

DK 666.762.1:66.046.594:533.9:662.951.2

Verdampfungsuntersuchungen am System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ mit einem HF-Plasmabrenner

Von Walther Kessler, W. Jantsch, München; Aleksander Majdič, Bonn, und Franz Gebhardt, Aachen

(Vortrag vor dem FA III der DGG am 17. Oktober 1974 in Frankfurt (Main))

(Eingegangen am 28. November 1974)

Es wurde die Verdampfung von Feststoffen aus dem System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ in einem strömenden N_2 -Plasma untersucht. Die Untersuchungsmethode gestattet die Registrierung verdampfender Komponenten im Dampfraum als Funktion der Verdampfungszeit. Auf Grund dieser Messungen, von Mikrosonden-Rückstandsanalysen und von thermodynamischen Berechnungen wurde der Verdampfungsmechanismus ermittelt.

Es wurde festgestellt, daß auf 1900 bis 2000 °C erhitzter Mullit nicht kongruent verdampft, sondern schmilzt und

bevorzugt SiO_2 abgebaut wird. Als Rückstand bleibt Korund. Der Abbau der Proben im System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ verläuft über die Suboxide SiO und AlO . Die Banden dieser Suboxide konnten spektroskopisch in kühleren Zonen der Fackel nachgewiesen werden. Für diesen Abbaumechanismus spricht auch die Tatsache, daß die Verdampfungs geschwindigkeit bei zunehmendem Sauerstoffpartialdruck in der Fackel abnimmt und bei steigendem Wasserstoffpartialdruck für das Siliciumoxid sehr stark, aber für das Aluminium und seine Suboxide nur geringfügig zunimmt.

Investigation of evaporation in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system with a high frequency plasma jet

The evaporation of solid alumino-silicates in a N_2 plasma torch has been investigated. The method allows the registration of the volatilizing components in the vapour space as function of evaporation time. The mechanism of evaporation has been determined from these measurements, micro-probe analyses of residues and thermodynamic calculations.

It has been shown that at 1900 to 2000 °C mullite does not evaporate congruently but melts and loses silica leaving

corundum as residue. Decomposition of alumino-silicates includes production of SiO and AlO which can be found spectroscopically in the cooler parts of the jet. This mechanism of decomposition implies that the rate of evaporation decreases with increasing oxygen partial pressure in the jet and increases rapidly with increasing hydrogen partial pressure for silica but increases only slightly for aluminium and its suboxides.

Etudes de volatilisation dans le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ à l'aide d'un chalumeau à plasma HF

On étudie la volatilisation des matières solides du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ dans un courant de plasma N_2 . La méthode utilisée permet d'enregistrer, dans la chambre de volatilisation, les composants volatilisés en fonction de la durée de leur volatilisation. On détermine le mécanisme de la volatilisation en se basant sur ces mesures et des mesures effectuées par analyse des résidus à la microsonde et en s'aidant de calculs thermodynamiques.

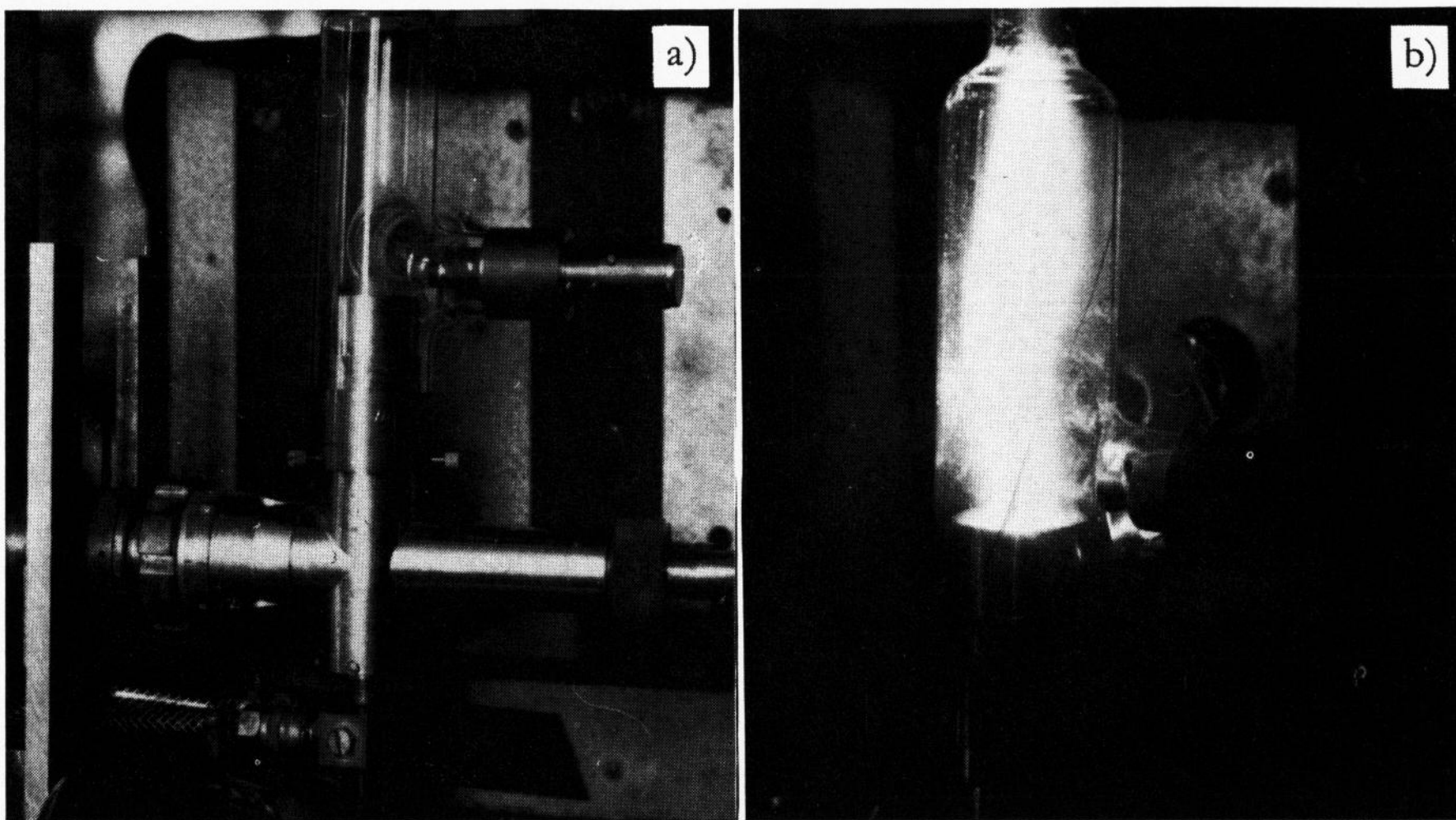
On constate que la mullite portée de 1900 à 2000 °C ne se volatilise pas de manière congruente, mais qu'elle fond et que le SiO_2 se dégrade préférentiellement, donnant comme résidu

du corindon. La dégradation des échantillons du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ passe par les sous-oxydes SiO et AlO . Les bandes de ces sous-oxydes ont pu être mises en évidence par spectroscopie dans les zones les plus froides de la torche. Ce mécanisme de dégradation est également confirmé par le fait que la vitesse de volatilisation diminue lorsque la pression partielle d'oxygène croît dans la torche et que, lorsque la pression partielle d'hydrogène augmente, cette vitesse augmente très fortement pour l'oxyde de silicium et très faiblement seulement pour l'aluminium et ses sous-oxydes.

Neue technologische Prozesse in der Industrie (Glas-, Metall- und Reaktortechnik), die nur bei sehr hohen Temperaturen wirtschaftlich durchführbar sind, stellen an das jeweilige Feuerfestmaterial hohe Anforderungen. Daher kommt unter anderem der Kenntnis des Verdampfungsverhaltens keramischer Erzeugnisse wachsende Bedeutung zu. Zu den bekannten Verfahren zur Gewinnung thermodynamischer Daten bei hohen Temperaturen gehören die Gewichtsverlustmessungen (Langmuir- und Knudsen-Methode) und die Rückstoßmessungen (Torsions-Effusionsmethode) während der Verdampfung.

Bei den genannten Methoden wird das zu untersuchende Material im Vakuum in einem Hochtemperaturofen erhitzt, wobei sowohl die Probe als auch deren Halterung dieselbe Temperatur annehmen. Das Auftreten von chemischen Reaktionen zwischen Trägermaterial und Probe beeinträchtigt diese Verfahren.

Die Untersuchung des thermischen Abbaus mit einem HF-Plasmabrenner gestattet, Praxisbedingungen besser zu simulieren (Atmosphäre; dynamische Verdampfung, d. h. die verdampfenden Teilchen verlassen das System). Gleichzeitig gestattet diese Methodik die Erfassung verdampfender Komponenten als Funktion



Bilder 1 a und b. Verdampfungsapparatur
a) außer Betrieb;
b) während der Verdampfung.

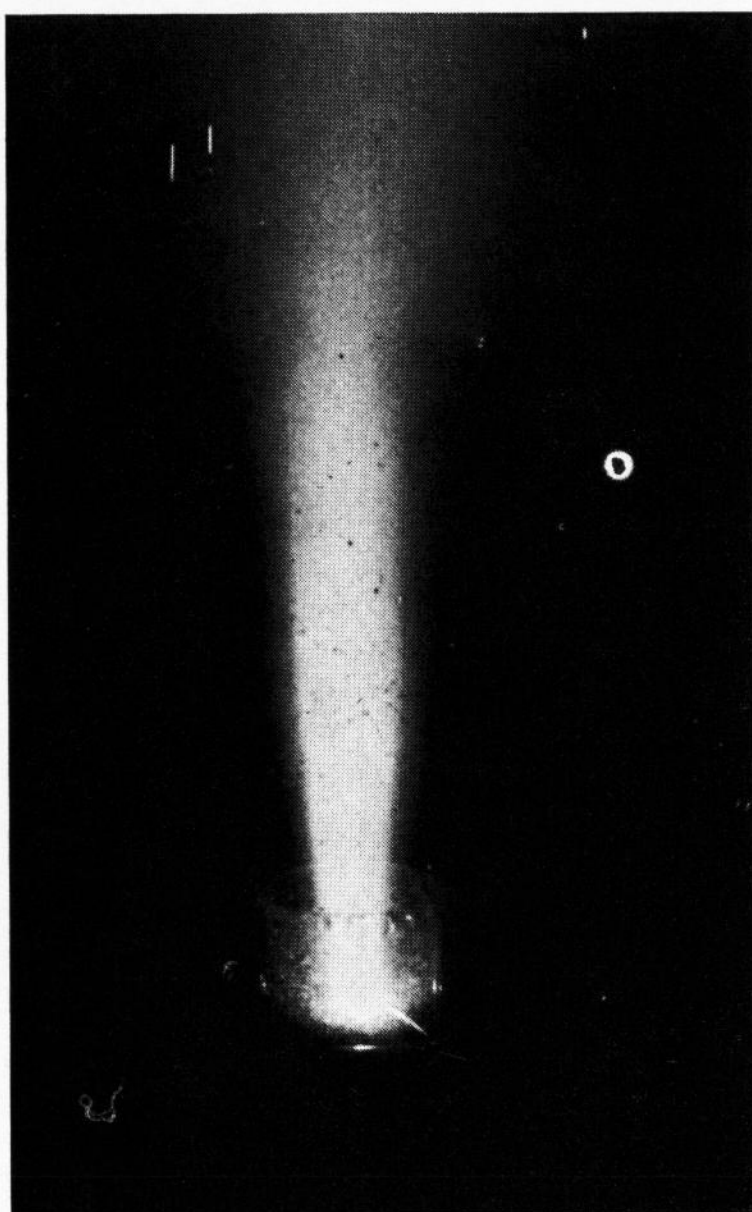


Bild 2. Verdampfung in der Plasmafackel.

Tabelle 1. Gegenüberstellung thermischer Untersuchungsmethoden zum Verdampfungsstudium

	Plasmafackel	Hochtemperaturofen
Mechanismus des Aufheizens	Energietransport vom Plasma zur Probe durch Elektronen und Photonen	Energietransport vom Heizelement bzw. vom Trägermaterial zur Probe
Vorteile	<ol style="list-style-type: none"> 1. Probenhalterung bleibt kalt 2. Anregung verdampfender Komponenten zur Lichtemission 3. Wahl einer beliebigen Atmosphäre über das Plasma-Arbeitsgas 	Gute Variationsmöglichkeit der Probentemperatur innerhalb des Arbeitsbereiches
Nachteile	Geringe Variationsmöglichkeit der Probentemperatur	<ol style="list-style-type: none"> 1. Kontakt des Probenmaterials mit gleich heißem Trägermaterial (Halteung) 2. Dampfkomponenten sind nicht direkt erfassbar 3. Wahlmöglichkeit der Atmosphäre ist begrenzt.

der Zeit. Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahren sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

1. Versuchsanordnung

Als Verdampfungsquelle wurde die Plasmafackel eines 2,4-GHz-Plasmaabrenners verwendet [1 bis 3].

Das Plasma brennt von einem wassergekühlten Kupferinnenleiter weg frei in einen durch einen Duran-Glaszylinder abgegrenzten Raum hinein (Bilder 1 a und b und 2). Der Innenleiter dient gleichzeitig als Probenhalterung (Bild 3); er bleibt während der Versuchsdurchführung auf Zimmertemperatur. Durch Öffnungen im Kupferinnenleiter kann in den Reaktionsraum Flüssigkeit, z. B. Wasser oder wäßrige Salzlösung, eingebracht werden. Die Variation der Atmosphäre im Reaktionsraum läßt sich über die Anwendung von verschiedenen Plasmaarbeitsgasen erreichen. Die Strömungsgeschwindigkeit des Plasmas betrug während der Messungen $3,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Durch eine am Duran-Zylinder seitlich angebrachte Vorrichtung (Bilder 1 a und b) können stabförmige Proben direkt horizontal in das Plasma eingebracht werden.

Im Zentrum der Plasmafackel können Temperaturen von 5000 bis 10000 K erreicht werden. Die verdampfenden Probenkomponenten bzw. Abbauprodukte werden zur Lichtemission angeregt. Das vom Plasma 10 mm oberhalb der Probe emittierte polychromatische Licht wird durch einen 1,5-m-Gitterspektrografen in die einzelnen Wellenlängenanteile zerlegt und fotografisch registriert. An Hand spezifischer Lichtsignale können

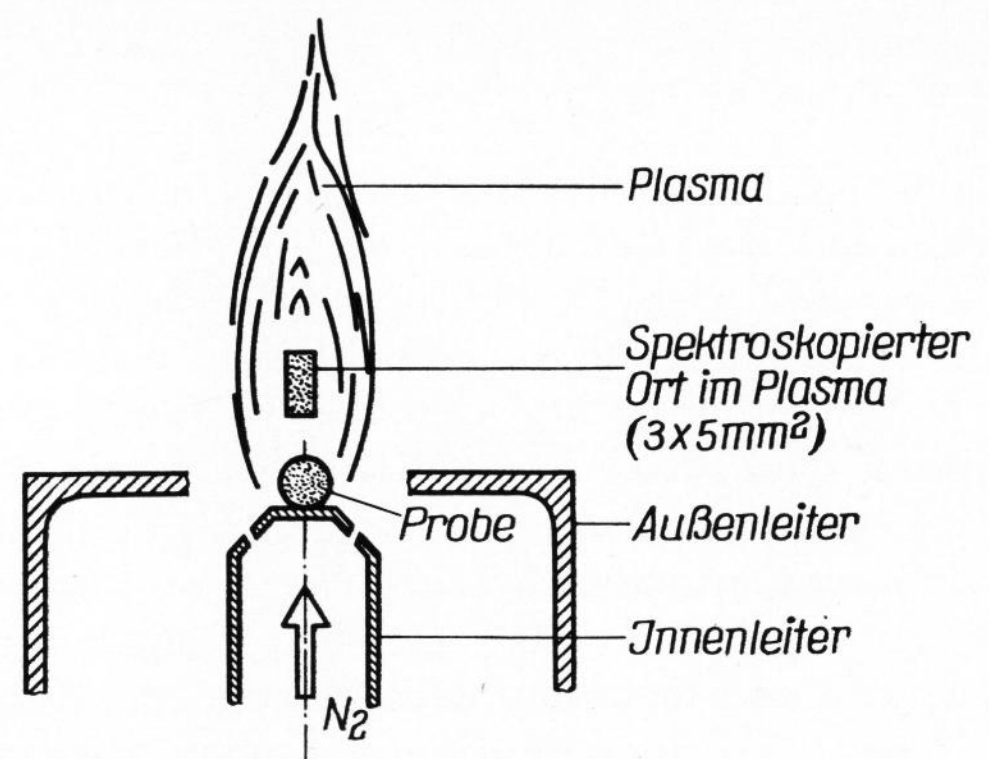
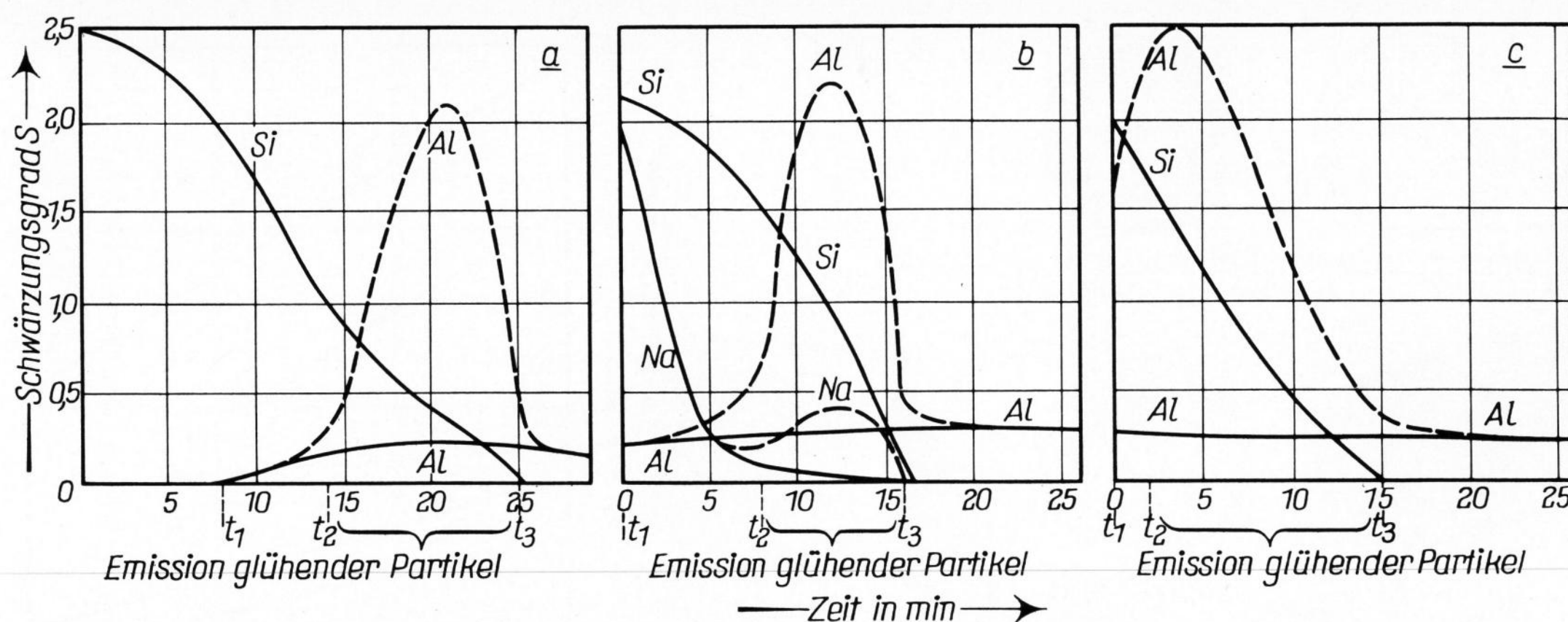


Bild 3. Schema der Verdampfungsdurchführung.



Bilder 4a bis c. Verdampfung in N_2 -Atmosphäre

- a) des Schmelzproduktes $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 10/90$ (Einwaage 10 mg);
- b) von industriellem Schmelzmullit;
- c) des Schmelzproduktes $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 90/10$ (Einwaage 10 mg).

die DampfkompONENTEN identifiziert werden. Die Konzeption der fotografischen Registrieranlage gestattet sowohl eine Integration der Lichtsignale als auch die quantitative Auswertung der Häufigkeit der Lichtsignale als Funktion der Zeit.

Die Temperatur der durch das Plasma erhitzten Probenoberfläche wird mit einem Präzisions-Glühfadenpyrometer mit vergrößernder Spezialoptik gemessen. Gleichzeitig lassen sich mit dem Pyrometer die Vorgänge an der Probenoberfläche beobachten.

Die Plasmazündung erfolgt nach dem Einstellen einer definierten Atmosphäre im Duran-Zylinder, wobei sich die dem Plasma ausgesetzte Probenoberfläche auf sehr hohe Temperaturen — bei den vorliegenden Proben auf Schmelztemperatur — erhitzt. Die geschmolzenen Proben nehmen Kugelgestalt an.

2. Verdampfung im System Al_2O_3 - SiO_2

Wie das Phasendiagramm für das System Al_2O_3 - SiO_2 zeigt, ist Mullit die einzige stabile Verbindung der beiden Komponenten. Infolge der zunehmenden Verwendung von Mullit enthaltendem Feuerfestmaterial in der Glas- und Stahlindustrie wurden die Untersuchungen zunächst am System Al_2O_3 - SiO_2 [4 bis 9] durchgeführt. Als Proben standen zur Verfügung: Industrieller Schmelzmullit (Zusammensetzung (in Gew.-%): 78,4 Al_2O_3 ; 20,9 SiO_2 ; 0,30 Na_2O ; 0,07 Fe_2O_3 ; 0,10 CaO ; Dichte: 3,21 g/cm^3 ; offene Porosität: 2%), hochreines Aluminiumoxid, hochreines Siliciumdioxid sowie Mischungen dieser beiden Oxide ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 90/10, 80/20, 70/30$ usw., angegeben in Gew.-%). Die beiden Ausgangssubstanzen Al_2O_3 und SiO_2 sowie deren Mischungen wurden in einem Hochtemperaturofen in Molybdäntiegeln erschmolzen. Zur Vermeidung von Verdampfungsverlusten wurde das Einschmelzen im bedeckten Tiegel durchgeführt.

Zur Durchführung der Verdampfungsversuche in der HF-Plasmafackel wurde als Arbeitsgas (Atmosphäre) zunächst Stickstoff gewählt.

Die Untersuchungen zeigten, daß der thermische Probenabbau im System Al_2O_3 - SiO_2 drei charakteristische Phasen durchläuft:

In der ersten Phase, die mit dem Zeitpunkt t_1 endet, verdampfen fast ausschließlich Sauerstoffverbindungen von Silicium. Zum Zeitpunkt t_1 treten Gasblasen aus der

Probe aus, und gleichzeitig beginnt die Verdampfung von Sauerstoffverbindungen des Aluminiums.

In der zweiten Phase, zwischen den Zeitpunkten t_1 und t_2 , steigt die Verdampfung von Aluminiumoxiden langsam an, und die von Siliciumoxiden und Natriumoxid nimmt weiterhin ab. Zum Zeitpunkt t_2 ist die Probe soweit an Siliciumdioxid verarmt, daß es an ihrer Oberfläche zu einer Emission glühender Teilchen kommt. Diese emittierten Teilchen sind chemisch nicht einheitlich zusammengesetzt. Der größte Anteil (das sind 92%) besteht nach Mikrosondenuntersuchungen aus reinem Aluminiumoxid. Die restliche Substanz ist glasig durchsichtig und setzt sich aus Natriumoxid und Siliciumdioxid zusammen. Ein einheitliches Natrium-silicat wurde nicht nachgewiesen.

In der dritten Phase, innerhalb des Zeitraumes t_2 bis t_3 , erreicht die Verdampfung an Aluminiumverbindungen ein scheinbares Maximum. Diese hohe Aluminiumkonzentration in der Plasmafackel wird durch die im Dampfraum befindlichen glühenden Teilchen von Aluminiumoxid hervorgerufen. Zum Zeitpunkt t_3 treten Siliciumdioxid und Natriumoxid nicht mehr in der Plasmafackel auf, und es verdampfen dann nur noch Oxide des Aluminiums.

Das zeitliche Auftreten dieser drei charakteristischen Zustände hängt von der chemischen Zusammensetzung der Probe ab. Die Bilder 4a bis c zeigen die Verdampfung des Mullits und von zwei Schmelzen des Systems SiO_2 - Al_2O_3 als Funktion der Zeit. Tabelle 2 gibt den Einfluß der chemischen Probenzusammensetzung auf

Tabelle 2. Charakteristische Verdampfungszeiten als Funktion der chemischen Zusammensetzung der Probe

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ in Gewichtsanteilen ¹⁾	t_1 in min	t_2 in min	t_3 in min
90/10	0	2	12
80/20	0	4	12
70/30	0	8	15,5
60/40	2	7	16
50/50	5	12	20
40/60	8	12,5	19
30/70	8	12	20
20/80	8	20	22
10/90	8	18	25

¹⁾ Ausgangsmischung des untersuchten Schmelzproduktes (Einwaage 10 mg)

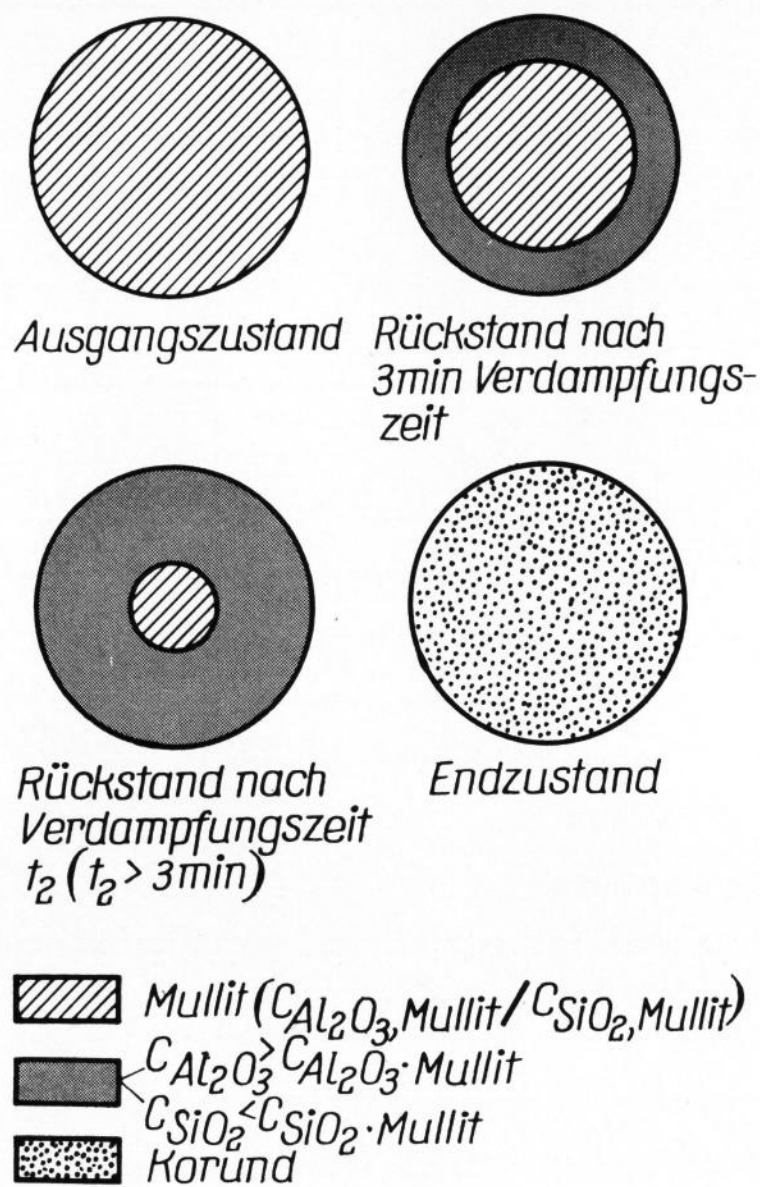


Bild 5. Schematische Darstellung der Mikrosonden-Rückstandsanalysen.

das zeitliche Auftreten der drei Zustandspunkte t_1 , t_2 und t_3 an.

3. Rückstandsanalysen

Die Verdampfung des industriellen Schmelzmullits wurde nach bestimmten Zeitabschnitten unterbrochen, der jeweilige Rückstand angeschliffen und auf der freigelegten Fläche mit einer Mikrosonde die Elementverteilung von Aluminium und Silicium bestimmt (Bild 5).

Die Mikrosondenuntersuchungen bestätigten die Aussage der Verdampfungsdiagramme (Bilder 4a bis c). Mit zunehmender Verdampfungsdauer verarmt das thermisch belastete Probengebiet immer mehr an SiO_2 . Nach t_3 konnte nur noch Aluminium festgestellt werden. Mit dem Polarisationsmikroskop findet man als Rückstand nach t_3 nur noch Korundkristalle, die in ihrem Gitteraufbau stark gestört sind (die Abkühlung auf Zimmertemperatur erfolgt nach dem Erlöschen der Fackel sehr schnell). Der Rückstand der Proben enthält nach dem Zeitpunkt t_3 maximal 3% SiO_2 .

4. Verdampfungstemperatur

Die synthetisch hergestellten kieselsäurereichen Proben (Gewichtsverhältnis $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 90:10$ bis $70:30$), an deren Oberfläche bei Beginn der Verdampfung keine Gasblasen sichtbar werden, besitzen eine homogene Oberflächentemperatur von 1900 bis 2000 °C. Bei den Proben, die nach dem Zeitpunkt t_1 das Auftreten von Gasblasen zeigen, herrscht eine inhomogene Temperaturverteilung vor. An den Stellen, an denen sich die Gasblasen bilden, wurden Temperaturen von 1750 bis 2000 °C gemessen, die restliche Probenoberfläche weist Temperaturen bis zu 1700 °C auf. Die Stelle, an der sich die Gasblasen bilden, ist nach dem Zeitpunkt t_2 gleichzeitig Ort der Emission der glühenden Teilchen. Die Temperaturverhältnisse bleiben gleich, d. h. der beobachtete Oberflächenausschnitt ($2,75 \text{ mm}^2$) der Probe, an dem Gasblasen auftreten und glühende Teilchen emittiert werden, ist heißer als seine Umgebung. Zum Zeitpunkt t_3 tritt an der Probenoberfläche ein Temperatursprung ein. Die Oberfläche zeigt nach t_3 wieder eine homogen verteilte Temperatur von 2100 bis 2250 °C.

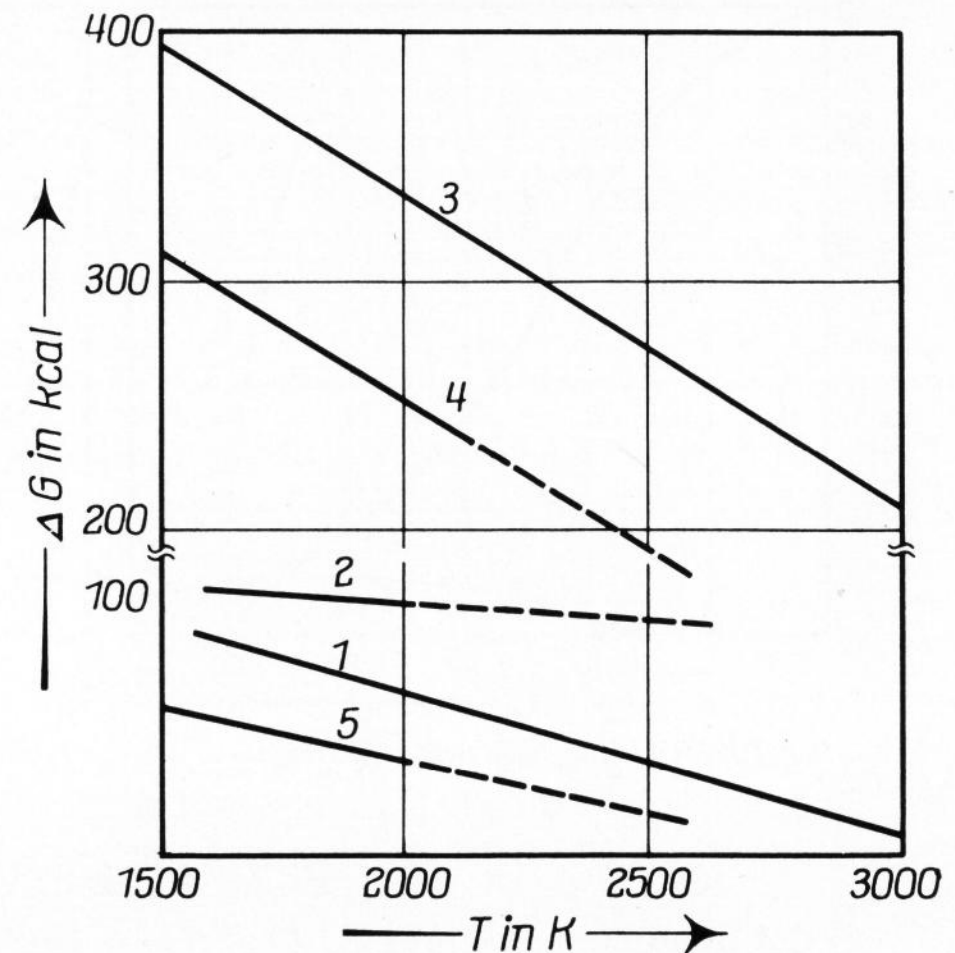


Bild 6. Freie Reaktionsenthalpie der Zerfallsreaktionen von SiO_2 und Al_2O_3 . (Erläuterungen siehe Text.)

Reines SiO_2 weist bei der Verdampfung in der Plasmafackel eine Oberflächentemperatur von 1700 bis 1725 °C, reines Al_2O_3 eine solche von 2190 bis 2230 °C auf. Für die beiden reinen Oxide ist die Temperaturverteilung homogen. Abgabe von Gas oder eine Emission glühender Teilchen tritt nicht auf.

An Hand des Phasendiagramms $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ lassen sich die beschriebenen Vorgänge deuten. Die einzelnen Proben, die von einem Gewichtsverhältnis 90% $\text{SiO}_2:10\% \text{Al}_2\text{O}_3$ bis zu einem Verhältnis 10% $\text{SiO}_2:90\% \text{Al}_2\text{O}_3$ variieren, schmelzen je nach ihrer Zusammensetzung zwischen 1700 und 1900 °C. Die Verdampfung von SiO_2 beginnt an der Probenoberfläche. Dadurch bildet sich ein Konzentrationsgefälle an SiO_2 vom Probenkern zur Oberfläche hin aus. Mit der Verarmung an Siliciumdioxid und der Anreicherung an Aluminiumoxid steigt gemäß des Phasendiagramms der Schmelzpunkt an der Probenoberfläche kontinuierlich an. Wäre die Diffusionsgeschwindigkeit größer als die Verdampfungs geschwindigkeit, so würde die Temperatur an der Probenoberfläche langsam auf die Schmelztemperatur des reinen Aluminiumoxids ansteigen. In Wirklichkeit ist aber der Probenkern immer kieselsäurereicher als die Oberfläche der Probe. Dadurch nimmt die Oberfläche Temperaturen an, die dem Phasendiagramm einer korundreicheren Phase entsprechen. Durch die Überhitzung des Probenkernes kommt es dann bei einer bestimmten Zusammensetzung zu der beschriebenen Emission glühender Teilchen. Je größer das Verhältnis $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ ist, um so länger dauert die Verdampfungszeit (t_2) bis zur Emission glühender Teilchen.

5. Abbauraten

Aus der Einwaage, dem Gewichtsverlust pro Zeiteinheit, der Dichte und der jeweiligen Probenoberfläche läßt sich die Verdampfungsrate der Proben für die vorliegenden Bedingungen berechnen. Dabei wurde für die Schmelzproben die Porosität als vernachlässigbar klein angenommen. Für reines SiO_2 ergibt sich eine Verdampfungs geschwindigkeit von $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ g cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ bei einer Oberflächentemperatur von 1700 bis 1725 °C in reiner Stickstoffatmosphäre. Für reines Al_2O_3 erhält man einen Wert von $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ g cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ bei einer Oberflächentemperatur von 2190 bis 2230 °C ebenfalls in rei-

Tabelle 3. Partialdrücke der wahrscheinlichsten Komponenten bei der Verdampfung von Mullit in einem N_2 -Plasma (Gesamtdampfdruck aller beteiligten Komponenten 1 atm)

Temperatur in K	$p(\text{Al})$ in μbar	$p(\text{AlO})$ in μbar	$p(\text{SiO})$ in μbar	$p(\text{Si})$ in μbar	$p(\text{O}_2)$ in μbar	$p(\text{O})$ in μbar
2200	$3,04 \cdot 10^0$	$7,10 \cdot 10^0$	$3,38 \cdot 10^0$	$7,00 \cdot 10^{-6}$	$2,96 \cdot 10^{-2}$	$4,65 \cdot 10^{-1}$
2300	$4,85 \cdot 10^0$	$5,28 \cdot 10^0$	$3,38 \cdot 10^0$	$2,79 \cdot 10^{-5}$	$2,48 \cdot 10^{-2}$	$7,82 \cdot 10^{-1}$
5000	$4,79 \cdot 10^{-1}$	$3,51 \cdot 10^{-6}$	$8,87 \cdot 10^{-4}$	$2,36 \cdot 10^0$	$7,28 \cdot 10^{-6}$	$1,89 \cdot 10^{-1}$

ner Stickstoffatmosphäre. Bei geschmolzenen Proben des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ergeben sich unterschiedliche Verdampfungsraten, die der jeweiligen Zusammensetzung der Probe (Schmelze) entsprechen. Die Aussage wird dadurch erschwert, daß in dem Zeitintervall zwischen t_2 und t_3 wegen der Emission glühender Teilchen an der Probenoberfläche keine exakte Temperaturmessung möglich ist.

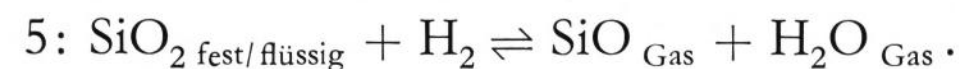
6. Thermodynamische Betrachtungen

Toropov und Barzakovski [10] sowie Kulikov [11] behandeln in einer zusammenfassenden Darstellung den thermischen Zerfall von Siliciumdioxid und Aluminiumoxid. Auf Grund theoretischer Betrachtungen und experimenteller Ergebnisse geben die Verfasser für eine neutrale Atmosphäre folgende Zerfallsreaktionen an:

- 1: $\text{SiO}_2 \text{ fest/flüssig} \rightleftharpoons \text{SiO}_{\text{Gas}} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \text{ Gas}$,
- 2: $\text{SiO}_{\text{Gas}} \rightleftharpoons \text{Si}_{\text{Gas}} + \text{O}_{\text{Gas}}$,
- 3: $\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ fest/flüssig} \rightleftharpoons 2 \text{Al}_{\text{Gas}} + 3 \text{O}_{\text{Gas}}$,
- 4: $\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ fest/flüssig} \rightleftharpoons 2 \text{AlO}_{\text{Gas}} + \text{O}_{\text{Gas}}$.

Bild 6 (Geraden 1 bis 4) zeigt die freien Reaktionsenthalpien dieser Umsetzungen als Funktion der Temperatur. Die Rechnungen beruhen auf den Daten der genannten Verfasser und denjenigen von Barin und Knacke [12]. Mit Hilfe der freien Reaktionsenthalpien lassen sich die Partialdrücke der Suboxide sowie des Sauerstoffes im Gleichgewicht berechnen. Von den Suboxiden weist das SiO in dem betrachteten Temperaturbereich den größten Dampfdruck auf. Ein Zerfall des SiO in metallisches Silicium und atomaren Sauerstoff kann erst in den heißen Zonen der Plasmafackel stattfinden. Unter oxidierenden Bedingungen wird das Gleichgewicht zugunsten des nichtzerfallenen Siliciumdioxids verschoben. Nach Porter, Chupka und Inghram [13] nimmt in Luft der SiO -Partialdruck ab, und der Partialdruck von SiO_2 erreicht bei 1900 K einen Wert von 10^{-4} bis 10^{-5} atm.

In Gegenwart von Wasserstoff tritt der umgekehrte Effekt auf, und der Partialdruck von SiO steigt gemäß nachstehendem Reaktionsschema an [14]:



Die freie Reaktionsenthalpie dieser Reaktion als Funktion der Temperatur ist ebenfalls in Bild 6 (Gerade 5) dargestellt.

Die thermodynamisch stabilste Sauerstoffverbindung des Aluminiums ist das Al_2O_3 . In der Gasphase wurden die Verbindungen AlO , Al_2O und Al_2O_2 festgestellt. Mehrere Forscher haben sich mit der Verdampfung von Aluminiumoxid unter Anwendung einer Knudsenzelle beschäftigt. In den meisten Fällen liegt jedoch eine Reduktionsreaktion zwischen dem Aluminiumoxid und dem metallischen Material der Probenhalterung vor. Drowart, de Maria, Burns und Inghram [15] berechneten

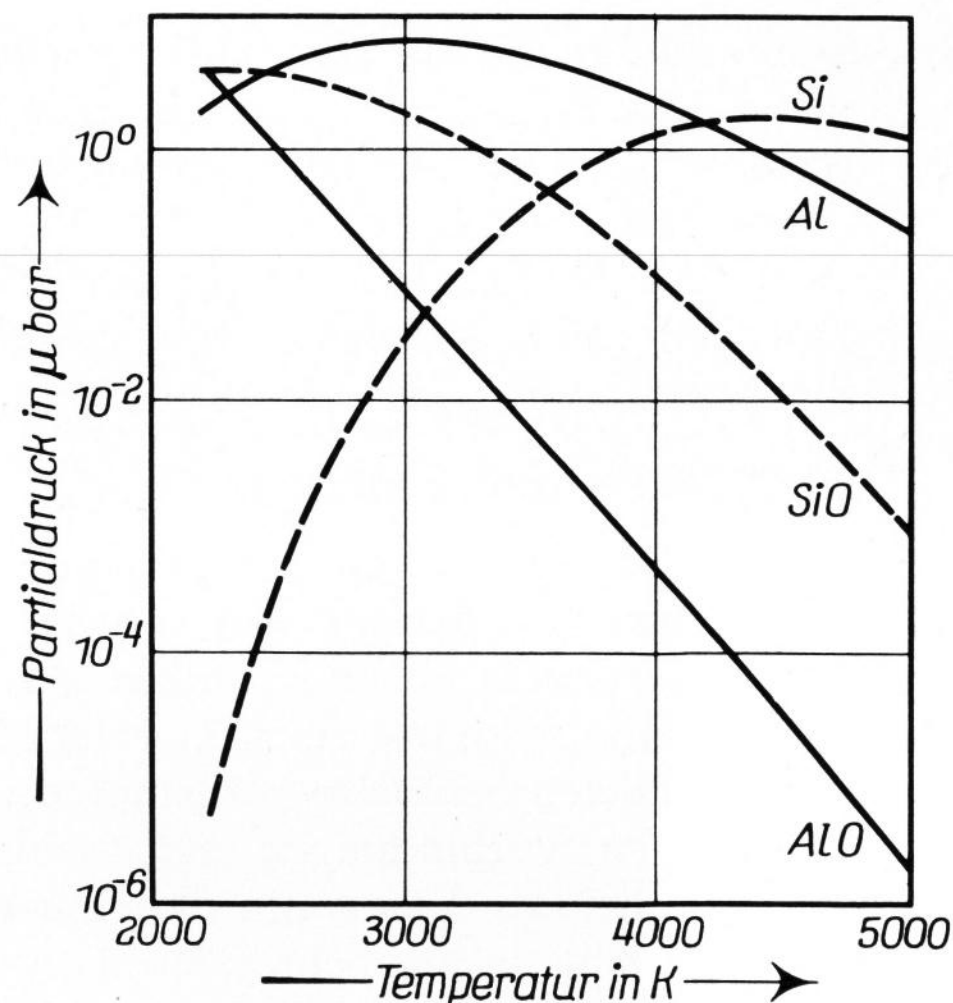


Bild 7. Partialdrücke verdampfender Komponenten.

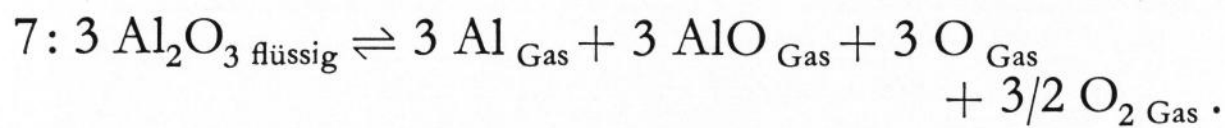
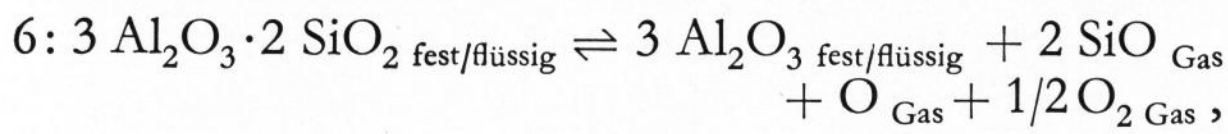
aus ihren Versuchsergebnissen die Zusammensetzung der Dampfphase unter neutralen und leicht reduzierenden Bedingungen über Al_2O_3 im Temperaturbereich von 2200 bis 2500 K für atomares Aluminium, atomaren Sauerstoff sowie die Moleküle AlO , Al_2O und Al_2O_2 . Die Hauptbestandteile bilden die Atome Aluminium und Sauerstoff sowie das Molekül AlO . Unter reduzierenden Bedingungen verschiebt sich das Gleichgewicht nur wenig zugunsten des Aluminiums.

7. Berechnung der Plasmazusammensetzung für das System Mullit-Stickstoff

An Hand der erhaltenen experimentellen Daten wurde unter der Annahme einer kongruenten Verdampfung des Mullits der Versuch gemacht, mit den in der Plasmadiagnostik verwendeten Methoden der statistischen Thermodynamik [16 und 17] die Zusammensetzung des Dampfraums bei der Verdampfung des industriellen Schmelzmullits in N_2 -Atmosphäre zu berechnen. Das Resultat ist in Tabelle 3 und Bild 7 wiedergegeben.

Man sieht, daß bei 2200 K der thermische Abbau in einem N_2 -Plasma bevorzugt über die Suboxide verläuft. Dieses gilt vor allem für SiO_2 . Der Abbau von Al_2O_3 verläuft nach dieser Berechnung bei 2300 K zu gleichen Teilen sowohl über Al als auch über AlO . Das Auftreten atomaren Sauerstoffs ist bei diesen Temperaturen gegenüber molekularem Sauerstoff etwas begünstigt. Die Intensität der AlO -Bande wurde bei $4842,1 \text{ \AA}$ gemessen. Die Banden des SiO bei $2486,8$; $2413,8$ und $2344,3 \text{ \AA}$ wurden bei dieser Versuchsanordnung in der kühleren Rekombinationszone registriert. Im heißen Bereich der Plasmafackel zerfallen die Suboxide teilweise in die Elemente. Zur Messung der Intensität der Atomlinien wurden die Wellenlängen $2881,5 \text{ \AA}$ für Silicium und $3961,5 \text{ \AA}$ für Aluminium gewählt.

Aus den vorliegenden Versuchsergebnissen können die Autoren den thermischen Mullitabbau bei 2200 K in N₂-Atmosphäre, wie er von Davis u. a. [7] angegeben wurde, bestätigen:



Nach Reaktion 6 müßte die Mullitverdampfung in oxidierender Atmosphäre langsamer verlaufen als in reduzierender Atmosphäre. Die Verdampfungsversuche in variierten Atmosphäre ergaben, daß die Verdampfung mit steigendem Sauerstoffpartialdruck in der Plasmafackel langsamer und mit steigendem Wasserstoffpartialdruck schneller abläuft.

8. Abbaumechanismus

Die Glasphase des industriellen Schmelzmullits hat die niedrigste Schmelztemperatur des vorliegenden Stoffgemisches und schmilzt beim Erhitzen demnach zuerst. Die flüssige Glasphase löst einen Teil der Mullitphase. Aus der gebildeten Schmelze verdampfen zuerst die leichter flüchtigen Verbindungen der Oxide des Natriums und des Siliciums. Erst wenn die Konzentration des Aluminiumoxids in der Schmelze relativ hoch ist, beginnt auch dieses zu verdampfen.

Die Auswertung der Emissionsspektren sowie die Versuche in oxidierender und reduzierender Atmosphäre zeigen, daß sowohl Siliciumdioxid als auch Aluminiumoxid in Form ihrer Suboxide verdampfen. Das Natriumoxid zerfällt in seine Elemente.

Bei Anwendung von Wasserstoff-Stickstoffgemischen steigt die Verdampfungsgeschwindigkeit stark an. Die Wasserstoffaufnahme der Probe bewirkt eine Abnahme der Viskosität der Schmelze durch Abbau des silicatischen Netzwerkes. Ferner werden die Alkalioxide und das Siliciumdioxid reduziert. Das entstehende Alkalimetall wie auch das Siliciummonoxid weisen einen hohen Dampfdruck auf. Eine solch starke Zunahme der Verdampfungsgeschwindigkeit, wie sie für die Alkali- und Siliciumverbindungen festgestellt wurde, konnte für das Aluminiumoxid nicht registriert werden. Im Probenrückstand liegen große Korundkristalle vor. Zu analogen Untersuchungsergebnissen kommen auch Crowley [14] sowie Davis u. a. [7], die die Verdampfung von mullithaltigen Steinen in reduzierender und oxidierender Atmosphäre untersuchten.

Herrn Professor K. Konopicky danken die Autoren für die wertvollen Diskussionen. Weiterhin sei dem Bundesminister für Wirtschaft, Bonn, und der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (AIF), Köln, für die Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung dieser Arbeit gedankt.

9. Literatur

- [1] Jecht, U. und Keßler, W.: Beobachtungen und Untersuchungen an HF-Plasmaflammen. *Fresenius' Z. anal. Chem.* **198** (1963) S. 27 – 35.
- [2] Jecht, U. und Keßler, W.: Über den Anregungsmechanismus einer Hochfrequenz-Fackelentladung bei 2400 MHz. *Z. Phys.* **178** (1964) S. 133 – 145.
- [3] Jantsch, W.: Der Einsatz eines 2,4 GHz-HF-Plasma-brenners in der qualitativen und quantitativen Analytik anorganischer Substanzen. TU München, Diss. 1970.
- [4] Aramaki, S. und Roy, R.: Revised phase diagram for the system Al₂O₃-SiO₂. *J. Amer. ceram. Soc.* **45** (1962) S. 229 – 242. [Ref. *Glastechn. Ber.* **36** (1963) S. 329.]
- [5] Lukin, E. S. und Polubojarinov, D. N.: Verdampfung von Keramik aus reinen Oxiden bei hohen Temperaturen. (Orig. russ.) *Ogneupory* **9** (1964) S. 418 – 424.
- [6] Rehfeld, G. und Schwiete, H. E.: Neuere Ergebnisse über das Schmelzverhalten von Mullit. *Ber. Dt. keram. Ges.* **48** (1971) S. 258 – 261.
- [7] Davis, R. F.; Aksay, I. A. und Pask, J. A.: Decomposition of mullite. *J. Amer. ceram. Soc.* **55** (1972) S. 98 bis 101.
- [8] Provost, G. und Le Doussal, H.: Etude du comportement au fluage des produits réfractaires sous différentes atmosphères. *Ind. céram.* 1974, Nr. 671, S. 181 – 189.
- [9] Krönert, W. und Rehfeld, G.: Untersuchungen im System Al₂O₃-SiO₂. Das Umwandlungsverhalten von Kyanit, Andalusit und Sillimanit. Köln, Opladen: Westdt. Verl. 1971. (Forschungsber. d. Landes Nordrhein-Westfalen. Nr. 2133.) [Ref. *Glastechn. Ber.* **45** (1972) R72-0665.]
- [10] Toropov, N. A. und Barzakovskii, V. P.: High temperature chemistry of silicates and other oxide systems. New York: Consultants Bureau 1966. S. 115 – 166.
- [11] Kulikov, I. S.: Thermal dissociation of chemical compounds. Jerusalem: Israel Program for scientific Translations 1967.
- [12] Barin, I. und Knacke, O.: Thermochemical properties of inorganic substances. Berlin, Heidelberg, New York: Springer; Düsseldorf: Verl. Stahleisen 1973.
- [13] Porter, R. F.; Chupka, W. A. und Inghram, M. G.: Massenspektrometrische Untersuchungen gasförmiger Produkte im System Si-SiO₂. (Orig. engl.) *J. chem. Phys.* **23** (1955) S. 216 – 217.
- [14] Crowley, M. S.: Hydrogen-silica reactions in refractories. *Amer. ceram. Soc. Bull.* **46** (1967) S. 679 – 682.
- [15] Drowart, J.; Maria, G. de; Burns, R. P. u. a.: Thermodynamische Untersuchung von Al₂O₃ unter Verwendung eines Massenspektrometers. (Orig. engl.) *J. chem. Phys.* **32** (1960) S. 1366 – 1372.
- [16] Bögershausen, W.: Über die Berechnung der Zusammensetzung von Mehrkomponentensystemen ionisierter Gase und deren Anwendung zur Diagnostik von Hochdruckplasma. TU München, Diss. 1965.
- [17] Godnew, J. N.: Berechnung thermodynamischer Funktionen aus Moleküldaten. Berlin: VEB Dt. Verl. d. Wiss. 1963. S. 17.