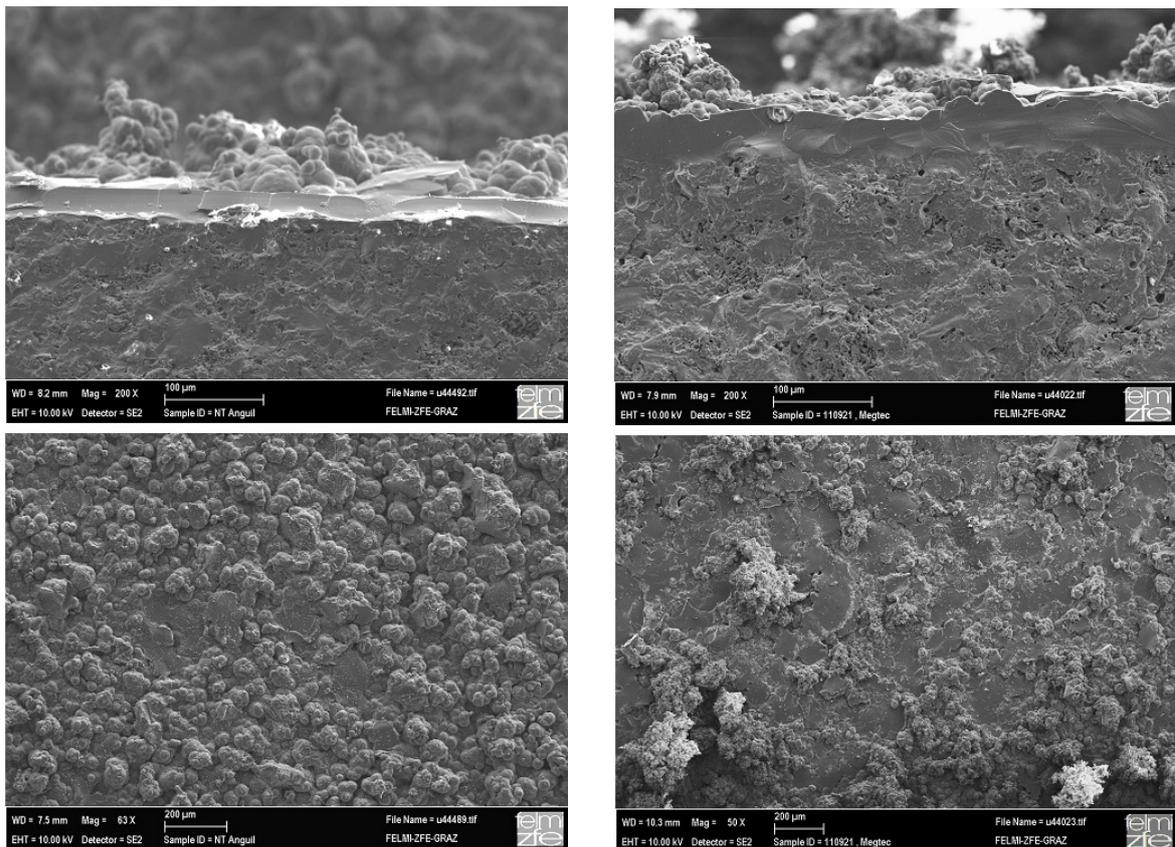


Abbildung 4.22: Morphologie von SiC Dünnschichten bei unterschiedlichen Substrattemperaturen [23]

Beruhend auf den gewonnen Erkenntnissen wird im nachfolgenden Kapitel das Aufbringen einer Bornitridschicht auf produktionsfrische Keramikproben getestet. Dies scheint zum einen deshalb sinnvoll, da Bornitrid auf Grund seiner im Vergleich zu Keramik sehr guten Wärmeleitfähigkeit den Temperaturgradienten auf der Keramikoberfläche ausgleicht und somit Abscheidungen an heißen Probenstellen möglicherweise verlangsamt. Zum anderen wird hexagonales Bornitrid auf Grund seiner guten Trenneigenschaften häufig als Hochtemperatur-Schmiermittel eingesetzt und wirkt somit dem Anlagern und Anhaften von eventuell im Gasstrom auftretenden Partikeln entgegen.



(a) Bruchfläche und Oberfläche (unten) NT Keramik Anguil

(b) Bruchfläche und Oberfläche (unten) NT Keramik Megtec

Abbildung 4.23: SiO₂-Aufwachsungen an Wärmespeicherkeramiken

5 Bornitrid

5.1 Eigenschaften von Bornitrid

Bedingt durch seine vielfältigen Einsatzmöglichkeiten hat Bornitrid (BN) in industrieller Anwendung stetig an Bedeutung gewonnen. Obwohl bereits erstmals im 19. Jahrhundert synthetisiert, begann die industrielle Herstellung erst in den 1940er Jahren und die großtechnische Herstellung erst in den darauffolgenden Jahrzehnten. Der Einsatz von BN erstreckt sich über viele Anwendungsbereiche wie zum Beispiel als dichtgesinterte keramische Formkörper mit hoher Härte (kubisches BN), oder BN-Pulver in Form von BN-haltigen Suspensionen als Hochtemperatur-Schmiermittel in der Gießereiindustrie (hexagonales BN).

Weiters kommt BN in jüngster Vergangenheit wegen hervorragender Haftungs-, Deck- und Gleiteigenschaften vermehrt in der Kosmetikindustrie zum Einsatz. Voraussetzung dafür ist hochreines BN-Pulver. In Polymeren wird BN-Pulver als Prozesshilfsmittel zum Erreichen höherer Scherraten und zur Verringerung von Schmelzebruch eingesetzt. Zusätzlich zu verbesserten Verarbeitungseigenschaften kann BN als funktionelles Additiv intrinsisch schlechte Eigenschaften von Kunststoffen wie z.B. Wärmeleitfähigkeit verbessern [34]. BN bleibt Literaturnagaben unter Umgebungsbedingungen bis ca. 1000-1100°C beständig, unter Vakuum bzw. inerte Atmosphäre bis 1400°C bzw. 2800°C [35]. Bei einer vergleichbaren Härte mit Graphit (Tab. 5.1) ist h-BN wesentlich temperaturbeständiger, chemisch inert und wird von vielen Schmelzen (metallisch und nichtmetallischen) nicht benetzt.

5.1.1 Kristallstruktur und Modifikationen

Die häufigste Form von kristallinen Bornitrid ist die hexagonale α -Modifikation. Dabei handelt es sich um eine schichtartige Struktur ähnlich jener des Graphits, mit starken Bindungen innerhalb einzelner Atomlagen und schwachen Bindungen zwischen den einzelnen Atomlagen. Aus den schwachen Bindungen zwischen den einzelnen Schichten resultiert die Eigenschaft als Schmiermittel. Im Unterschied zum Graphit sind die Atomlagen beim h-BN jedoch nicht gegeneinander verschoben, die Atome sind direkt übereinander gestapelt, wobei jeweils ein Boratom der einen Schicht benachbart von einem Stickstoffatom der anderen Schicht ist. Die Gitterkonstanten von h-BN sind $a = 0,250\text{nm}$ und $c = 0,666\text{nm}$ [36].

Die Herstellung von kubischem β -BN (Zinkblende-Struktur) erfolgt, wie in Abschnitt 5.1.2 genauer beschrieben, bei hoher Temperatur (1400-1800°C) und hohem Druck (4-6GPa), meist unter Zugabe von Zusätzen wie Alkalien bzw. Erdalkalien als Sinteradditive [37] [38]. Die

Gitterkonstante a von kubischem Bornitrid ist $0,361\text{nm}$ [39]. Als dritte Modifikation tritt bei der Herstellung von kubischem Bornitrid bei niedrigen Drücken und niedrigen Temperaturen metastabiles γ -BN (Wurtzit-Struktur) auf. Über $5,5\text{ GPa}$ und 1300°C wandelt sich γ -BN vollständig zu β -Bornitrid um [40].

Tabelle 5.1: Chemisch-physikalische Eigenschaften von h-BN und c-BN [41] [42] [34]

| | hexagonales BN | kubisches BN |
|------------------------------------------------------|----------------|--------------|
| Dichte [g/cm^3] | 3,45 | 2,00-2,28 |
| Gitterkonstante a [300K] | 2,50-2,90 | 3,61 |
| Gitterkonstante c [300K] | 6,66 | |
| Härte [Mohs] | 1,5 | 9,5 |
| Thermische Ausdehnung [10^{-6} K^{-1}] | | |
| parallel c-Richtung | 3,6-4,1 | |
| normal c-Richtung | 3,7 | |
| α | | 1,15 |
| Wärmeleitfähigkeit [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$] | | 740 |
| parallel zur Pressrichtung | 60 | |
| normal zur Pressrichtung | 120 | |

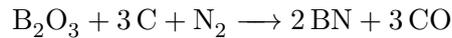
5.1.2 Herstellung von Bornitrid

Die im industriellen Maßstab am häufigsten eingesetzte Methode zur Herstellung von hexagonalem Bornitrid ist die Umsetzung von Boroxid oder Borsäure mit Ammoniak in einer Calciumphosphat Matrix nach folgender Reaktionsgleichung:



Die Matrix verhindert dabei das Bilden einer homogenen Glasschmelze aus Borsäure, die sich auf Grund der geringen Oberfläche und der nachfolgenden Reaktionen von Ammoniak (NH_3) mit der Borsäure bei $800 - 1200^\circ\text{C}$ nachteilig auswirken würde [35]. Im Anschluss an die Reaktion wird die Matrix in Salzsäure (HCL) gelöst und evtl. vorhandenes unreaktiertes Boroxid mit heißem Alkohol ausgewaschen. Dadurch erhält man ein Rohprodukt mit 80- bis 90%iger Reinheit [43]. In einer zweiten Reaktion mit Stickstoff oder Ammoniak kann die Reinheit des h-BN Pulver auf bis zu 97% verbessert werden. Die Teilchengröße beträgt in etwa $5\mu\text{m}$, bei einer Dicke von $0,1-0,5\mu\text{m}$ [35].

Eine weitere Möglichkeit liegt in der carbothermischen Synthese von Bornitrid. Dabei wird Boroxid oder Borsäure mit Kohlenstoff und Stickstoff bei Temperaturen von $1000^\circ\text{C}-1500^\circ\text{C}$ umgesetzt:



Im ersten Schritt wird das Boroxid durch vorhandenen Kohlenstoff reduziert, bei nochmaligem Erwärmen auf 1200°C-1500°C reagiert der Stickstoff mit dem reduzierten Bor zu Bornitrid. Die Reaktionszeit beträgt 60-600 min. Um die Ausbeute verbessern zu können werden Katalysatoren wie CaCO_3 oder MnO_2 hinzugegeben. Zu hohe Kohlenstoffgehalte sollten verhindert werden, da dies die Bildung von Borcarbiden begünstigt. Die jährliche, weltweite Produktion an BN-Pulver betrug im Jahr 2002 etwa 400t [35].

Bei der Herstellung von festen Formkörpern aus hexagonalem BN kommen axiale oder isostatische Heißpressverfahren zum Einsatz. Speziell bei axial gepressten Bauteilen sind die Auswirkungen auf physikalischen Eigenschaften erheblich. Axial gepresste Formteile weisen eine hohe Anisotropie in Bezug auf die Elektrische- und Wärmeleitfähigkeit auf. Ebenso variiert die Festigkeit, der E-Modul und die thermische Ausdehnung in Abhängigkeit von der Pressrichtung (Tab. 5.1). Wie in Abb. 5.1.1 erwähnt existiert neben der hexagonalen Struktur auch noch eine kubische Modifikation des Bornitrids. Die Herstellung von kubischen Bornitrid im industriellen Maßstab ist ohne Zusatz von Alkali- und Erdalkalimetallen, sowie deren Nitriden nicht machbar. Diese bilden zusammen mit dem h-BN niedrigschmelzende Eutektika, woraus bei stabilen Bedingungen kubische BN-Kristalle erstarren. Für die Herstellung von kubischem Bornitrid ohne der Verwendung von Zusätze sind Temperaturen und Drücke über 1700°C bzw. 18GPa notwendig [35].

5.2 Bornitrid Beschichtung auf Keramiken

Auf Grund der geringen Benetzbarkeit durch Schmelzen, den inerten Eigenschaften und der guten thermischen Leitfähigkeit von h-BN wirkt eine BN-Beschichtung auf Keramikmonolithen möglicherweise dem Anlagern und Aufwachsen von SiO_2 an Keramiken entgegen. Die als easy-to-clean bezeichneten Eigenschaften von Bornitridschichten wurden als Grundlagen von Patenten bereits dokumentiert [44]. Abgesehen von den guten Trenneigenschaften von BN und der daraus resultierenden Antihaft-Eigenschaft gegenüber Partikelanhaftungen bewirkt die aufgebrauchte BN-Schicht auf Grund der guten Wärmeleitfähigkeit eine homogenere Temperaturverteilung an der Keramikoberfläche. Damit kann der Ausbildung eines Temperaturgradienten als Folge des vorhandenen Profils des Wärmeübergangs (siehe Abschnitt 3.5.1 entgegengewirkt werden. Durch das Verhindern von Temperaturmaxima an der Oberfläche wird möglicherweise die Gasphasenreaktion an der Oberfläche verlangsamt und die Abscheidung von SiO_2 an der Keramik reduziert.

Im Bezug auf die thermische Ausdehnung von h-BN und Basiskeramik, zeigen beide Materialien sehr ähnliche Werte, eine Grundvoraussetzung für das Anhaften der BN-Schicht unter Temperaturwechselbeanspruchung. In ersten Versuchen werden drei unterschiedliche Bornitrid Suspensionen (Tab. 5.2) auf die Basiskeramiken aufgebracht und in Hinblick auf thermische Stabilität, Reaktivität mit der Keramik und der Atmosphäre getestet. Weiters wird das Anhaften bzw. Abplatzen der BN-Beschichtung beim Erhitzen der Proben genauer

untersucht werden. Die BN-Suspensionen werden dazu mittels Tauchen bzw. Sprühen auf die Keramikproben aufgebracht. Als Basiskeramiken werden die bereitgestellten Keramiken NT, MK20 und LA10 verwendet. Die Zusammensetzungen der verwendeten Suspensionen sind in Tab. 5.2 zusammengefasst.

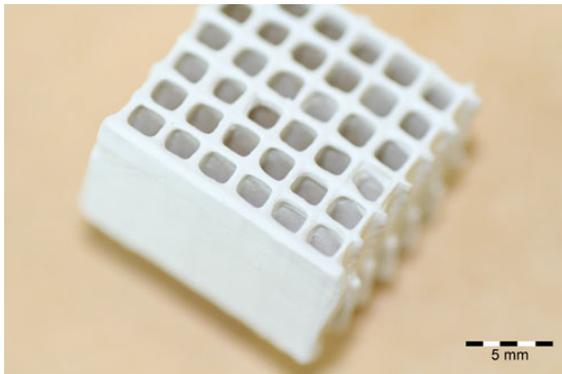
Tabelle 5.2: Zusammensetzung verschiedener Bornitrid Standardsuspensionen

| | ALU-Stop LC25 | Henze HEBOCoat 433 W | ESK EKamold EP | BN ALDRICH |
|-----------------|--------------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| Zubereitung | Suspension | Suspension | Spray | Pulver |
| Basis | Wasser | Wasser | Ethanol | - |
| Bornitridanteil | 25% | 13% | <15% | 98% |
| Binderphase | Al ₂ O ₃ | Oxid | anorg. Binder | - |
| Dichte | 1,2 g/cm ³ | 1,2 g/cm ³ | <1,0 g/cm ³ | 2,3 g/cm ³ |

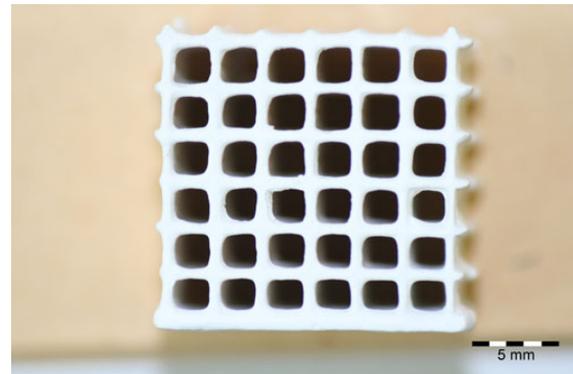
In der ersten Versuchsreihe wird die LC25 Suspension an allen drei Basiskeramiken getestet. Dazu wird die Suspension beim erstmaligen Versuch mittels Tauchen, bei allen weiteren Versuchen mittels Sprühen, bei Raumtemperatur auf die sauberen Keramikstücke aufgebracht. Um ein sprühfähiges Gemisch zu erhalten kann die Viskosität der Suspensionen durch die Zugabe von Wasser gesenkt werden. Das Aufbringen erfolgt in mehreren dünnen Schichten, wobei bei den wässrigen Suspensionen nach jedem Auftragen eine Trocknung der Proben im Ofen unter Luftatmosphäre erfolgt. Dabei wird die Temperatur mit einer Rate von ca. 10K/min auf 300°C erhöht, 30 min gehalten und mit ca. 7 K/min auf ca. 100°C abgekühlt und anschließend dem Ofen entnommen.

Nach der Entnahme der Proben aus dem Ofen werden diese an der Umgebungsluft auf Raumtemperatur abgekühlt. Einmalig zu dick aufgebrachte Schichten, meist auf Grund zu geringer Verdünnung der Suspensionen, führen zu verstärkter Rissbildung beim Ausheizen der BN-Schicht bzw. beim späteren Erhitzen auf hohe Temperaturen. Durch mehrere dünn aufgebrachte Schichten, kann eine Rissbildung nahezu vollständig verhindert werden. Abb. 5.1 zeigt eine mit LC25 beschichtete LA10 Basiskeramik. Das Aufbringen der drei Einzel-Schichten erfolgte mittels Sprühen und das Ausheizen unter den zuvor beschriebenen Parametern.

Die Beschichtung von kleinen Geometrien (z.B. Strömungskanäle 2,4×2,4mm) mit wässrigen Suspensionen stellt sich als schwierig dar. Auf Grund der großen Oberflächenspannung von H₂O ist die Benetzung der Keramik mit wässrigen Suspensionen nicht optimal, zusätzlich kommt die sogenannte „Kantenflucht“ wegen der höheren Oberflächenspannung in Kantenbereichen zum Tragen. Dies führt an manchen Proben zu dünneren Schichten in Kantenbereichen und größeren Schichtdicken in benachbarten ebenen Bereichen. Ein gleichmäßiges Beschichten mittels Tauchen ist nicht möglich. Bessere Ergebnisse sind hier mit organischen Flüssigphasen zu erzielen, da diese wegen ihrer geringeren Oberflächenspannung besser benetzen und sich somit gleichmäßiger über Ecken und Kanten aufbringen lassen. Versuche mittels ESK-Ekamold Spray zeigen, dass die Schichtbildung auf Grund der bessern Zerstäubung und der organischen Flüssigphase wesentlich gleichmäßiger erfolgt als bei den wässrigen Suspensionen. Bei den mittels Spray aufgebrachten Schichten wird wegen der organischen Flüssigphase, die bereits größtenteils bei Raumtemperatur verdampft, der Trocknungsschritt im Ofen ausgelassen. Die



(a) Gesamtansicht der mit LC25 beschichteten MK20 Keramik



(b) Stirnfläche der LC25 beschichteten MK20 Keramik



(c) Seitenfläche der LC25 beschichteten MK20 Keramik

Abbildung 5.1: Dreimalig mittels Sprühen beschichtete MK20 Keramik

einzelnen Schichten werden aufeinanderfolgend nach einer Trocknungszeit von 30 min bei Raumtemperatur aufgebracht.

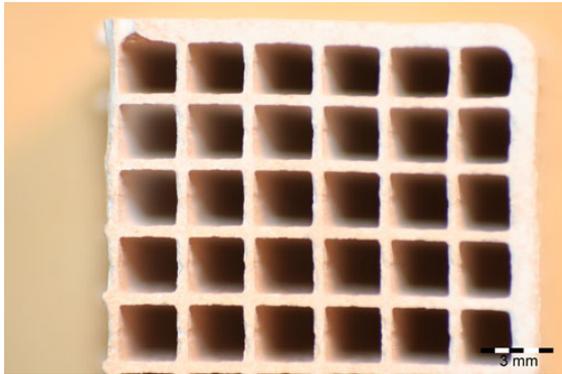
Beim Versuch die Verfestigung der BN-Schicht bei den mittels ESK Ekamold-Spray beschichteten Proben durch Erwärmen auf 300-350°C im geschlossenen Tiegel herbeizuführen, bildet sich ein grau-schwarzer Niederschlag auf den Proben. Dieser resultiert aus einer Verkokung der organische Bestandteile im aufgetragenen Spray. Beim Erwärmen im Tiegel auf 300°C kommt es zu einer unvollständigen Umsetzung der Kohlenwasserstoffe mit dem Umgebungssauerstoff. Als Produkt der Oxidation mit Sauerstoffunterschuss setzt sich ein „rußartiger“ Film an den Proben ab. Ein Erhitzen der Proben auf über 800°C führt zu einer vollständigen Oxidation des Kohlenstoffs und die BN-Schicht nimmt wieder ihre ursprüngliche weiße Farbe an. Unterschiede in der thermischen und mechanischen Beständigkeit der eingebrannten BN-Schichten zu den bei Raumtemperatur getrockneten Schichten sind nicht festzustellen.

5.2.1 Beständigkeit von Bornitrid bei hohen Temperaturen

Beim ersten Aufheizversuch wird die Temperatur von Raumtemperatur auf 900°C mit einer durchschnittlichen Heizrate von ca. 8K/min erhöht und anschließend für 30 min gehalten. Beim Abkühlen ist die exponentielle Temperaturcharakteristik des Ofens zu beachten. Speziell nach dem Erwärmen auf hohe Temperaturen sinkt die Abkühlrate deutlich mit fortschreitender Abkühldauer. Selbiges gilt für die Heizrate, die mit steigender Temperatur abflacht. Einmalig mittels Tauchen beschichtete produktionsfrische Probenplättchen aller drei Keramiken (NT, LA10 und MK20) werden für die LC25 Suspension getestet. Vor dem Aufheizen erfolgt ein Trocknen der BN-Schicht wie zuvor in Abschnitt 5.2 beschrieben. Nach der Temperaturbehandlung bei 900°C für 30min zeigen alle Proben eine dünne aber durchgehende, gut haftende, rissfreie BN-Oberfläche. Die Beschaffenheit der Oberfläche ist leicht „kreidig“ und „schmierig“, typisch für h-BN. Ein Unterschied zwischen geschrühter und gebrannter Keramik ist nicht festzustellen. Bei diesen Temperaturen hat die Basiskeramik keinen Einfluss auf die Bildung einer BN-Schicht an der Oberfläche.

Die nächste Versuchsreihe erfolgt mit frisch hergestellten Proben und einer maximal Temperatur von 1000°C für 30 min. Das Aufbringen der wässrigen Suspensionen erfolgt nun mittels Sprühen, da hierdurch ein gleichmäßigerer Schichtauftrag möglich ist. Nach dem Erhitzen der beschichteten Proben auf 1000°C ist die Oberfläche noch größtenteils kreidig-weich, gleich der Temperaturbehandlung bei 900°C. Leichte Risse an Stellen zu dick aufgebrachtener BN-Suspension sind jedoch festzustellen, dünne Schichten sind nahezu rissfrei. Die HENZE Suspension zeigt gleich der LC25 Suspension bis 1000°C keine nennenswerten Reaktionen des Bornitrids mit der Keramik, selbiges gilt für das Ekamold Spray. Für die mittels Spray beschichteten Proben wurde in einem zusätzlichen Versuch die Beständigkeit der BN-Schicht über einen längeren Zeitraum im Ofen beobachtet. Nach 300 min bei 1000°C zeigt sich die BN-Schicht dünner jedoch in ihren Eigenschaften unverändert. Eine teilweise Oxidation zu B₂O₃ (Boroxid) und damit einhergehende Verflüchtigung von der Oberfläche ist nicht auszuschließen. Verkrustete, oberflächlich harte Probenstellen, wie in weiteren Versuchen in Form von Boroxidpartikeln festgestellt, sind nicht vorhanden. Reaktionen mit den Basiskeramiken sind nicht festzustellen. Abbildung 5.2 zeigt eine LA10 und eine MK20 Probe nach dem Erhitzen im Ofen auf 1000°C für 30 min, wesentliche Unterschiede bei den einzelnen Suspensionen sind nicht vorhanden.

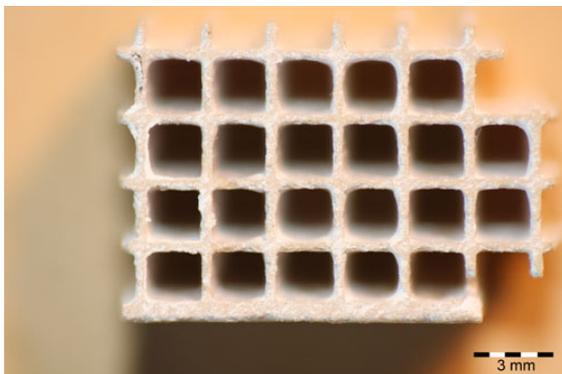
Um das Oxidationsverhalten der BN-Schicht genauer zu untersuchen werden in einer weiteren Versuchsreihe die Proben über einen längeren Zeitraum und bei erhöhter Temperatur im Ofen beobachtet. Dazu werden die drei Basiskeramiken dreifach mit einer wässrigen Suspension (LC25) bzw. dem Ekamold Spray beschichtet und nach dem Aufheizen für 300 min bei 1000°C im Ofen gelagert. Anschließend erfolgt ein Abkühlen im Ofen auf ca. 150°C und ein erneutes Aufheizen auf 1100°C für 100 min. Die Heizrate beträgt bis 800°C ca. 10K/min, darüber ca. 4K/min, wobei der Temperaturverlauf, der Charakteristik des Ofens entsprechend, nicht linear ist. Das Abkühlen erfolgt bis 800°C mit ca. 6K/min, anschließend sinkt die Rate exponentiell.



(a) Stirnseite LA10 Keramik einmalig mit HENZE Suspension beschichtet



(b) Seitenfläche LA10 Keramik einmalig mit HENZE Suspension beschichtet



(c) Stirnseite MK20 Keramik einmalig mit Ekamold Spray beschichtet



(d) Seitenfläche MK20 Keramik einmalig mit Ekamold Spray beschichtet

Abbildung 5.2: MK20 und LA10 Keramik nach dem Erhitzen auf 1000°C für 30 min

Bei den wässrigen Suspensionen sind bereits nach 1000°C leichte Oxidationen unabhängig von der Basiskeramik feststellbar. Eine Temperatur von 1000°C für 300 min führt bei den wässrigen Suspensionen zu feststellbaren Oxidationen, sichtbar an einer Krustenbildung an der Oberfläche. Speziell auf der LA10 Basiskeramik ist schon deutlich die Bildung einer Glasphase mit darin eingeschlossen BN-Partikel erkennbar.

Das Ekamold Spray zeigt nach 300min bei 1000°C noch keine wesentliche Oxidation des Bornitrids.

Nach einer max. Temperatur von 1100°C ist an der NT Keramik von der weißen, hexagonalen BN-Schicht nur mehr wenig vorzufinden, vereinzelt sind B_2O_3 -Partikel in die Glasurschicht eingeschmolzen (Abb. 5.4a und 5.4b). Die von der Zusammensetzung zur LA10 Keramik sehr ähnliche NT Keramik zeigt eine etwas geringere Glasbildung. Speziell an der LA10 Keramik sind, unabhängig von der Suspension, an der Oberfläche in eine Glasmatrix eingeschmolzene BN- bzw. B_2O_3 -Partikel festzustellen (Abb. 5.4c und 5.4d). An der MK20 Keramik ist keine Glasbildung zu beobachten. Hier ist teilweise BN noch in hexagonaler Form zu finden (Abb. 5.4e 5.4f).

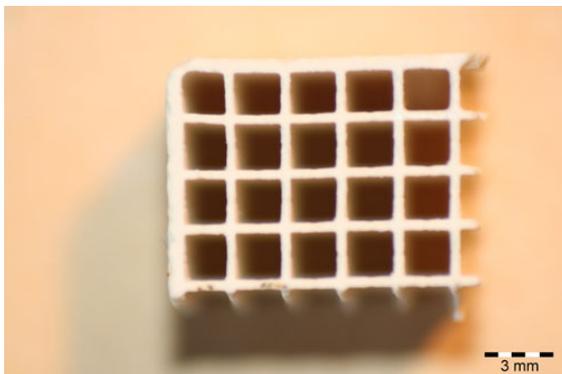
Beim Aufbringen einer einzigen, dünnen BN-Schicht bildet sich auf den Basiskeramiken NT und LA10 eine vergleichsweise homogene, transparente Glasurschicht. Durch Agglomerate in der Suspension oder lokal zu dicke aufgebrauchte Schichten, bleiben nach 240min im Ofen teilweise Einschlüsse von unreaktiertem BN in der Glasurschicht zurück.

5.2.2 Bildung einer Glasurschicht

Die Bildung einer Glasurschicht an der Keramikoberfläche während des Aufheizens ist auf das Entstehen einer Borglasverbindung durch das Aufbringen von BN zurückzuführen. Beim Aufheizen der Proben in oxidierender Atmosphäre beginnt ab ca. 1000°C die Oxidation von Bornitrid zu Boroxid. Das an den für Luft zugänglichen Stellen gebildete B_2O_3 reagiert in weiterer Folge mit den alkalischen Bestandteilen aus der Basiskeramik zu einer Glasurschicht. Der niedrigere Erweichungspunkt von Borgläsern führt zur Ausbildung einer Schmelzphase, welche beim Abkühlen als rissfreie und glatte Glasurschicht auf der Keramik erstarrt. Nicht reagierte BN- bzw. B_2O_3 -Partikel werden innerhalb dieser Glasurschicht eingeschlossen und sind nach dem Abkühlen als fester, körniger Belag vorzufinden. BN bleibt nach der Bildung einer äußeren Oxidschicht innerhalb der Agglomeraten in seiner hexagonalen Form erhalten.

Die Morphologie der Glasurschicht auf der NT und LA10 Keramik und der darin eingeschlossenen Partikel zeigt eine starke Abhängigkeit von der Schichtdicke des aufgespritzten Bornitrids. Die Schichtdicke eines einzelnen Schichtauftrags mittels Sprühen beträgt ca. 30-40 μm . Bei dünnen Schichten (ein- oder zweimaliger Auftrag) reagiert das Bornitrid vollständig mit dem Umgebungssauerstoff und dem Al, Si, K aus der Basiskeramik. Es entsteht eine glänzende, gleichmäßige und glatte Glasurschicht. Dick aufgebrauchte BN-Schichten führen zu keiner vollständigen Umsetzung des Bornitrids in Form einer Glasurschicht, sondern zur Bildung von festen, in die Glasmatrix eingeschlossenen Partikeln, welche zum Teil noch als Bornitrid, zum Teil jedoch auch in Form von Boroxid vorliegen. Durch das Erhitzen der Proben über einen längeren Zeitraum, könnte möglicherweise sämtliches Bornitrid oxidiert werden und in weiterer Folge zu einem Glas reagieren.

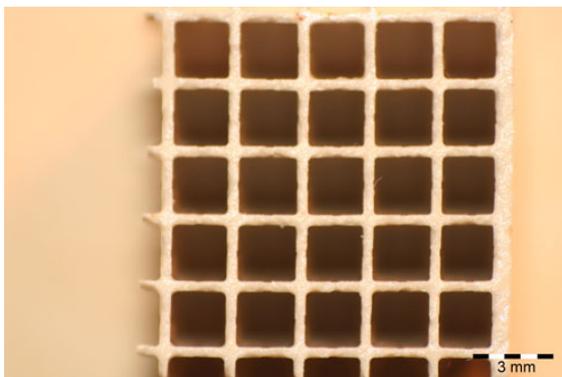
Im Vergleich zur Basiskeramik zeigt die Glasurschicht einen tieferen Erweichungspunkt. Ein Anhaften von SiO_2 -Partikeln sowie Bruchstücken der Basiskeramik auf den beschichteten Keramiken ist ab 1100°C festzustellen. Im Bezug auf das Abplatzverhalten konnte im Zuge der Versuche keine Rissbildung bzw. kein Ablösen der Glasurschicht festgestellt werden. Weitere Details zur Zusammensetzung der Oberfläche und Reaktivität des Bornitrid mit der umgebenden Atmosphäre bzw. der Basiskeramik liefern die Thermo- und REM-Analysen in Abschnitt 5.3 und 5.4.



(a) Stirnseite der NT Keramik



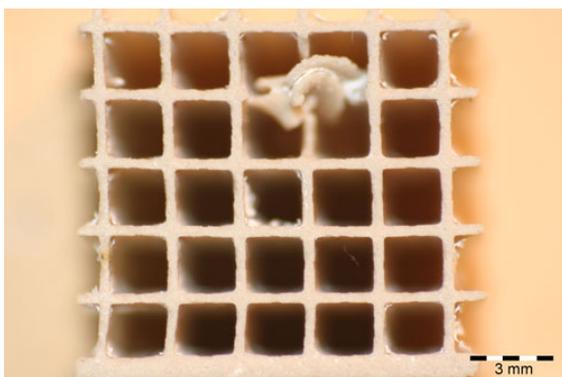
(b) Seitenfläche der NT Keramik



(c) Stirnseite der LA10 Keramik



(d) Seitenfläche der LA10 Keramik

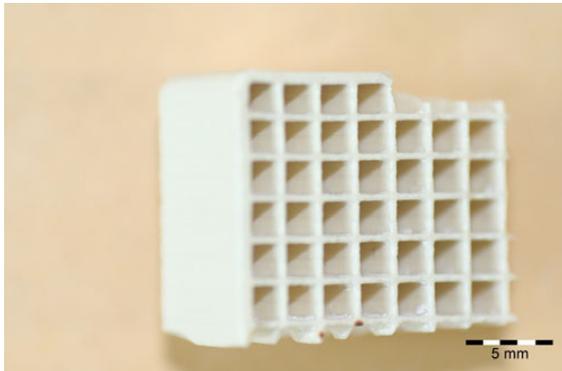


(e) Stirnseite der MK20 Keramik



(f) Seitenfläche der MK20 Keramik

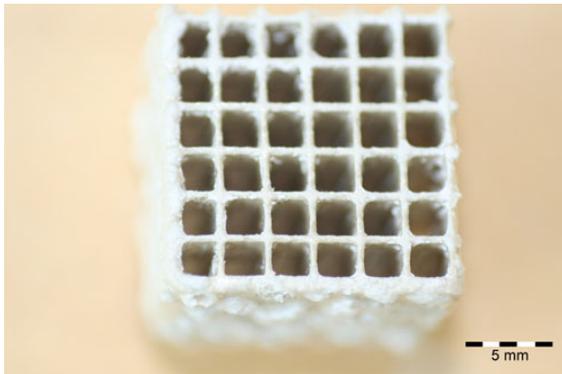
Abbildung 5.3: Einmalig mit BN beschichtete Proben nach dem Aufheizen auf 1100°C für 240min. ESK Ekamik Beschichtung.



(a) Gesamtansicht der NT



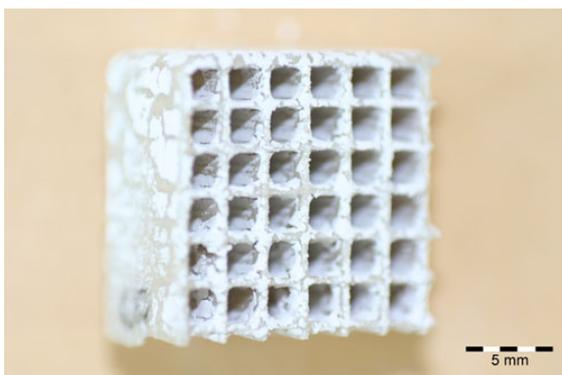
(b) Seitenfläche NT Keramik



(c) Gesamtansicht LA10



(d) Seitenfläche LA10



(e) Gesamtansicht MK20



(f) Seitenfläche MK20

Abbildung 5.4: Dreimalig mit BN beschichtete Proben nach dem Aufheizen auf 1100°C für 240min. ESK Ekamold Beschichtung

5.3 Thermoanalysen und Dilatometermessungen der BN-beschichteten Keramiken

Zur Verifizierung der Erkenntnisse aus den Beschichtungsversuchen im Ofen werden an präparierten Proben TG-DSC- sowie Dilatometermessungen durchgeführt. Um näheren Aufschluss über die Reaktivität der Keramik mit dem BN-Pulver zu erhalten wurden Pillen aus LA10-Pulver und BN-Pulver gepresst. Ebenso wurden Pillen aus SiO₂- und BN-Pulver hergestellt. Das Pressen erfolgte ohne Zugabe von Bindemitteln. Bei den TG-DSC-Messungen wurde zusätzlich ein Massenspektrum für ausgewählte Massen aufgezeichnet.

5.3.1 BN + LA10 Pille

Die Zusammensetzung der Probe beträgt 71,4 Gewichtsprozent (gew.%) LA10 Pulver und 28,6 gew.% BN-Pulver, bei einer Gesamtprobenmasse von 38,08 mg. Gemessen wurde unter oxidierender Atmosphäre mit Sauerstoffüberschuss ($\frac{2}{3}$ O₂, $\frac{1}{3}$ N₂) und einer Heizrate von 10 K/min. Sofern nicht anders angeführt, werden auch die nachfolgenden Thermoanalysen mit derselben Heizrate durchgeführt.

Bei der Analyse des Hochtemperaturbereiches ab 1000°C in Abb. 5.5 ist folgende Reaktion festzustellen:



Eine Umkehrung der Reaktion ist unter reduzierenden Bedingungen bei hohen Temperaturen, siehe Bornitrid-Herstellung 5.1.2, möglich. Die schwarze Linie, das TG-Signal der Messung, steigt ab 1000°C deutlich an und zeigt eine Massenzunahme der Probe, welche aus der Oxidation von BN zu B₂O₃ resultiert. Die extrapolierte Onset-Temperatur wurde mit 1125°C bestimmt, wie jedoch am Signalverlauf ersichtlich, ist nicht auszuschließen, dass bereits knapp unter 1000°C die Oxidation des Bornitrids beginnt. Das DSC-Signal (blaue Linie) zeigt im selben Bereich einen deutlichen exothermen Peak aus der Oxidationsreaktion. Die Schwankungen im weiteren Verlauf des DSC-Signals sind auf die Bildung einer Schmelzphase mit Gasblasenentweichung oberhalb von 1200°C zurückzuführen.

Bei einer Probenzusammensetzung der gemessenen Pille von 33 gew.% BN; 66 gew.% LA10-Pulver beträgt die theoretische Massenzunahme der Probe bei Vollumsatz des BN zu B₂O₃ ca. 13,3%. Im Rahmen der Messungen (Abb. 5.5) wird bei der ersten (steilen) Zunahme ein Anstieg von ca. 9%, beim zweiten (flacheren) Anstieg eine nochmalige Massenzunahme um 2% auf ca. +11,1% von der Ausgangsmasse festgestellt. Ein vollständiger Umsatz findet bei der Messung nicht statt. Die im zweiten Teil der Massenzunahme flachere Steigung im TG-Signal ist auf das Bilden einer Schmelzphase, welche das BN vor weiterer Oxidation schützt, zurückzuführen.

Die Massenspektren zeigen ein Entweichen von Stickstoff bzw. die Bildung von Stickoxiden (NO_x) über 1000°C . Dies ist vor allem an den Peaks der Verbindungen NO [30], N_2O [44] erkennbar. In Klammer geschriebene Werte stehen für die Massenzahl der jeweiligen Verbindung. Der Stickstoff stammt dabei aus der Oxidation des Bornitrids. Auf Grund der hohen Temperaturen und der oxidierenden Atmosphäre können Peaks aus Kohlenwasserstoffverbindungen, außer auf Grund von Restgraphit in der Apparatur, für den Hochtemperaturbereich ausgeschlossen werden. Im Temperaturbereich um 350°C sind Kohlenstoffverbindungen (CO_2 und Ethanol) auf Grund der Probenpräparation bzw. aus apparativen Gründen nicht auszuschließen. Die Peaks der Verbindungen C_3H_6^+ [42] und CO_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, N_2O [44] sind auf organische Verbindungen zurückzuführen. Der exotherme Peak in der DSC-Kurve ist ebenfalls ein Indiz für eine Oxidationsreaktion. Auf das weitere thermische Verhalten der Proben haben diese Reaktionen im Temperaturbereich von ca. 350°C keinen Einfluss. An der Sauerstofflinie ist auf Grund der vergleichsweise hohen Konzentration nur eine sehr geringe Abnahme im Bereich der BN-Oxidation zu erkennen.

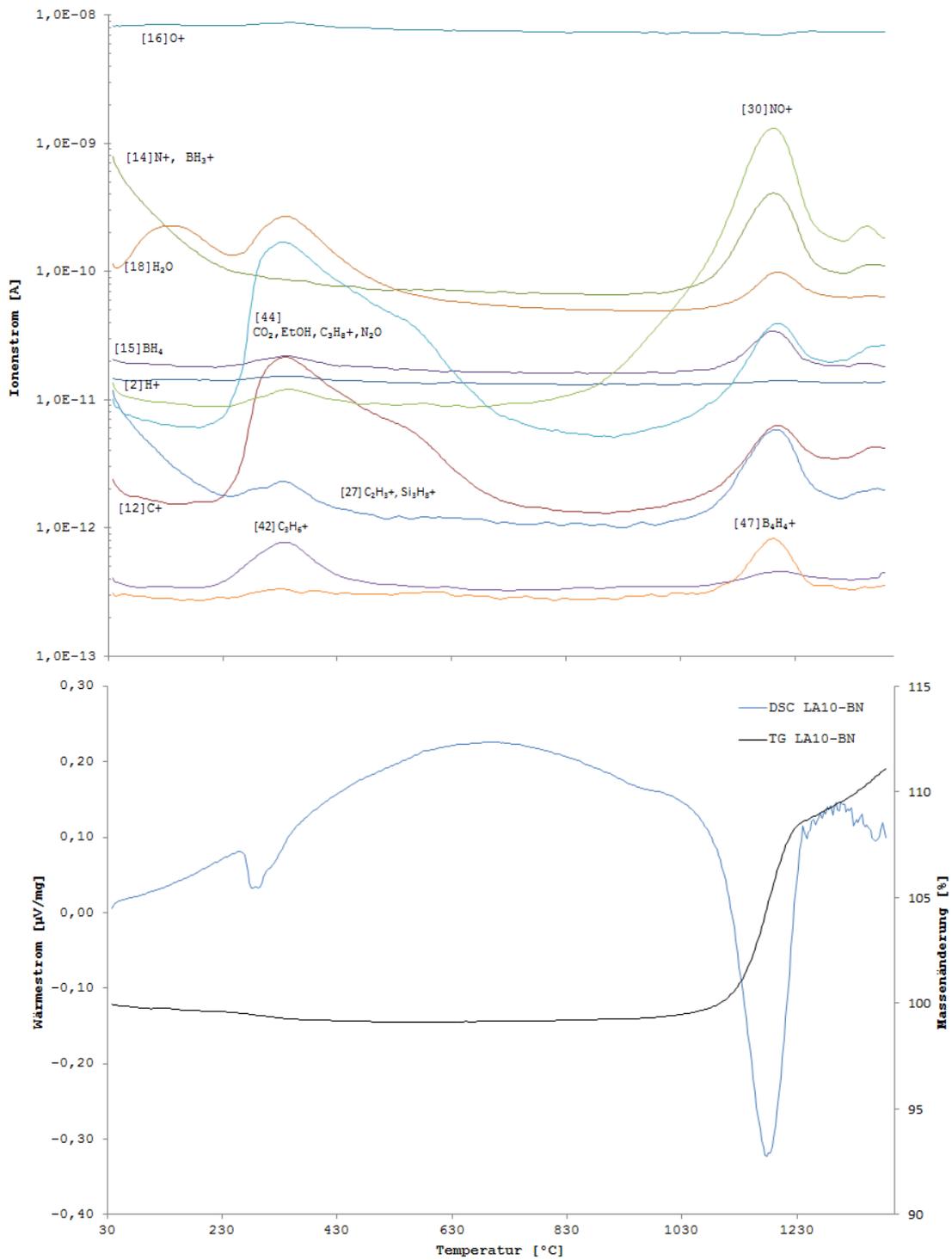


Abbildung 5.5: TG-DSC-Analyse und Massenspektrum der BN+LA10 Pille

5.3.2 BN + SiO₂-Pille

Gemessen wurde auch hier unter oxidierender Atmosphäre mit einem Gemisch aus Sauerstoff und Helium (50ml/min He, 100ml/min O₂). Qualitativ sind für die TG-DSC-Kurven die gleichen Verläufe wie für die BN+LA10 Pille (Abb. 5.5) festzustellen. Aus der Interpretation des TG-Signals ergibt sich mit 1060°C eine etwas tiefere Onset-Temperatur, die ermittelten Werte sind jedoch unter Berücksichtigung einer vorhandenen Bestimmungsunsicherheit zu betrachten. Bei einem Massenverhältnis von 62gew.% SiO₂ zu 38gew.% BN wäre bei Volumsatz von BN zu B₂O₃ die theoretische Zunahme der Gesamtprobenmasse +15,2%. Im Rahmen der Messung wurde eine Zunahme von ca. 8,2% festgestellt. Das BN setzt sich somit auch hier nicht vollständig zu Boroxid um. Die Bildung einer Schmelze, ersichtlich aus den leichten Schwankungen des DSC-Signal oberhalb von 1200°C, wirkt der weiteren Oxidation von BN entgegen. Nach der Messung und Abkühlung der glasigen Schmelze, kann diese in HCl (1+1 H₂O) gelöst werden, wobei noch unreaktiertes BN einen unlöslichen Rest bildet. In den Massenspektren ist wieder hauptsächlich das Entweichen von Stickstoff und die Bildung von Stickoxiden bei hohen Temperaturen erkennbar. Qualitativ entspricht der Verlauf jenem aus Abb. 5.6

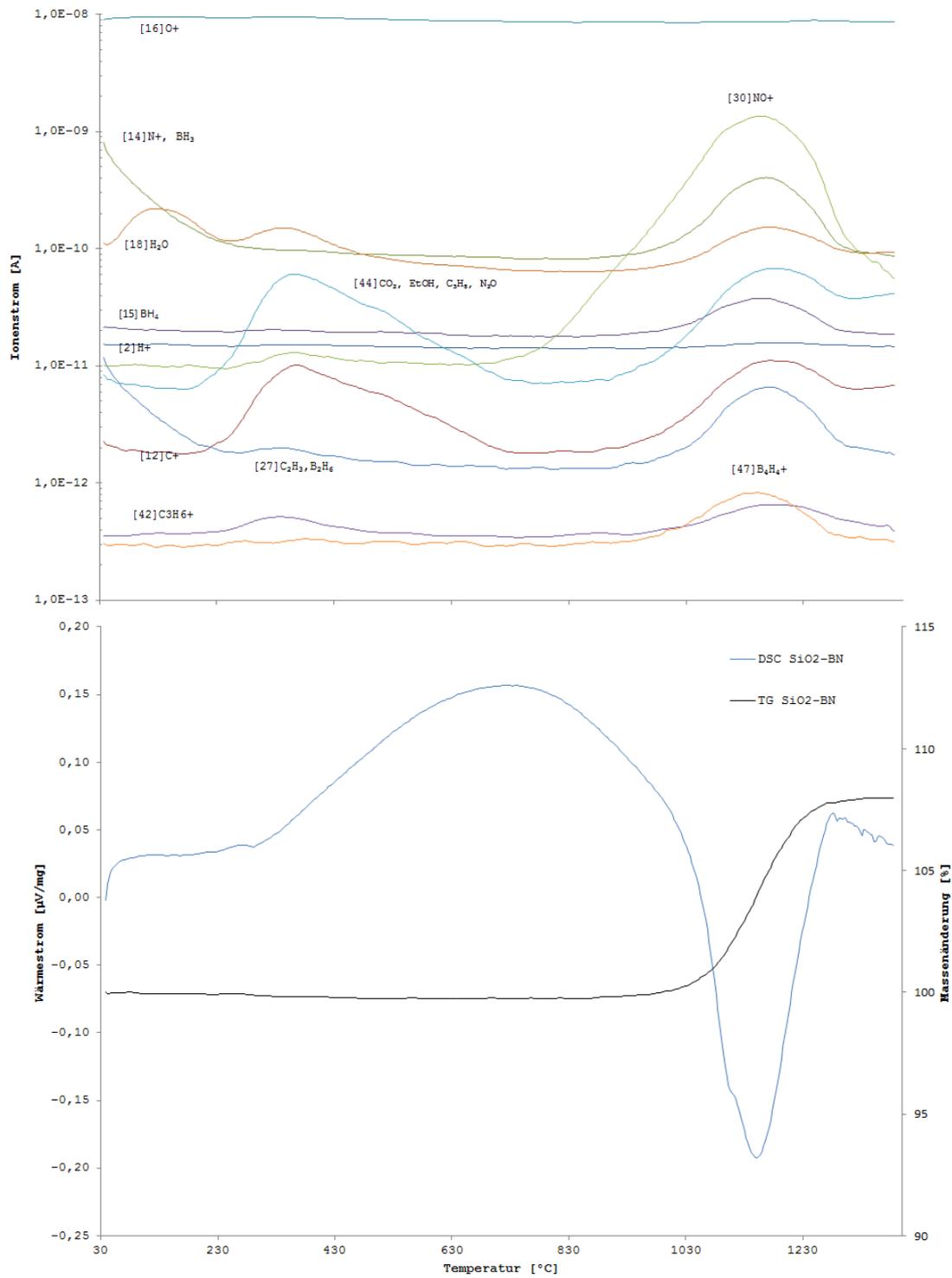


Abbildung 5.6: TG-DSC-Analyse und Massenspektrum der BN+SiO₂ Pille

5.3.3 Hexagonales BN, Vergleich BN+LA10 mit BN+SiO₂

In den Abbildungen 5.7 und 5.8 sind TG-DSC-Messung von gepresstem, reinem, hexagonalem BN-Pulver unter Stickstoff- sowie Sauerstoffatmosphäre angeführt. In inerter Stickstoffatmosphäre ist das BN bis 1400°C stabil. Das TG-Signal zeigt keine Massenänderung an der Probe, der Massenabfall oberhalb von 1287°C ist nicht eindeutig zuordenbar. Anhand der aufgezeichneten Massenzahlen ist ein Entweichen von NO MZ[30] oberhalb von 1000°C festzustellen, dies hat jedoch keinen erkennbaren Einfluss auf die Probe, welche äußerlich nach der Messung unverändert vorliegt.

Bei der Messung unter oxidierenden Bedingungen ist ein deutliches Entweichen von N₂ MZ[28] oberhalb von 1100°C feststellbar. Gleichzeitig sinkt auf Grund der Oxidationsreaktion die Sauerstoffkonzentration im Gas MZ[16]. Der deutliche Peak der N₂-Linie korreliert mit den Peaks der Linien N MZ[14] und NO MZ[30]. Das DSC-Signal zeigt wegen der Oxidationsreaktion von BN zu Boroxid einen exothermen Peak bei 1163°C, gleichzeitig ist im TG-Signal eine Massenzunahme um 30% von der Ausgangsmasse der Probe erkennbar. Auf Grund von BN Rückständen in der Schmelze, einem nicht vollkommen stöchiometrischen Umsetzen bzw. möglicherweise Abdampfen von Boroxid ist davon auszugehen, dass vorhandenes Bor bei 1200°C größtenteils oxidiert vorliegt.

Abbildung 5.9 zeigt zu Vergleichszwecken die TG-DSC-Kurven der beiden Pillen BN+LA10 und BN+SiO₂ aus den Einzelmessungen 5.3.1 und 5.3.2. Es ist kein wesentlicher Unterschied in der Reaktivität von BN mit der LA10 Basiskeramik bzw. mit SiO₂ zu erkennen.

5.3.4 Dilatometermessungen Vergleich BN+LA10, BN+SiO₂, SiO₂, LA10

Die Dilatometermessungen Abb. 5.10 wurden unter Luftatmosphäre durchgeführt. Die Messkurven der produktionsfrischen LA10 Keramik (grün) und der SiO₂-Pille wurden aus den in Abschnitt 4.1 getätigten Messungen übernommen. Vergleichsweise dazu wurde Dilatometermessungen von einer BN-LA10-Pille (71,4 gew.% LA10, 28,6 gew.% BN) und einer BN-Si₂-Pille (57,1 gew.% SiO₂, 42,9 gew.% BN) durchgeführt. Die Analyse der Messkurven zeigt, dass sich der Sinterbeginn durch die Zugabe von BN-Pulver nicht wesentlich verschiebt, doch ist ein schnelleres Sintern der mit BN gemischten Proben festzustellen. Dies zeigt sich an einem steileren Abfall der beiden Messkurven oberhalb von 1000°C. Durch das BN kommt es möglicherweise zur Bildung einer Schmelzphase in der Probe die den Sinterprozess beschleunigt. Bei der BN+SiO₂ ist zwischen 900°C-1000°C ein Glasübergang erkennbar. Die BN+LA10 Probe sintert dem Signalverlauf zu Folge, auf Grund der sich ändernden Steigung in einem zweistufigen Prozess. Zur genaueren Analyse des Sinterverhaltens müssten in diesem Bereich spezifischere Messungen durchgeführt werden.

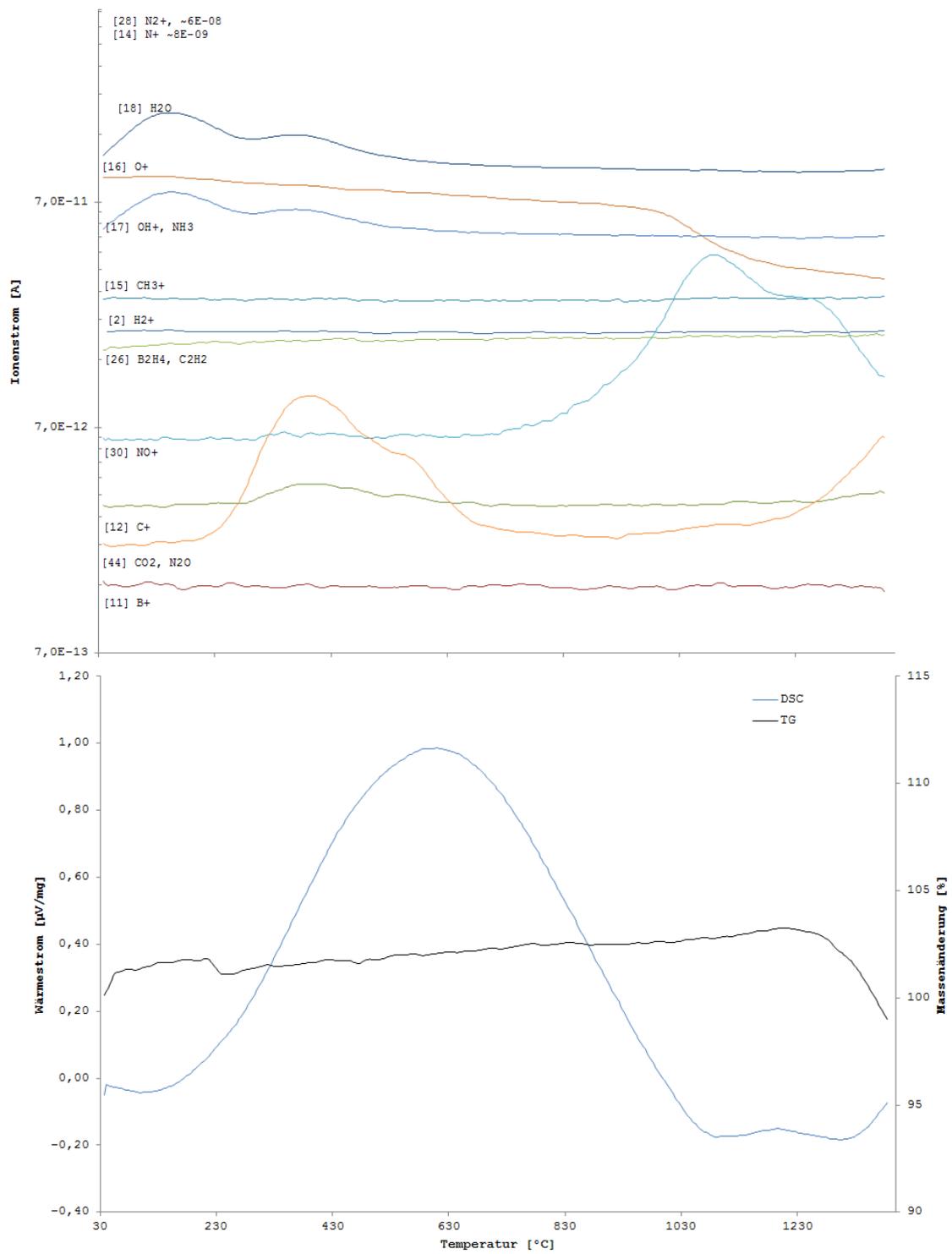


Abbildung 5.7: Hexagonales BN-Pulver (9,26mg; Pt-Tiegel; 130ml/min N_2)

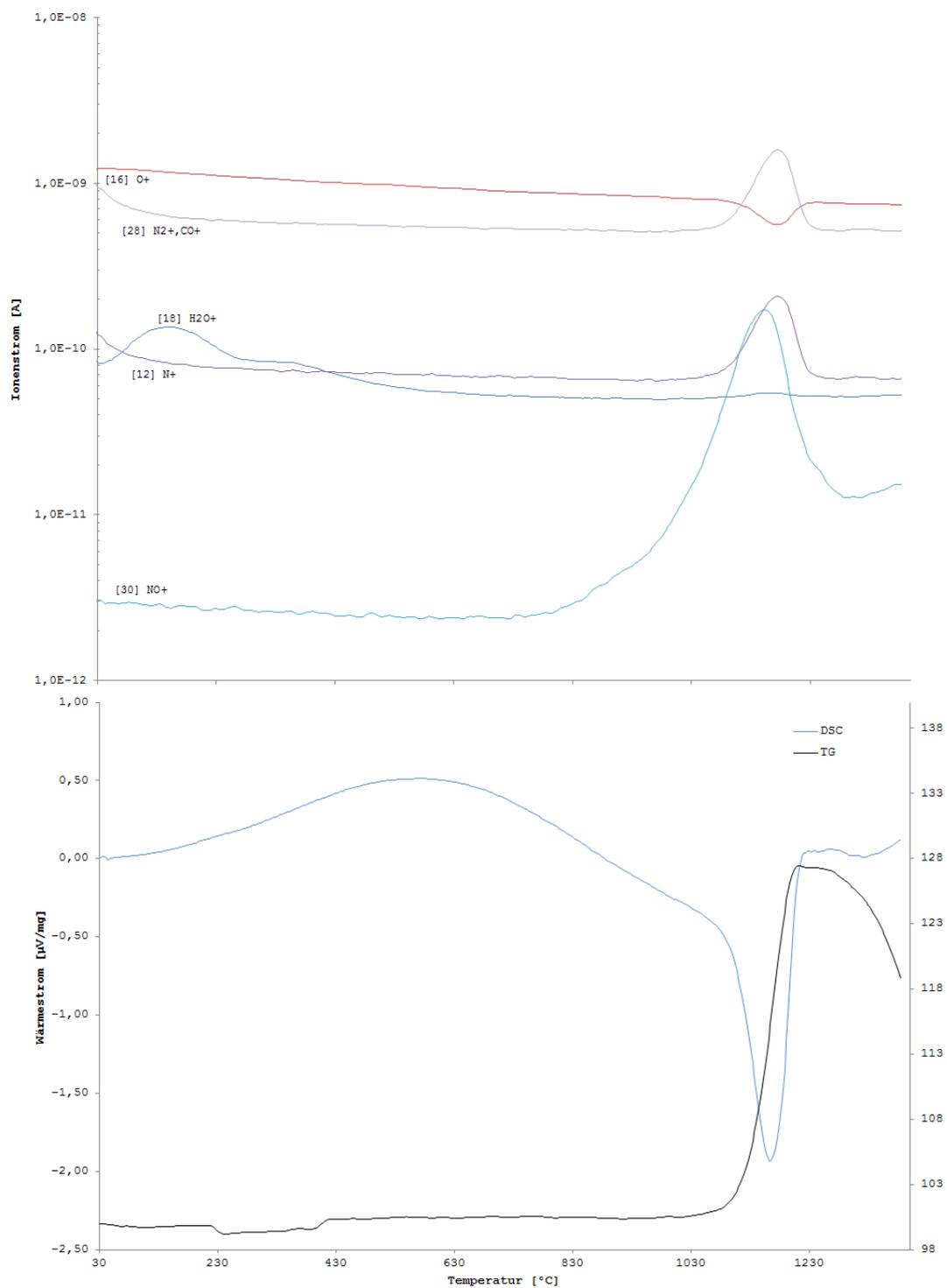


Abbildung 5.8: Hexagonales BN-Pulver (10,31mg; Pt-Tiegel; 100ml/min He + 30ml/min O₂)

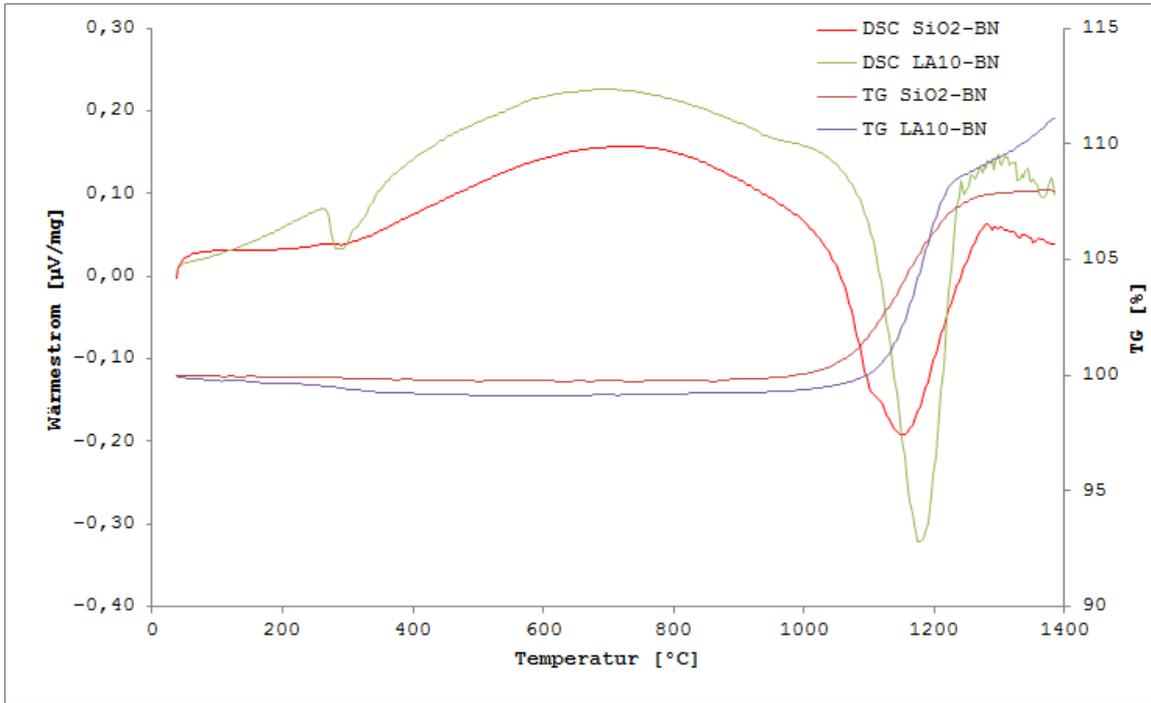


Abbildung 5.9: Vergleich der TG-DSC-Messungen BN+LA10, BN+SiO₂

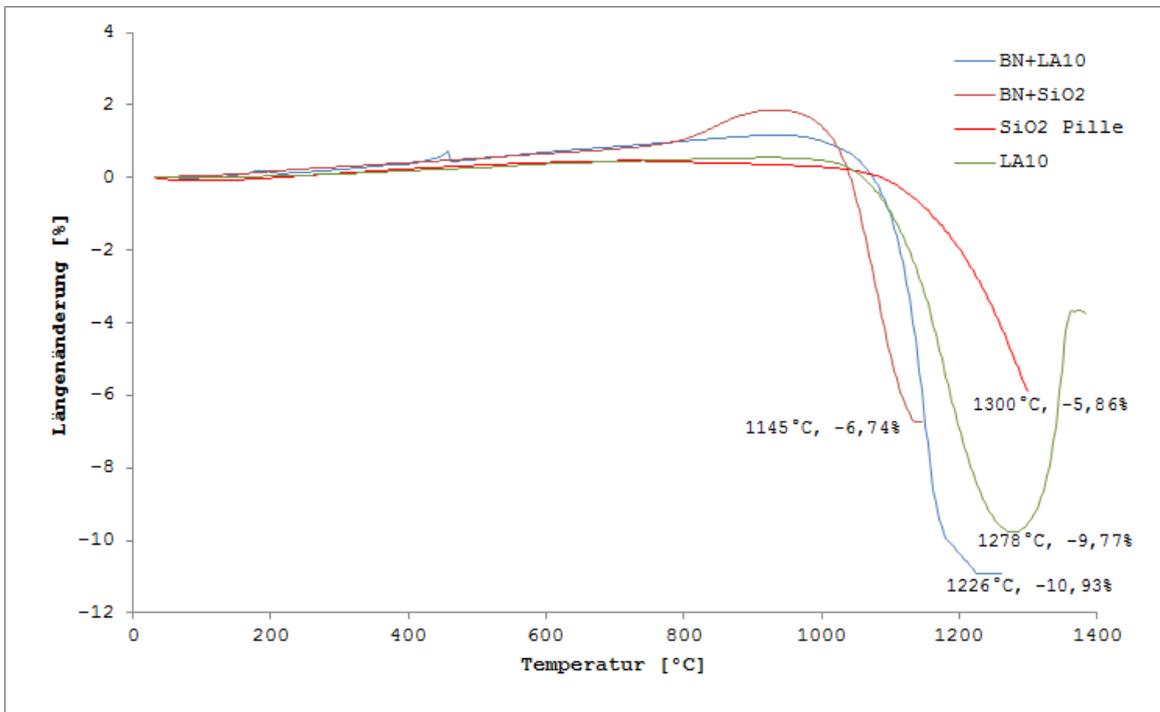


Abbildung 5.10: Dilatometermessungen Vergleich BN+LA10, BN+SiO₂, SiO₂, LA10

5.4 REM-EDS- Analysen der BN-beschichteten Keramiken

Für die elektronenmikroskopische Untersuchung werden zwei unterschiedliche Proben herangezogen. Eine dreimalig mittels ESK Spray beschichtete NT Basiskeramik nach einer Temperaturbehandlung von 240 min bei 1000°C, anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur und wiederholtem Aufheizen auf 1100°C für 100 min (herausgeschnittes Probestück aus NT Probe Abb. 5.4a). Bei der zweiten Probe handelt es sich um eine LA10 Basiskeramik welche einmalig mit einer Suspension aus Wasser und reinem BN-Pulver beschichtet und nach dem Ausheizen bei 350°C auf 1100°C für 30 min erhitzt wurde. An beiden Proben ist äußerlich eine gleichmäßige Glasbildung an der Probenoberfläche festzustellen.

5.4.1 Oberflächenanalysen

NT Keramik

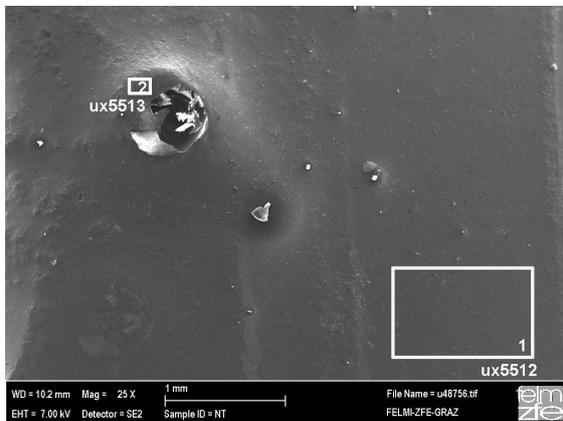
In den Übersichts- und Detailaufnahmen der beiden Probenoberflächen ist unmittelbar festzustellen, dass die NT Keramik eine glattere Oberfläche besitzt. Bei der NT Probe sind nahezu keine Einschlüsse in der Glasurschicht zu finden. Die Oberfläche ist, wie bereits zuvor beschrieben, sehr glatt und ohne Störungen wie z.B. Risse und Einschlüsse. Die EDS-Analysen zeigen jedoch auch hier eine ungleichmäßige Verteilung von BN an der Probenoberfläche, siehe Abb. 5.12. Die dunklen Probenbereiche in Abb. 5.11c sind Bereiche höherer Bor- und Stickstoffkonzentration. Hier ist noch ein größerer Anteil an ursprünglichem BN festzustellen. In den hellen Bereichen ist die Borkonzentration deutlich geringer. Der kleine detektierbare Bor-Peak überlagert zudem mit dem gemessenen Kohlenstoff. Stickstoff ist nicht mehr festzustellen, sämtliches BN ist zu B_2O_3 oxidiert. Aus den ESB-Bildern (Phasenkontrast) (Abb. 5.11d) der beiden Proben kann man entnehmen, dass die BN-Bereiche auf der NT-Keramik einen prozentuell größeren Flächenanteil einnehmen als auf der LA10 Keramik.

LA10 Keramik

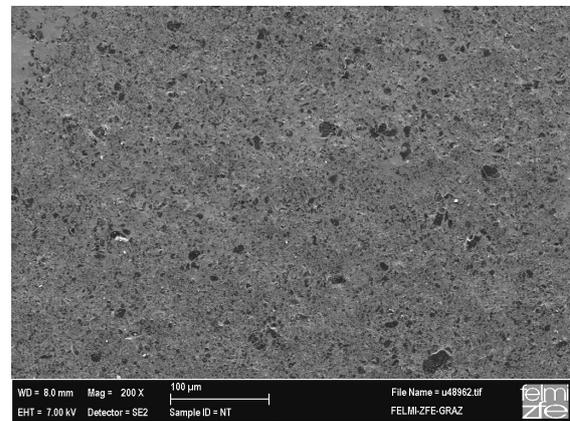
Insgesamt ist die BN-Schicht an der LA10 Keramik nicht sehr homogen (Abb. 5.13). Abgesehen von BN-Partikeleinschlüssen sind BN-Inseln an der Oberfläche zu finden. Diese zeigen bei stärkerer Vergrößerung auch deutlich die plättchenförmige Struktur von hexagonalem BN bzw. die entsprechende chemische Zusammensetzung in den EDS-Analysen. Die LA10 Keramik zeigt eine ähnliche Elementverteilung an der Oberfläche. Aus den EDS-Analysen (Abb. 5.14c und 5.14d) ist erkennbar, dass die hellen Bereiche ebenfalls einen geringeren BN-Anteil aufweisen. Zwischen den Partikeln und Inseln befinden sich größere Bereiche an denen nur wenig bis kein Bornitrid, jedoch deutlich Anteile von Al und Si festgestellt werden.

Unterschiede in der Glasbildung zwischen reinem Bornitrid und dem mit einer oxidischen Binderphase (z.B. Al_2O_3) versetztem BN-Spray sind nicht festzustellen. Dies bestätigt, dass die Glasurschicht aus einer Reaktion des B_2O_3 mit der Basiskeramik stammt und die Binderphase

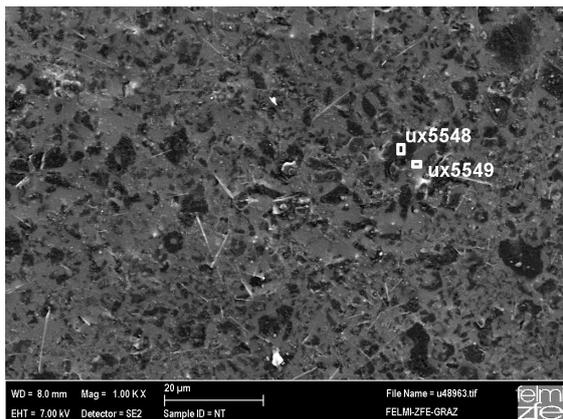
in der Suspension keinen Einfluss darauf hat. Die stärkere Partikelbildung auf der LA10 Probe ist möglicherweise auf eine ungleichmäßigere Verteilung des BN-Pulvers in der wässrigen Phase zurückzuführen.



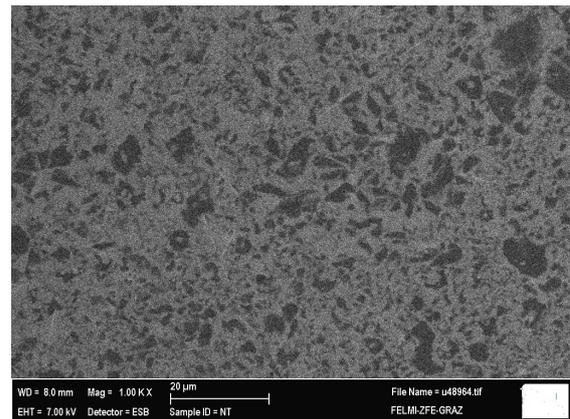
(a) Übersichtsaufnahme über die beschichtete NT Keramik



(b) 200x Vergrößerung der Probenoberfläche

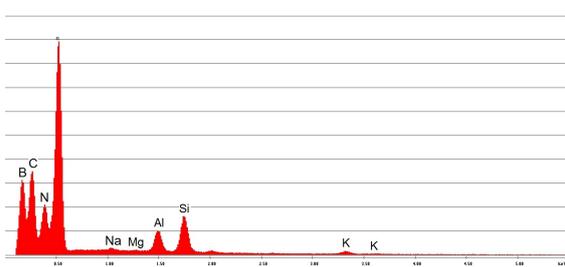


(c) 1000x Vergrößerung der Probenoberfläche inkl. markierter Zonen für die Aufnahme der EDS-Spektren

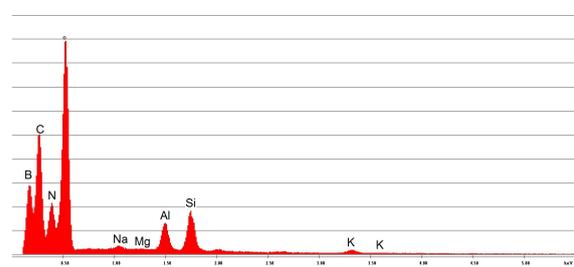


(d) Phasenkontrastbild der NT Probe

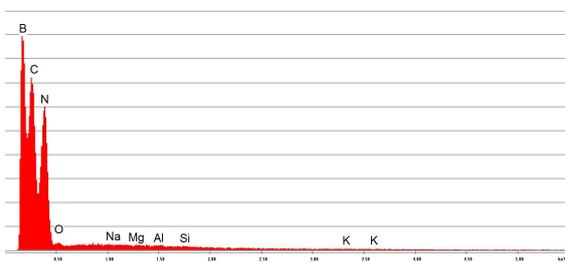
Abbildung 5.11: BN Spray auf NT Basiskeramik nach 240 min bei 1000°C und zusätzlichen 100 min bei 1100°C



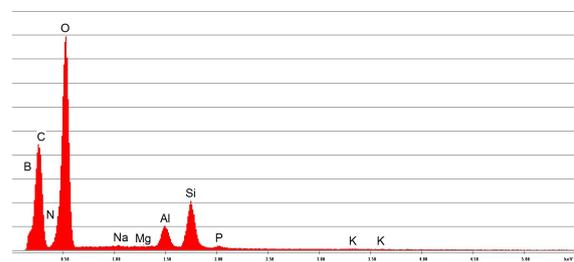
(a) EDS-Spektrum zu Zone1 in Abb. 5.11a



(b) EDS-Spektrum zu Zone2 in Abb. 5.11a

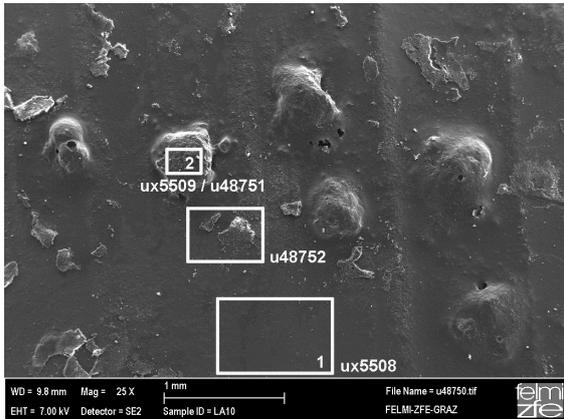


(c) EDS-Spektrum zur dunklen Zone in Abb. 5.11c

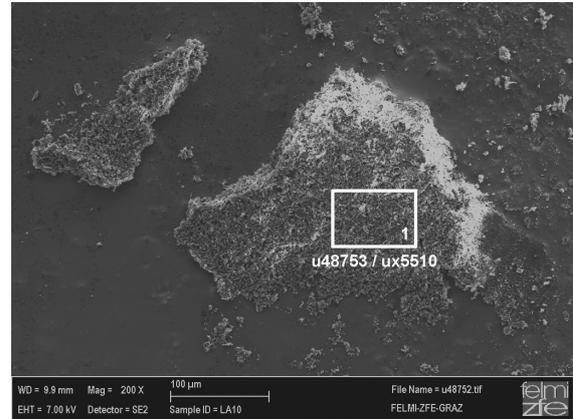


(d) EDS-Spektrum zur hellen Zone in Abb. 5.11c

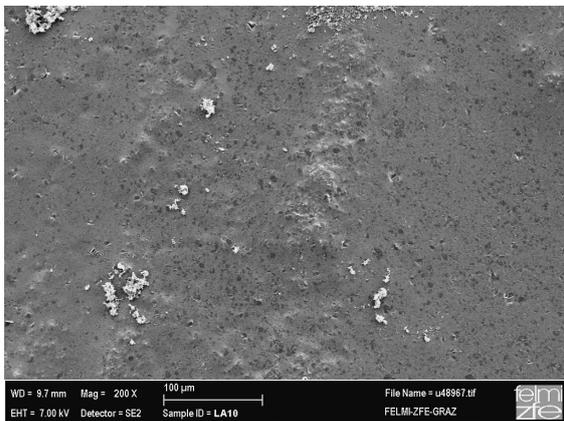
Abbildung 5.12: EDX-Spektren zu den markierten Zonenbereichen in Abb. 5.11



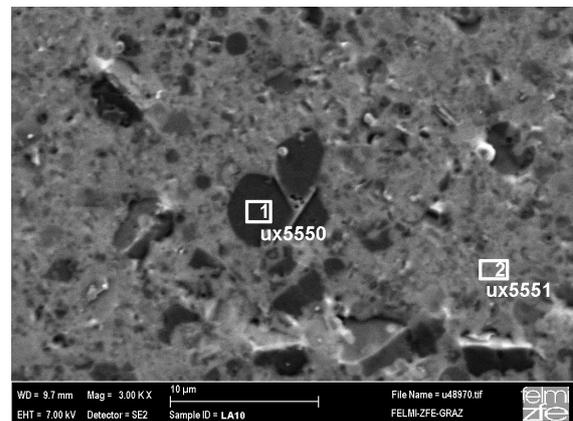
(a) Übersichtsaufnahme über die beschichtete LA10 Keramik



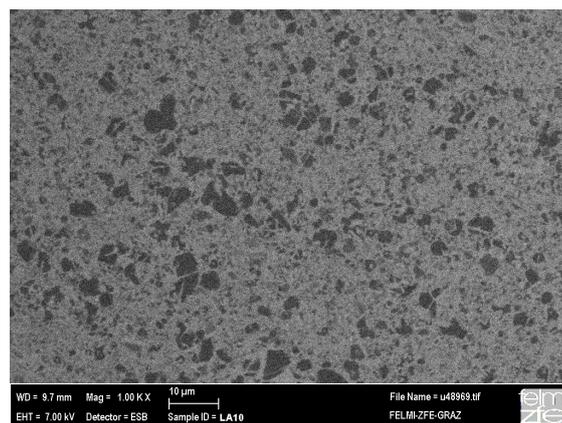
(b) Detailaufnahme eines BN-Partikels inkl. Zonenmarkierung für das EDS-Spektrum in Abb. 5.14e



(c) Vergrößerter Probenbereich

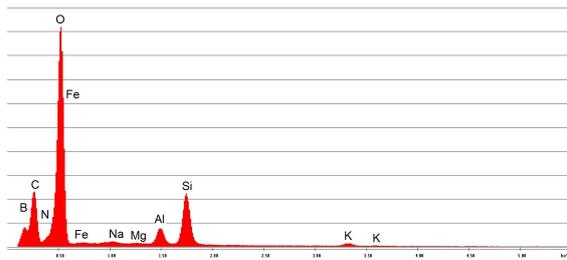


(d) Detailaufnahme ohne BN-Partikel

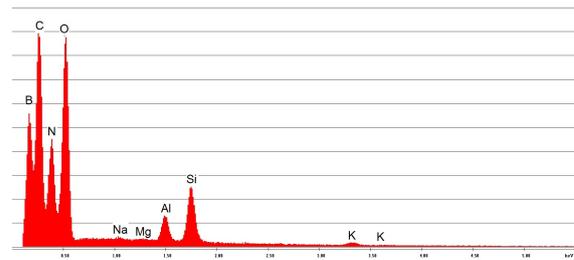


(e) Phasenkontrastbild der LA10 Probe

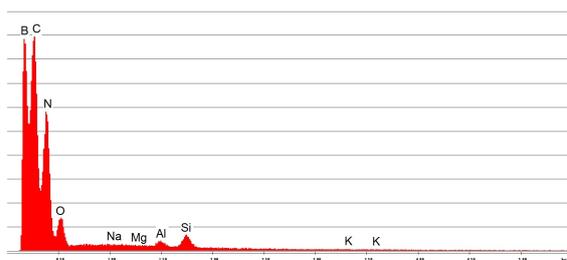
Abbildung 5.13: Einmalig mit Suspension aus reinem BN und H₂O beschichtet und anschließend für 30 min auf 1000°C erhitzte LA10 Keramik



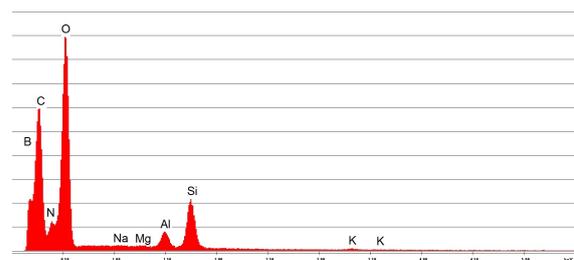
(a) EDS-Spektrum zu Zone1 in Abb. 5.13a



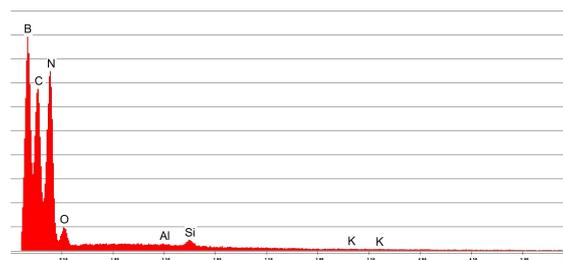
(b) EDS-Spektrum zu Zone2 in Abb. 5.13a



(c) EDS-Spektrum zu Zone1 in Abb. 5.13d



(d) EDS-Spektrum zu Zone2 in Abb. 5.13d



(e) EDS-Spektrum eine BN-Partikels aus Zone1 in Abb. 5.13b

Abbildung 5.14: EDX-Spektren zu den markierten Zonenbereichen in Abb. 5.13

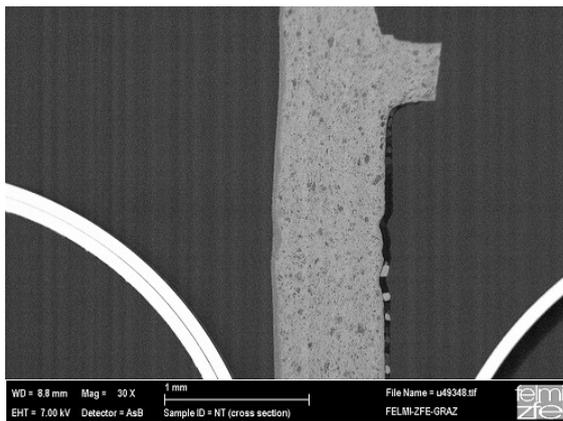
5.4.2 Querschliffanalysen

Im Anschluss an die Oberflächenanalysen wurden zusätzlich Probenquerschliffe hergestellt. Dies ermöglicht eine nochmalige EDX- Analyse anhand der glatten Querschnittsflächen, sowie eine Bestimmung der Schichtdicke. Zusätzlich kann dadurch die Zusammensetzung der in die Glasmatrix eingeschmolzenen Partikel genauer analysiert werden.

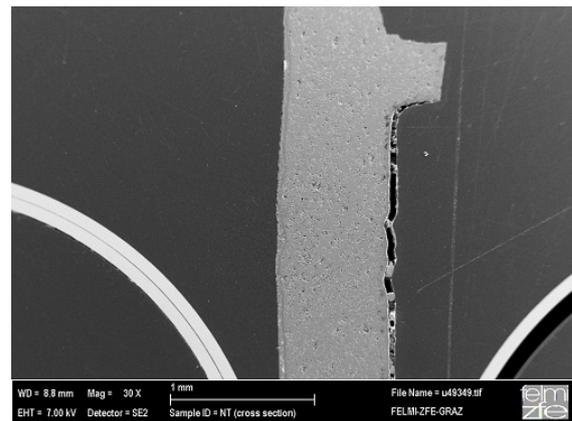
NT Keramik

Die anfangs ca. 100 μm dicke BN-Schicht, verdichtet sich unter Temperatureinfluss und den o.g. Oxidationen bzw. der damit einhergehenden Glasbildung zu einer kompakten Glasurschicht, welche direkt, ohne Zwischenräume auf der Keramik haftet (Abb.5.15). Die Schichtdicke beträgt etwa 1,5-2 μm und ist zieht sich homogen über die Probenoberfläche (Abb. 5.15a rechter Oberflächenrand). Die Risse in Abb.5.15d resultieren möglicherweise aus thermischen Spannungen zwischen der Glasurschicht und der Basiskeramik.

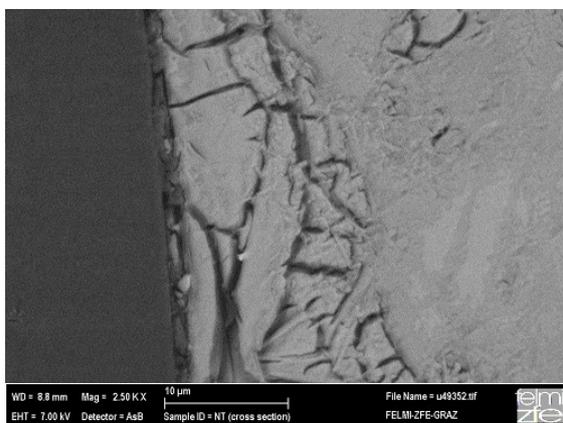
Die Abbildung 5.16 zeigt Elementverteilungsbilder für die die Elemente Stickstoff (N), Bor (B), Silizium (Si), Aluminium (Al), Kalium (K) und Sauerstoff (O). Hierbei ist ersichtlich, dass sich das vorhandene Bor und der Stickstoff im Bereich der Glasurschicht konzentrieren sind. Während O zwischen den Keramikphasen gleichverteilt scheint, ist K in den silika-reichen Phasen angereichert. Eine durchgehende, flächige Verteilung von BN ist jedoch nicht mehr gegeben. Inhomogenitäten in der BN-Verteilung wurde auch bereits zuvor in den Oberflächenanalysen festgestellt. Die K angereicherten Bereiche entsprechen in etwa dem Orthoklas $[\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2]$, einer Mineralklasse der Silikate. Abb.5.16d zeigt plättchenförmige Kristallite des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_2$ in den Si-reichen Probenbereichen.



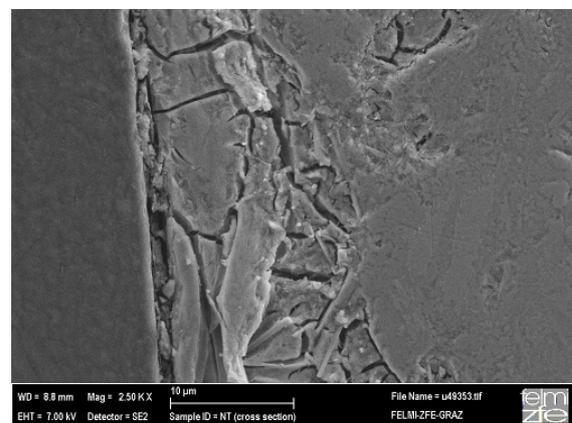
(a) Rückstreubild (Materialkontrast), 30x



(b) Sekundärelektronenbild (Topographie), 30x

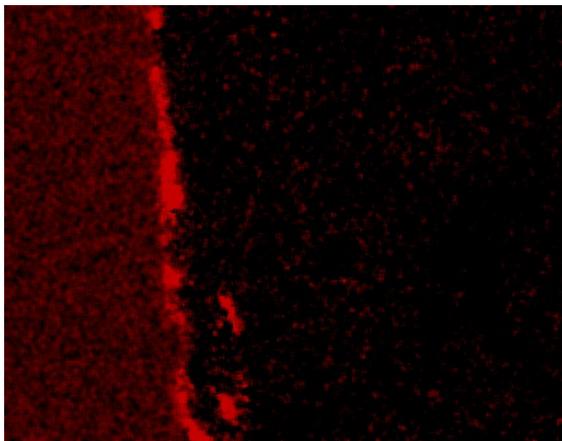


(c) Rückstreubild (Materialkontrast), 2500x

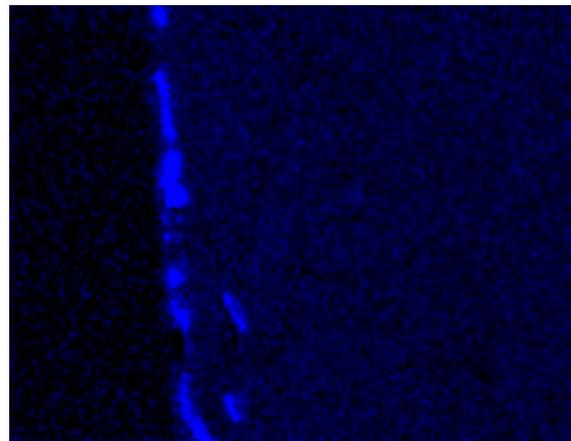


(d) Sekundärelektronenbild (Topographie), 2500x

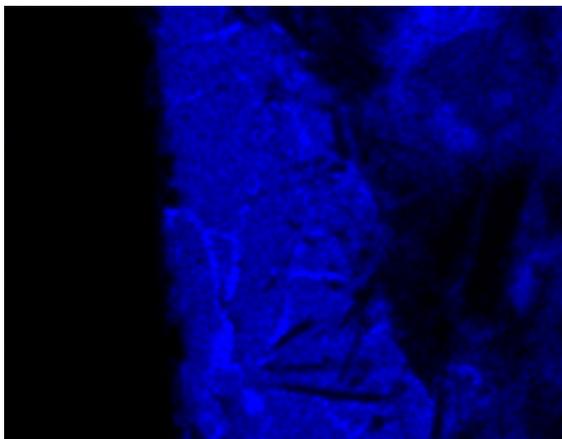
Abbildung 5.15: Querschnittsflächen der ESK beschichteten NT Probe



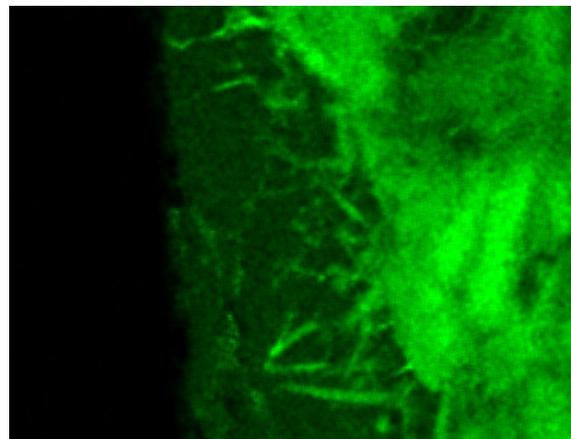
(a) Elementverteilung B



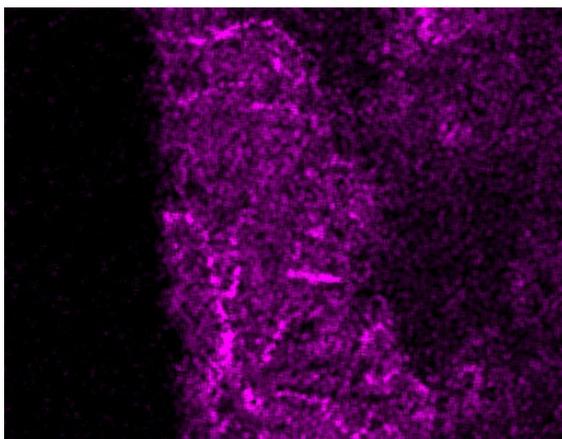
(b) Elementverteilung N



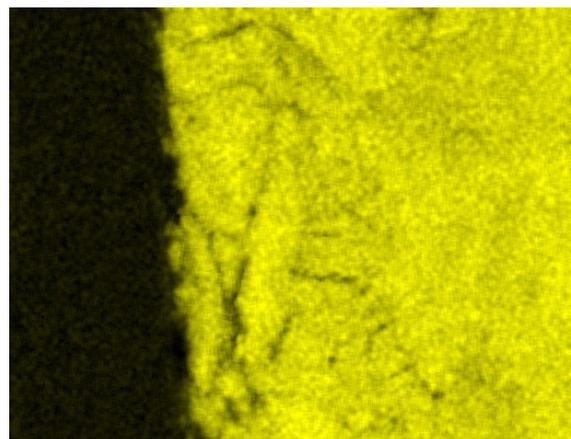
(c) Elementverteilung Si



(d) Elementverteilung Al



(e) Elementverteilung K



(f) Elementverteilung O

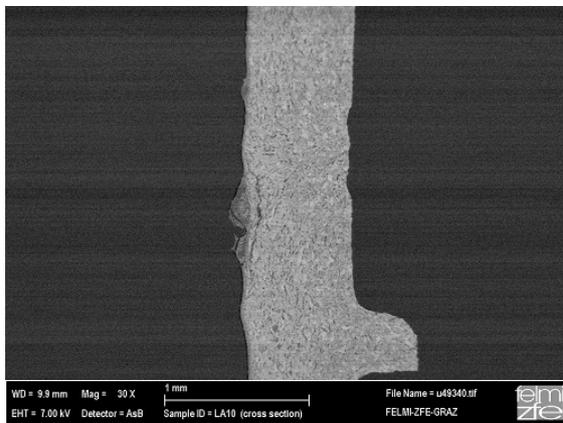
Abbildung 5.16: Elementverteilungsbilder der Querschnittsfläche NT Probe (Bildausschnitt Abb. 5.15c)

LA10 Keramik

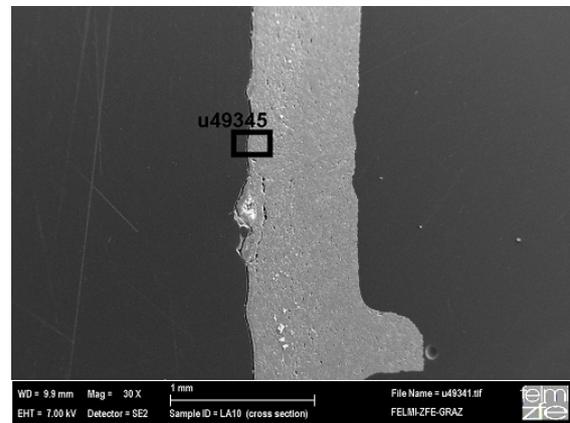
Die LA10 Probe zeigt eine dickere Glasurschicht als die NT Probe. Dies liegt daran, dass bei der Probenherstellung mehr BN in Form von reinem BN-Pulver aufgebracht wurde. Die Schichtdicke der Glasurschicht beträgt ca. $10\mu\text{m}$. Die Abbildungen 5.17e und 5.17f zeigen den Querschnitt eines an der Probenoberfläche in die Glasmatrix eingeschlossenen Partikels. Dieser ist ebenfalls von einer dünnen Glasurschicht bedeckt, welche das darunter liegende BN vor weiterer Oxidation schützt. Das Innere des Partikels ist deutlich poröser als der Rest der Keramik und deutet auf einen pulverförmigen BN-Anteil hin. Die Abbildungen 5.18 und 5.19 zeigen Elementverteilungsbilder für dieselben Elemente wie für die NT Keramik. In Abb. 5.18 für die reine Glasurschicht (Bildausschnitt Abb. 5.17c). In Abb. 5.19 ist für den Bereich des Partikeleinschlusses (Abb. 5.17e) die Elementverteilung gezeigt.

Das Bornitrid scheint im Bereich der Glasurschicht konzentriert. Es sind jedoch auch Spuren anderer Elemente festzustellen. Vor allem K und Si zeigt sich punktuell sehr deutlich im Bereich der Glasurschicht (Abb. 5.18) und K scheint in einem $20\text{-}30\mu\text{m}$ starken zur BN benachbarten Schicht in der Keramik verarmt. Während des Erhitzens der Proben kommt es scheinbar zu einer Diffusion von Kalium und Silicium aus der Basiskeramik, welche in weiterer Folge zusammen mit dem gebildeten Boroxid zur Glasurbildung führt. Daraus ist der Unterschied in der Glasurbildung für die unterschiedlichen Basiskeramiken erklärbar. Die von der Zusammensetzung her ähnlichen, Kalium reichen Keramiken NT und LA10, bilden auf Grund der vorhandenen Alkalimetalle bevorzugt niedrigschmelzende Glasverbindungen in Kombination mit Bor. Die erweichte Glasphase verteilt sich bei hohen Temperaturen gleichmäßig über der Keramikoberfläche und bildet nach dem Abkühlen einen glatten Überzug. Bei der erdalkali-reicheren MK20 Keramik unterbleibt auf Grund der fehlenden alkalischen Bestandteile die Bildung einer Glasphase. Das oxidierte BN bleibt in Form von B_2O_3 -Partikeln an der Oberfläche zurück und führt zur Ausbildung einer rauen Oberfläche.

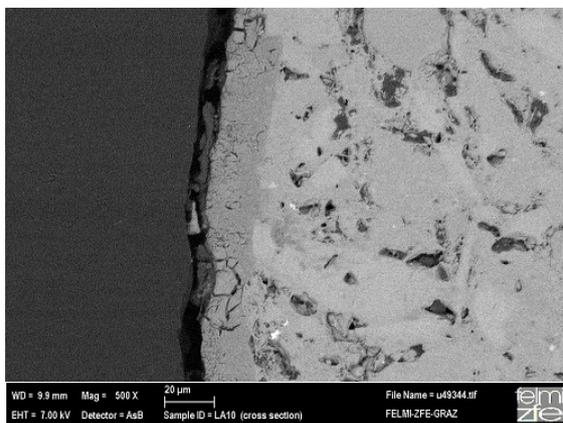
Die eingeschlossenen Partikel bestehen vorwiegend aus BN, wie aus den Elementverteilungsbildern Abb. 5.19 ersichtlich. In der die Partikel bedeckenden Glasurschicht sind wiederum höhere Konzentrationen an K und Si zu finden (Abb. 5.19c und 5.19e). Zu den markierten Zonenbereichen in Abb.5.19c wurden zusätzlich EDX-Spektren aufgenommen. Abb. 5.20b zeigt qualitativ die Zusammensetzung der Basiskeramik. Bor und Stickstoff aus der aufgetragenen BN-Schicht sind in der Keramik nicht detektierbar. Die Spektren in Abb.5.20a und Abb.5.20c sind qualitativ ähnlich. In beiden Fällen zeigt sich, dass Anteile von K, Si und Al in der Glasurschicht vorhanden sind. Auch hier ist eine Erhöhung von K gegenüber der Basiskeramik festzustellen. Der Bornitrid-Anteil ist im Verhältnis zu den anderen Elementen in beiden Spektren nahezu gleich, somit ergibt sich ein ähnlicher Bornitridgehalt für die ausgewählten Zonenbereiche.



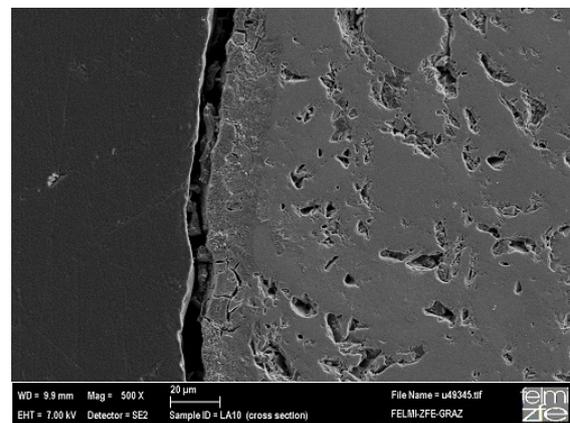
(a) Rückstreubild (Materialkontrast), 30x



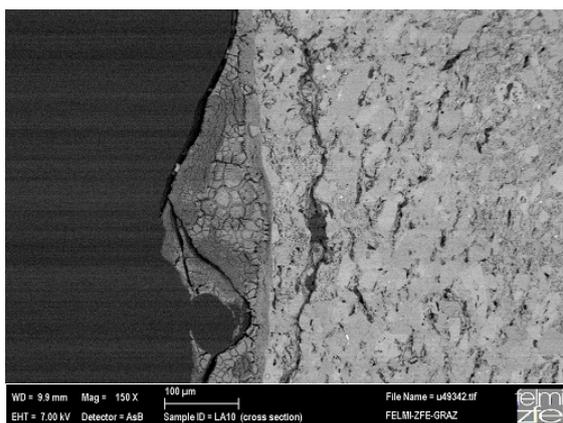
(b) Sekundärelektronenbild (Topographie), 30x



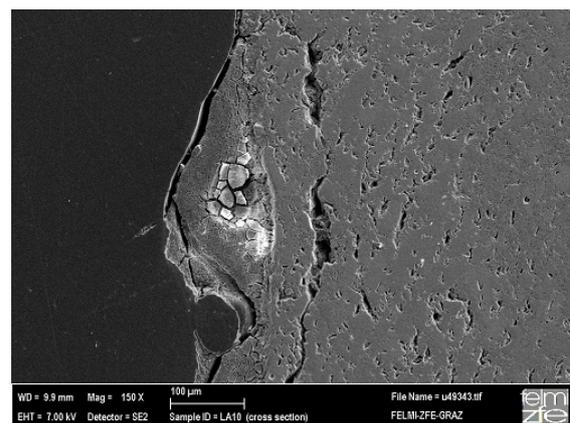
(c) Rückstreubild (Materialkontrast) ux49345 , 500x



(d) Sekundärelektronenbild ux49345, 500x

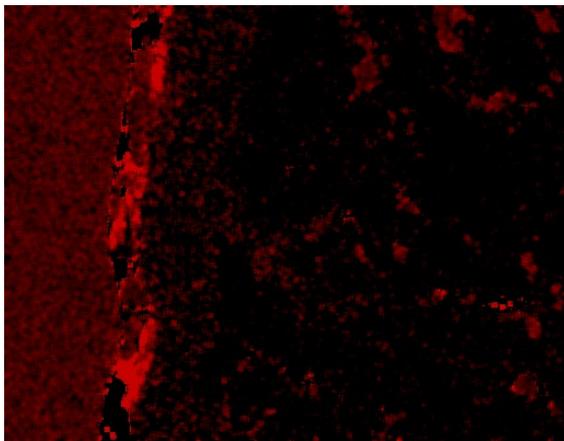


(e) Partikeleinschluss Rückstreubild, 150x

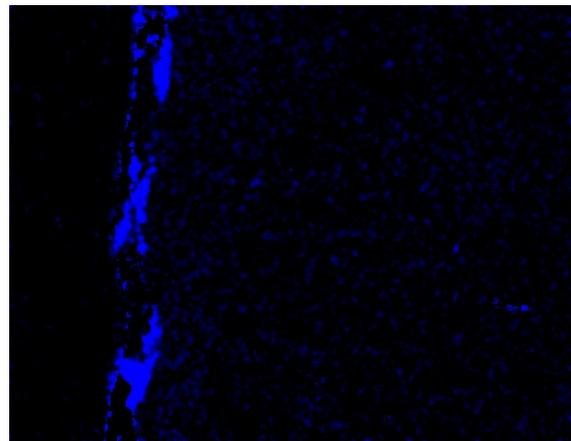


(f) Partikeleinschluss SE-Bild, 150x

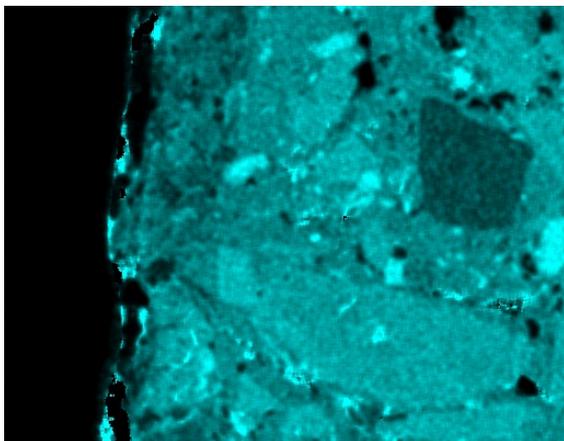
Abbildung 5.17: Querschnittsflächen der mit reinem BN-Pulver beschichteten LA10 Probe



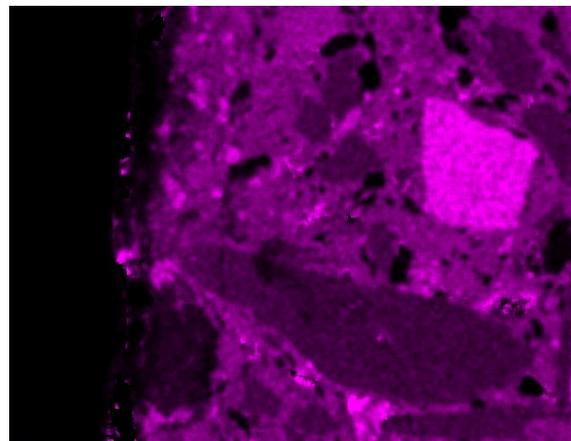
(a) Elementverteilung B



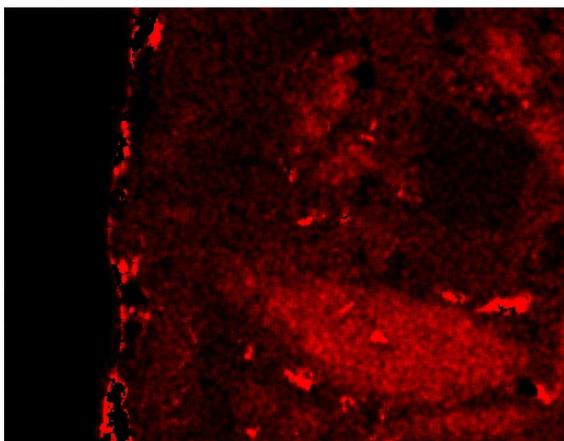
(b) Elementverteilung N



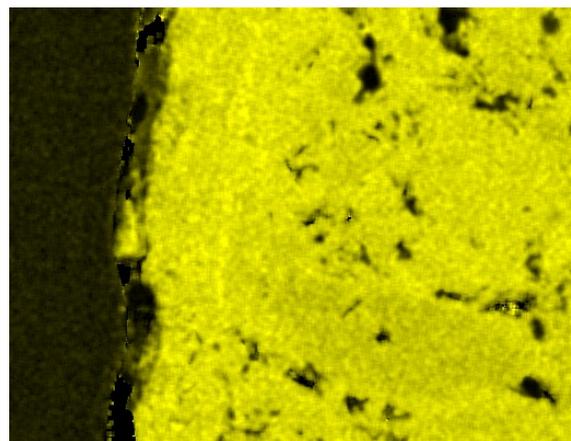
(c) Elementverteilung Si



(d) Elementverteilung Al

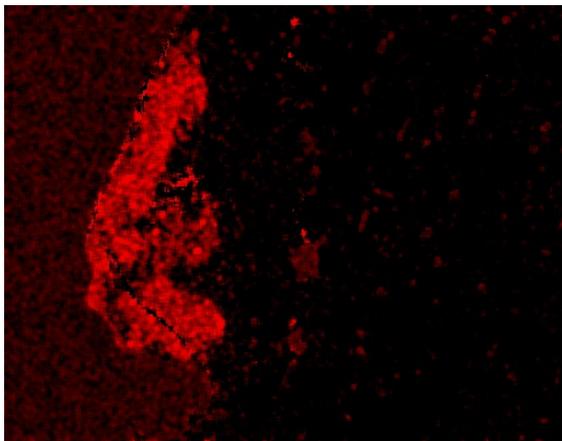


(e) Elementverteilung K

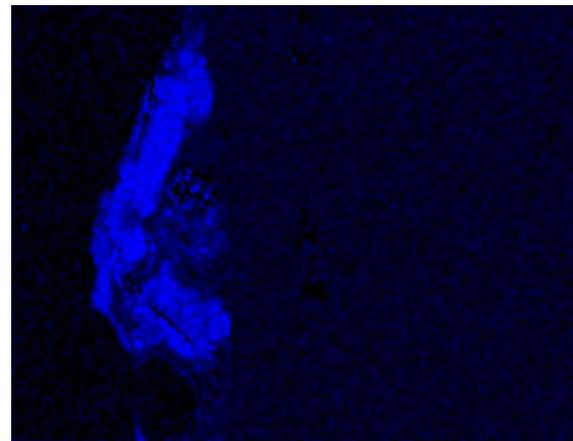


(f) Elementverteilung O

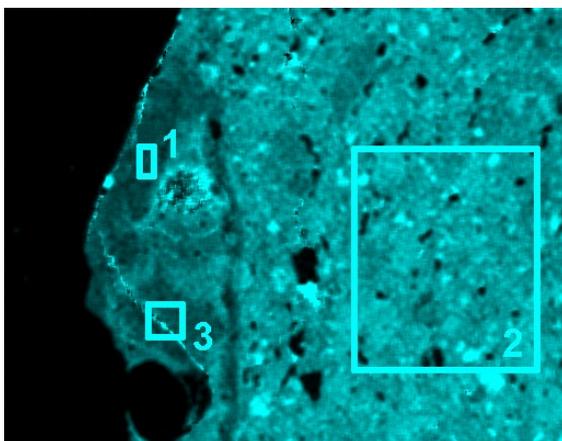
Abbildung 5.18: Elementverteilungsbilder der Querschnittsfläche LA10 Probe (Bildausschnitt Abb.5.17c)



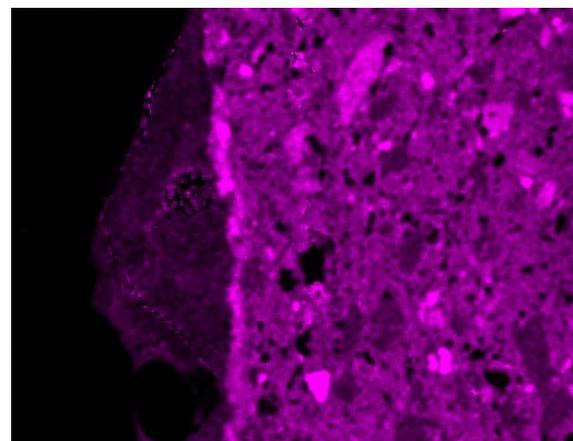
(a) Elementverteilung B



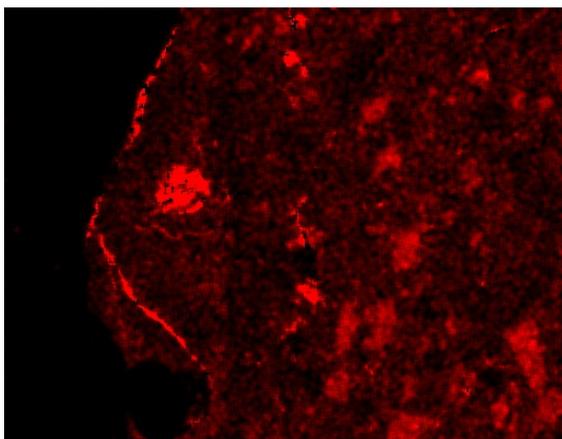
(b) Elementverteilung N



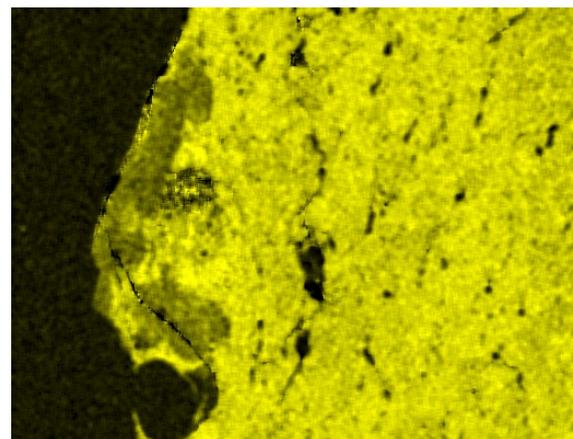
(c) Elementverteilung Si



(d) Elementverteilung Al

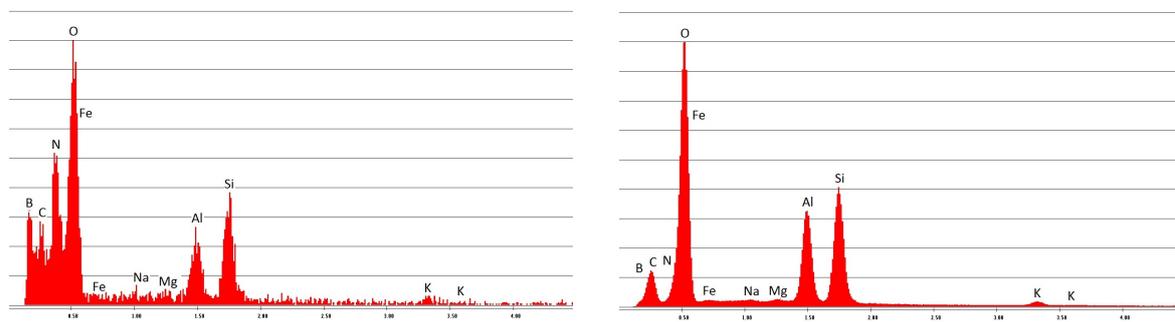


(e) Elementverteilung K



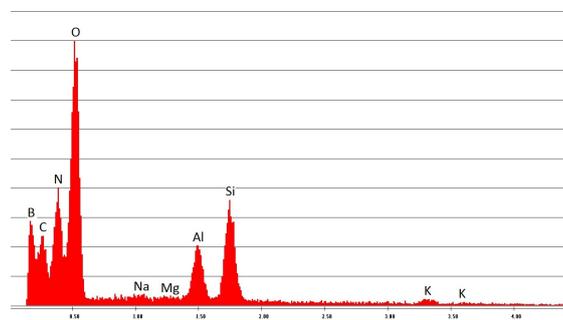
(f) Elementverteilung O

Abbildung 5.19: Elementverteilungsbilder des partikelförmigen Einschlusses der LA10 Probe (Bildausschnitt Abb. 5.17e)



(a) Zone 1 aus Abb.5.19e

(b) Zone 2 aus Abb.5.19e



(c) Zone 3 aus Abb.5.19e

Abbildung 5.20: EDX-Spektren aus gewählten Zonenbereichen

6 Diskussion der Ergebnisse und Zusammenfassung

In einer ausgedehnten Literaturrecherche wurde zu Beginn der Arbeit vorhandenes Datenmaterial über Silane und Siloxane zusammengetragen; beginnend mit chemisch-physikalischen Eigenschaften von Silanen und Siloxanen bis hin zur Zersetzung dieser Verbindungen in oxidierender Atmosphäre. Dabei kann festgehalten werden, dass sich diese Verbindungen unter der Abspaltung von Seitengruppen bei hoher Temperatur und oxidierenden Bedingungen stets zu den stabilen Endprodukten SiO_2 und H_2O zersetzen. Ein möglicher Zersetzungsmechanismus unter atmosphärischen Bedingungen wird im Detail diskutiert. Recherchen im Hinblick auf die Zersetzung von flüchtigen, Si-haltigen Verbindungen in Abgasreinigungs bzw. Verbrennungsanlagen zeigen, dass Anhaftungen von festem SiO_2 materialunabhängig an verschiedensten Bauteilen auftreten. Mögliche Reaktionsverläufe und Mechanismen sind jedoch nicht dokumentiert. Der Eintrag dieser Verbindungen in Ab- bzw. Verbrennungsgase erfolgt zum einen durch die Verwendung von Silanen und Silanderivate in industrieller Anwendung (Halbleiter-, Farben-, Lack-, Beschichtungsindustrie), zum anderen durch die Verflüchtigung von Silanen und Siloxanen aus Kläranlagen und Mülldeponien.

Auf Grund der Analysen von vorgelegten Proben aus eingesetzten Keramikmonolithen mittels REM-EDS, Thermoanalyse, Röntgendiffraktometrie und Dilatometermessungen kann festgestellt werden, dass es sich bei dem auf den Wärmespeicherkeramiken abgeschiedenen Material eindeutig um amorphes Siliciumdioxid handelt. In Anbetracht des Anwachungsprofils wird auf eine Gasphasenreaktion der Keramikoberfläche mit den flüchtigen Si-haltigen Verbindungen geschlossen. Ein weiteres Indiz für diesen Aufwachsungsmechanismus ist eine sehr kompakte SiO_2 -Glasurschicht an der Keramikoberfläche, welche ab einer bestimmten Schichtdicke „wolkenförmig“ voranwächst.

Die Aufwachsungsmuster korrelieren dabei mit in der Literatur dokumentierten Aufwachsungsvorgängen bei der Abscheidung von ZnO und SiC . Die durch die Aufwachsungen entstehenden lokalen Turbulenzen in der Strömung führen zu einer Verringerung der Grenzschicht und zu einem bevorzugtem Abscheiden von SiO_2 an bestehenden Aufwachsungen. Daraus resultiert der Übergang von einem flächigen Wachstum in „wolkenförmige“ Strukturen. Auf Grund des größten Wärmeübergangs in der Mitte der Strömungskanäle und eines dadurch entstehenden Temperaturprofils an der Keramikoberfläche, ist die Aufwachsrate in diesem Bereich am größten. Ein mittiges Zuwachsen der Strömungskanäle ist zu beobachten. Das Anhaften von aus der Gasphase gebildeten SiO_2 -Partikeln (ähnlich Aerosilprozess) wird auf Grund der durchgeführten Analysen angezweifelt, kann jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wird auf Grundlage der Analysenergebnisse versucht eine Bornitrid(BN)-Beschichtung auf die produktionsfrischen Keramiken aufzubringen. Hierzu werden drei kommerziell erhältliche BN-Suspensionen, sowie reines hexagonales BN-Pulver getestet. Durch das Aufbringen einer dünnen BN-Schicht (30-80 μm) wird die Wärmeleitfähigkeit an der Oberfläche, im Vergleich zur Basiskeramik, etwa um den Faktor 60 verbessert. Die gleichmäßigere Temperaturverteilung bewirkt in weiterer Folge möglicherweise eine Verlangsamung der Gasphasenreaktion. Weiters wird Bornitrid in vielen Anwendungen als Hochtemperatur-Trennmittel eingesetzt. Auf Grund der Schmiereigenschaften, ähnlich dem Graphit, können evtl. auftretende Partikelanhaftungen ebenfalls reduziert werden.

Beschichtungsversuche zeigen, dass BN bei dünn aufgetragenen Schichten eine gute Haftung an der Basiskeramik besitzt. Risse und Abplatzungen von der Basiskeramik sind bis 900°C nicht festzustellen. Knapp unter 1000°C beginnt das Bornitrid in Luftatmosphäre zu oxidieren. BN reagiert mit den Oxidantien der Umgebungsluft zu Boroxid. Bei dünnen Schichten wird bei 1100°C nach 240-300 min sämtliches BN zu Boroxid umgesetzt. Bei dickeren Schichten bildet sich oberflächlich eine Boroxidschicht und schützt darunterliegendes Bornitrid vor Oxidation. An den alkalienhaltigen Keramiken LA10 und NT ist eine Glasbildung zu beobachten. Das gebildete Boroxid reagiert dabei mit den Alkalien der Basiskeramik unter Ausbildung einer glatten, transparenten Borglasurschicht. Bei zu dick aufgetragenen Schichten kommt es zu keiner Vollständigen Oxidation des BN und verbleibende BN-Partikel werden in dieser Glasmatrix eingeschlossen und vor weiterem Luftzutritt geschützt. An der MK20 Keramik ist keine Glasbildung festzustellen, dies ist auf das Fehlen von alkalischen Bestandteilen in der Keramik zurückzuführen.

Im Zuge der Thermoanalysen konnte der Oxidationsprozess des Bornitrids, sowie die Ausbildung einer „Glasphase“ festgestellt werden. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probenoberfläche sowie Querschnittsanalysen zeigen, dass sich das verbleibende BN auf den Bereich der Glasurschicht konzentriert. Vor allem Si und K sind lokal im Bereich der Glasurschicht zu finden. K scheint in einer ca. 30 μm dicken, zur BN Schicht benachbarten, Schicht in der Basiskeramik verarmt.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass die getesteten BN-Suspensionen sowie reines BN an Luftatmosphäre nur bis ca. 1000°C stabil sind und damit für die Anwendung auf Wärmespeicherkeramiken keine ausreichende thermische Stabilität besitzen. Aus der Reaktion des Boroxids mit alkalischen Bestandteilen der Basiskeramik kommt es in weitere Folge zur Ausbildung einer glasähnlichen Phase an der Keramikoberfläche. Diese zeigt eine sehr glatte Oberfläche, weist gegenüber den Basiskeramiken jedoch einen tieferen Erweichungspunkt auf.

7 Ausblick

Durch das Aufbringen einer thermisch gut leitenden Oberflächenschicht, zum Ausgleich von Temperaturgradienten in den Strömungskanälen von Monolithen, könnte das Zuwachsen auf Grund der Abscheidung von SiO_2 aus flüchtigen Si-haltigen Verbindungen möglicherweise verlangsamt werden. Die aufgebrachte Schicht muss neben einer guten Wärmeleitfähigkeit ähnliche physikalische Eigenschaften (Wärmedehnung, Schmelzpunkt) wie die Basiskeramik aufweisen, um eine gutes Haftungsvermögen zu erreichen. Weiters ist eine entsprechende Oxidationsbeständigkeit bei hohen Temperaturen erforderlich. Oxidkeramiken sind auf Grund der hohen Affinität des Sauerstoffs zum Silicium nicht geeignet, Nichtoxidkeramiken (Carbide, Nitride, Boride) sind unter den vorherrschenden Bedingungen (oxidierende Atmosphäre, Temperatur) an der Grenze ihrer Oxidationsbeständigkeit. In dieser Hinsicht sind material-technologische Weiterentwicklungen erforderlich.

Eine weitere, bereits in Versuchsanlagen realisierte Möglichkeit, besteht in der Verwendung von Kugelschüttungen als Wärmespeichermedium. Dabei nimmt man Anlagerung von SiO_2 an den Schüttungskugeln in Kauf, kann die gesamte Schüttung jedoch in regelmäßigen Abständen aus der Anlage entfernen und dabei gebildete SiO_2 -Anlagerungen entfernen. Nachteile weisen solche Wärmespeichermedien vor allem in Bezug auf die Strömungseigenschaften auf.

Um Anlagerungen von SiO_2 vollständig zu unterbinden, müssen Si-haltige Verbindungen vollständig aus dem zu reinigenden Abgasstrom entfernt werden. Dies ist zum einen durch die Adsorption an Aktivoberflächen (Aktivkohle, Kieselgel) zu erreichen, zum anderen können Si-haltige Verbindungen auch mittels Gaswäsche oder Tiefkühlung aus dem Gasstrom entfernt werden. Die Adsorption an Aktivkohlefiltern ist hierbei auf Grund der hohen Effizienz die bevorzugte Variante, das Gas muss jedoch vor dem Durchgang durch den Aktivkohlefilter getrocknet werden. Selbiges gilt für die Verwendung von Kieselgel, dieses ist weniger effizient als Aktivkohle kann jedoch im Gegensatz zu Aktivkohlefiltern regeneriert und wiederverwendet werden. Das Entfernen von Siloxanen mittels Gaswäsche in Ölen bzw. organischen Lösungsmitteln, oder durch Tiefkühlung von Gasen ist ebenfalls möglich, jedoch vergleichsweise aufwändig und meist verbunden mit einem hohen Energieeinsatz. Die Verwendung solcher Systeme für den Bereich der Abgasreinigung erweist sich in dieser Hinsicht als eher unattraktiv.

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| VOC | Flüchtige organische Verbindungen(engl. volatile organic compound(s)) |
| NMVOC | Flüchtige organische Verbindungen ohne Methan (engl. non methane volatile organic compounds) |
| HMCTS | Hexamethylcyclotrisiloxan |
| Hfac | Hexafluoraceton |
| TMVS | Trimethylvinylsilan |
| CVD | Chemische Gasphasenabscheidung (engl. chemical vapor deposition) |
| LPCVD | Niederdruck-CVD (engl. low pressure chemical vapor deposition) |
| APCVD | CVD bei Atmosphärendruck (engl. atmospheric pressure chemical vapor deposition) |
| BN | Bornitrid |
| h-BN | Hexagonales Bornitrid |
| TNV | Thermische Nachverbrennung |
| RNV | Regenerative thermische Nachverbrennung |
| REM | Rasterelektronenmikroskop |
| EDS | Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy) |
| SE | Sekundärelektronen |
| BSE | Rückstreuelektronen (engl. back scattered electrons) |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1 | Anlagenschema einer 2-Kammer RNV Anlage [1] | 5 |
| 2.2 | Anlagenschema einer 3-Kammer RNV Anlage [1] | 6 |
| 2.3 | Aufnahmen unterschiedlicher Ausführungen eines Wärmespeicherbettes | 7 |
| 3.1 | Möglicher Oxidationsmechanismus von Si-CH ₃ Gruppen [19] | 12 |
| 3.2 | SiO ₂ -Anlagerungen auf Anlagen- und Maschinenbauteilen | 14 |
| 3.3 | Schematische Darstellung eines CVD-Prozesses [22] | 16 |
| 3.4 | Temperaturabhängigkeit der Abscheiderate bei CVD-Prozessen [22] | 17 |
| 3.5 | Grenzschicht bei CVD-Verfahren [24] | 18 |
| 3.6 | Unterschied in der Grenzschichtdicke bei APCVD- und LPCVD-Verfahren | 18 |
| 3.7 | Anwachsverhalten an Strömungskanälen von Wärmespeichermonolithen und skizzenhafter Wärmeübergang an den Keramikflächen [28] | 20 |
| 3.8 | Entstehung von Partikeln aus der Gasphase [29] | 21 |
| 4.1 | Dilatometer- und DSC-Messung der produktionsfrischen Keramik | 24 |
| 4.2 | Dilatometermessung der eingesetzten NT Keramiken und des Abriebs | 26 |
| 4.3 | DSC-Messungen der eingesetzten Keramiken und deren Ablagerungen | 27 |
| 4.4 | Lichtmikroskopische Aufnahmen der Ablagerungen auf der NT Basiskeramik | 29 |
| 4.5 | Stirnseitige Ablagerungen auf der MK 20 Basiskeramik | 29 |
| 4.6 | Aufnahmen von Bruchflächen der Basiskeramik NT | 30 |
| 4.7 | Aufnahmen der Oberfläche der Basiskeramik NT und EDS-Spektren aus den Zonen 1 und 2 | 31 |
| 4.8 | SE- und Rückstreuelektronenbild der verwendeten NT Keramik (Megtec, Anguil) | 33 |
| 4.9 | EDS-Spektren aus den Zonen 1-4 der Probe Megtec | 34 |
| 4.10 | SE- bzw. AsB-Aufnahme der geschliffenen Megtec Probe inkl. Elementverteilungsbilder für Si, O, K, Al. Bildbreite 540µm. | 35 |
| 4.11 | EDS-Spektrum zu Zone 1 Abb. 4.10b | 36 |
| 4.12 | EDS-Spektrum zu Zone 2 Abb. 4.10b | 36 |
| 4.13 | EDS-Spektrum zu Zone 5 Abb. 4.10b | 36 |
| 4.14 | SE- bzw. AsB-Aufnahme der geschliffenen Anguil Probe inkl. Elementverteilungsbilder für Si, O, K, Al. Bildbreite 560µm. | 38 |
| 4.15 | EDS-Spektrum zu Zone 1 Abb. 4.14b | 39 |
| 4.16 | EDS-Spektrum zu Zone 2 Abb. 4.14b | 39 |
| 4.17 | EDS-Spektrum zu Zone 3 Abb. 4.14b | 39 |
| 4.18 | REM Aufnahmen der MK20 Probe | 40 |
| 4.19 | Proben nach der DSC- bzw. Dilatometermessung über 1200°C | 42 |

| | | |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.20 | Pulverdiffraktogramm des abgeseihten SiO ₂ -Abriebs, Probe Megtec | 43 |
| 4.21 | Morphologie von ZnO Dünnschichten bei unterschiedlichen Substrattemperat- turen [31] | 45 |
| 4.22 | Morphologie von SiC Dünnschichten bei unterschiedlichen Substrattemperatu- ren [23] | 45 |
| 4.23 | SiO ₂ -Aufwachsungen an Wärmespeicherkeramiken | 46 |
| 5.1 | Dreimalig mittels Sprühen beschichtete MK20 Keramik | 51 |
| 5.2 | MK20 und LA10 Keramik nach dem Erhitzen auf 1000°C für 30 min | 53 |
| 5.3 | Einmalig mit BN beschichtete Proben nach dem Aufheizen auf 1100°C für 240min. ESK Ekamold Beschichtung. | 55 |
| 5.4 | Dreimalig mit BN beschichtete Proben nach dem Aufheizen auf 1100°C für 240min. ESK Ekamold Beschichtung | 56 |
| 5.5 | TG-DSC-Analyse und Massenspektrum der BN+LA10 Pille | 59 |
| 5.6 | TG-DSC-Analyse und Massenspektrum der BN+SiO ₂ Pille | 61 |
| 5.7 | Hexagonales BN-Pulver (9,26mg; Pt-Tiegel; 130ml/min N ₂) | 63 |
| 5.8 | Hexagonales BN-Pulver (10,31mg; Pt-Tiegel; 100ml/min He + 30ml/min O ₂) | 64 |
| 5.9 | Vergleich der TG-DSC-Messungen BN+LA10, BN+SiO ₂ | 65 |
| 5.10 | Dilatometermessungen Vergleich BN+LA10, BN+SiO ₂ , SiO ₂ , LA10 | 65 |
| 5.11 | BN Spray auf NT Basiskeramik nach 240 min bei 1000°C und zusätzlichen 100 min bei 1100°C | 67 |
| 5.12 | EDX-Spektren zu den markierten Zonenbereichen in Abb. 5.11 | 68 |
| 5.13 | Einmalig mit Suspension aus reinem BN und H ₂ O beschichtet und anschließend für 30 min auf 1000°C erhitzte LA10 Keramik | 69 |
| 5.14 | EDX-Spektren zu den markierten Zonenbereichen in Abb. 5.13 | 70 |
| 5.15 | Querschnittsflächen der ESK beschichteten NT Probe | 72 |
| 5.16 | Elementverteilungsbilder der Querschnittsfläche NT Probe (Bildausschnitt Abb. 5.15c) | 73 |
| 5.17 | Querschnittsflächen der mit reinem BN-Pulver beschichteten LA10 Probe . . | 75 |
| 5.18 | Elementverteilungsbilder der Querschnittsfläche LA10 Probe (Bildausschnitt Abb.5.17c | 76 |
| 5.19 | Elementverteilungsbilder des partikelförmigen Einschlusses der LA10 Probe (Bildausschnitt Abb. 5.17e | 77 |
| 5.20 | EDX-Spektren aus gewählten Zonenbereichen | 78 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1 | Anwendungsbereiche thermischer Abgasreinigung [1] | 4 |
| 3.1 | Chemisch-physikalische Eigenschaften verschiedener Silane [9] | 8 |
| 3.2 | Chemisch-physikalische Eigenschaften verschiedener Siloxane [16] | 10 |
| 3.3 | Zünd- und Flammpunkte unterschiedlicher Silane und Siloxane | 11 |
| 3.4 | Zusammenfassung wichtiger Verbindungen in der Halbleiterprozesstechnik [10] | 13 |
| 3.5 | Flüchtige Verbindungen nach Produktionsschritten in der Halbleiterprozess- technik [10] | 13 |
| 4.4 | Quantitative Auswertung zu Zone 5 Abb. 4.10b | 34 |
| 4.1 | Quantitative Auswertung zu Zone 1 Abb. 4.10b | 36 |
| 4.2 | Quantitative Auswertung zu Zone 2 4.10b | 36 |
| 4.3 | Quantitative Auswertung zu Zone 5 Abb. 4.10b | 36 |
| 4.8 | Quantitative Auswertung zu Zone 3 Abb. 4.14b | 37 |
| 4.5 | Quantitative Auswertung zu Zone 1 4.14b | 39 |
| 4.6 | Quantitative Auswertung zu Zone 2 4.14b | 39 |
| 4.7 | Quantitative Auswertung zu Zone 3 Abb. 4.14b | 39 |
| 5.1 | Chemisch-physikalische Eigenschaften von h-BN und c-BN [41] [42] [34] . . . | 48 |
| 5.2 | Zusammensetzung verschiedener Bornitrid Standardsuspensionen | 50 |

Literaturverzeichnis

- [1] *Kapitel* Regenerative Systems. In: LEWANDOWSKI, David A.: *Design of thermal oxidation systems for volatile organic compounds*. Lewis Publishers, 2000, S. 217ff
- [2] PAZDERNIK, Katja ; ANDERL Michael ; GANGL Marion ; GÖTTLICHER Sabine ; KÖTHER Traute ; POUPA Stephan ; PURZNER Maria ; STRANNER Gudrun ; ZECHMEISTER Andreas: Emissionstrends 1990-2009, Ein Überblick über die österreichischen Verursacher von Luftschadstoffen (Datenstand 2011) / Umweltbundesamt. 2011. – Forschungsbericht
- [3] *Kapitel* Oxidationsverfahren. In: FITZ Wolfgang ; KERN Heinz: *Reinigung von Abgasen*. Vogel Buchverlag, 1992, S. 180–193
- [4] *VDI Berichte 525, Katalytische und thermische Verfahren der Abgasreinigung, Tagung Mannheim. A. Scheuer ; R. Wilkes: Die Bedeutung der katalytischen und thermischen Abgasreinigungsverfahren - ein Vergleich mit anderen Verfahren, S. 75ff.* 1985
- [5] CARLOWITZ, O. ; NESSE, O.: Ansatzpunkte zur konzeptionellen und betrieblichen Optimierung von thermischen Abgasreinigungsanlagen mit regenerativer Abluftvorwärmung. In: *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft* 65 (2005), S. 320–327
- [6] DOEDENS, H. ; KAHN, R. ; J.STOCKINGER ; GLÜSING, J.: *BMBF-Verbundvorhaben, Erprobung einer nichtkatalytischen thermischen Oxidation zur Behandlung von Abluft aus der mechanisch-biologischen Abfallbehandlung*. www.deponie-stief.de (09.02.2012),
- [7] RÜSKAMP, Bernd ; CARLOWITZ, Otto ; NEESE, Olaf ; DAMMEYER, Karl H.: Neue thermische Abgasreinigungstechnologie mit regenerativer Abluftvorwärmung für Abgase mit Anteilen siliziumorganischer Verbindungen (2. Phase) / Lufttechnik Bayreuth GmbH & Co. KG (LTB). 2009. – Forschungsbericht
- [8] *Silane*. Römpp online, 20.10.2011
- [9] *Kapitel* Das Silicium. In: WIBERG Nils: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Bd. 102. de Gruyter, 2007, S. 944ff
- [10] TIMMS, P.L.: The Chemistry of Volatile Waste from Silicone Wafer Processing. In: *J. Chem. soc.* (1999), S. 815–822
- [11] RÖMPP: *Siloxane*. Römpp online, 16.02.2012
- [12] *Kapitel* Organosiliciumverbindungen. In: BÜCHEL, K.H. ; MORETTO, H. ; P.WODITSCH: *Industrielle Anorganische Chemie*. Wiley-VCH, 1999, S. 301ff

- [13] DEWIL, Raf ; APPELS, Lise ; BAEYENS, Jan: Energy use of Biogas hampered by the Presence of Siloxanes. In: *Energy Conversion and Management* 47 (2005), S. 1711–1722
- [14] HERTZLER, Christopher: *Treatment System For Removing Hazardous Substances From A Semiconductor Process Waste Gas Stream, Patent US 2001/0048902 A1*. 2001
- [15] ALDRICH: *Products For Materials Science, S. 319ff*. 2004-2005
- [16] PORTMANN, Mira: Siloxane in der Umwelt und im Klärgas / Baudirektion Kanton Zürich, AWEL Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft. 2009. – Forschungsbericht
- [17] HIDDING, B.: *Untersuchung der Eignung von Silanen als Treibstoffe in der Luft- und Raumfahrt*, Heinrich Heine Universität Düsseldorf, Diplomarbeit, 2004
- [18] HANNEBAUER, Bernd: The Combustion of SiCl₄ in hot O₂/H₂ Flames. In: *Zeitschrift für allgemeine Chemie* 629 (2003), S. 1485–1490
- [19] GRAIVER, D. ; FARMIER, K.W. ; NARAYAN, R.: A Review of the Fate and Effects of Silicones in the Environment. In: *Journal of Polymers and the Environment* 11 (2003), S. 129–136
- [20] FINOCCHIO, Elisabetta: Decomposition of hexamethylcyclotrisiloxane over solid oxides. In: *Chemosphere* 72 (2008), S. 1659–1663
- [21] AJHAR, M. ; TRAVESSET, M. ; YÜCE, S. ; MELIN, T.: Siloxane Removal from Landfill and Digester Gas A Technology Overview. In: *Bioresource Technology* 101 (2010), S. 2913–2923
- [22] CHOY, K.L.: Chemical vapour deposition of coatings. In: *Progress in Materials Science* 48 (2003), S. 57–170
- [23] XU, Y. ; CHENG, L. ; ZHANG, L. ; ZHOU, W.: Morphology and Growth Mechanism of Silicon Carbide Chemical Vapor Deposited at low Temperatures and normal Atmosphere. In: *Journal of Materials Science* 34 (1999), S. 551–555
- [24] STRINGFELLOW, G ; EDITIERT VON ANDREW R BARRON; RICE UNIVERSITY TEXAS: *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*. Academic Press, 1994
- [25] PIERSON, H. O. ; EDITIERT VON ANDREW R BARRON; RICE UNIVERSITY TEXAS: *Handbook of Chemical Vapor Deposition - Surface Reaction limited Growth in CVD*. Noyes Publications, Park Ridge, 1992
- [26] *Kapitel Konvektion*. In: CHRISTEN, Daniel S.: *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik*. Springer, 2010, S. 229ff
- [27] *Kapitel Konvektiver Wärmeübergang und Nusselt-Zahl*. In: POLIFKE, Wolfgang ; KOPITZ Jan: *Wärmeübertragung Grundlagen, analytische und numerische Methoden*. Pearson Studium, 2009, S. 221

- [28] CARLOWITZ, O. ; NESSE, O.: Entwicklung einer thermischen Abgasreinigungsanlage mit regenerativer Abluftvorwärmung für Abgase mit siliziumorganischen Verbindungen. In: *VDI-Berichte 1893*, 2005
- [29] *Kapitel Formation of Solids from the Gas Phase.* In: SCHUBERT Ulrich ; HÜSING, Nicola: *Synthesis of Inorganic Materials.* Wiley-VCH, 2005, S. 112–119
- [30] RÖMPP: *Siliciumdioxid.* Römpp online, 27.03.2012
- [31] POLLEY, T. ; CARTER, B.: Zone model for Zinc Oxide Deposition by Combustion Chemical Vapor Deposition. In: *Thin Solid Films* 284 (2001), S. 177–184
- [32] BAREA, Rafael ; OSENDI, Maria I. ; FERREIRA, Jose M. ; MIRANZO, Pilar: Thermal conductivity of highly porous mullite material. In: *Acta Materialia* 53 (2005), S. 3313–3318
- [33] *Kapitel THERMAL CONDUCTIVITY OF DIELECTRIC FILMS.* In: TRITT, Terry M.: *Experimental Studies on Thermal Conductivity of Thin Films and Superlattices.* Kulwer Academic/Plenum Publishers, 2010, S. 171–172
- [34] RUISINGER, Bernd ; DAMASCH, Ralf: Vom Lippenstift zum Superabrasiv - Die unbegrenzten Anwendungsmöglichkeiten keramischer Werkstoffe am Beispiel von Bornitrid. Seminar 2006. / Informationszentrum Technische Keramik. 2006. – Forschungsbericht
- [35] HAUBNER, R. ; WILHELM, M. ; WEISSENBACHER, R. ; LUX, B.: High Performance non-oxide Ceramics II Boron Nitrides - Properties, Synthesis and Applications. In: *Structure and Bonding* 102 (2002), S. 1–46
- [36] PAINE, Robert T. ; NARULA, Chaitanya K.: Synthetic Routes to Boron Nitride. In: *Chemical Reviews* 90 (1990), S. 73–91
- [37] JOCHEN GREIM, Karl A. S.: *Boron Carbide, Boron Nitride, and Metal Borides.* Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, December 2006
- [38] R.H. WENTDORF, Jr.: Synthesis of the Cubic Form of Boron Nitride. In: *The Journal of Chemical Physics* 34, 4 (1961), S. 809–812
- [39] MADELUNG, O. ; RÖSSLER, U. ; SCHULZ., M.: *Boron Nitride (BN) Lattice Parameters.* SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database, 27.03.2012
- [40] AKIRA, Sawoaka: Boron Nitride: Structural Changes by Shock Compression and Preparation of Superhard Compacts by very High-Pressure Sintering. In: *American Ceramic Society Bulletin* 62 (1983), S. 1379–83
- [41] LEVINSHTEIN, Michael E. (Hrsg.) ; RUMYANTSEV, Sergey L. (Hrsg.) ; SHUR, Michael S. (Hrsg.): *Properties of Advanced Semiconductor Materials : GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe.* Wiley, 2001. – S. 67ff.

-
- [42] IOFFE PHYSICAL TECHNICAL INSTITUTE: *Boron Nitride*.
<http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/BN/index.html> (08.12.2011), . – St.
Petersburg
- [43] *Kapitel Keramik*. In: BÜCHEL, K.H. ; MORETTO, H. ; P.WODITSCH: *Industrielle Anorganische Chemie*. Wiley-VCH, 1999, S. 501ff
- [44] OLAF, Binkle: *Keramische Beschichtung für Verbrennungskessel, Patent EP 1386983 B2*. 2004