

Beeinflussung der Kristallisation von Kieselglas durch Reduktionsmittel

Von Jürgen Schlichting, Karlsruhe

(Mitteilung aus dem Institut für Chemische Technik der Universität Karlsruhe)

(Eingegangen am 28. Oktober 1977)

Die parabolischen Wachstumsraten für die an der Oberfläche einsetzende Kristallisation von Kieselglas zu Cristobalit lassen sich durch Zugabe von Reduktionsmitteln (Silicium, SiO und MoSi₂) absenken. Diese Werte lassen sich mit den bekannten Diffusionsdaten von molekularem Sauerstoff durch Kieselglas korrelieren. Somit wird

die in der Literatur angegebene mögliche Erklärung für die Kristallisation von SiO₂ durch Diffusion eventuell von Sauerstoff erhärtet. Diese Ergebnisse werden zur Deutung von Kristallisationsphänomenen bei der Oxidation der siliciumhaltigen keramischen Werkstoffe MoSi₂, SiC und Si₃N₄ herangezogen.

Influence of reducing agents on the crystallization of silica

The parabolic rate of growth of crystallization of cristobalite on the surface of vitreous silica can be decreased by addition of reducing agents such as silicon, SiO and MoSi₂. This rate can be correlated with the well-known diffusion data for molecular oxygen in silica. The possible explanation in the literature for crystallization of silica

by diffusion, and in the end by diffusion of oxygen, can thus be confirmed. These results are used to interpret crystallization phenomena which accompany the oxidation of ceramic materials containing silicon, such as MoSi₂, SiC and Si₃N₄.

L'influence des réducteurs sur la cristallisation du verre de silice

Il est possible de réduire les taux de croissance paraboliques de la cristallisation superficielle du verre de silice, qui se produit au cours de la transformation en cristobalite, à l'aide de réducteurs (silicium, SiO et MoSi₂). De plus, il est possible d'établir une corrélation entre ces valeurs et les caractéristiques de diffusion de l'oxygène moléculaire dans le verre de silice ce qui confirme l'hypothèse avan-

cée par certains auteurs selon laquelle la cristallisation de la silice serait due à une diffusion d'oxygène. Ces résultats servent à l'interprétation des phénomènes de cristallisation lors de l'oxydation de matériaux céramiques contenant du silicium tels que MoSi₂, SiC et Si₃N₄.

Die Beständigkeit eines Werkstoffes bei hohen Temperaturen (oberhalb 1000 °C) an Luft wird durch die Eigenschaften (Gefügebau, Anordnung der Korngrenzen, Diffusionskoeffizienten) der sich ausbildenden oxidischen Deckschichten geprägt. Den besten Schutz bieten glasige oder teilweise kristallisierte SiO₂-Deckschichten, wie sie bei der Oxidation der siliciumhaltigen keramischen Werkstoffe ausgebildet werden. Motzfeld [1] hat bereits 1964 gezeigt, daß die Oxidationskinetik von Silicium und SiC exakt mit den Permeationsdaten für molekularen Sauerstoff durch Kieselglas (Norton [2]) übereinstimmt. In allen diesen Fällen ist die Temperaturabhängigkeit der Konstanten der Oxidationsraten gekennzeichnet durch die gleiche Aktivierungsenergie von 20 bis 40 kcal/mol (84 bis 167 kJ/mol). Daneben findet in diesen SiO₂-Glasschichten auch ein Austausch zwischen dem ins SiO₂-Gitter eindiffundierenden molekularen Sauerstoff und dem im Gitter gebundenen Sauerstoff statt, wie dies von Muehlenbachs und Schaeffer [3] durch Messung der Sauerstoffdiffusion in Kieselglas gezeigt wurde. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Oxidation ist aber in der Permeation des molekularen Sauerstoffs zu suchen. Bild 1 zeigt das Oxidationsverhalten für verschiedene siliciumhaltige keramische Werkstoffe. So bilden sich auf MoSi₂-Ober-

flächen glasige SiO₂-Deckschichten aus. Fitzer und Reinmuth [4] zeigten, daß die Oxidationskinetik in diesem Fall alleine durch die Permeation von molekularem Sauerstoff kontrolliert ist. Bei Temperaturen oberhalb 1400 °C erfolgt eine Zunahme der Oxidationsrate wegen der geringeren Viskosität des sich ausbildenden Glases. Für die Oxidation von SiC und Si₃N₄ fanden Fitzer und

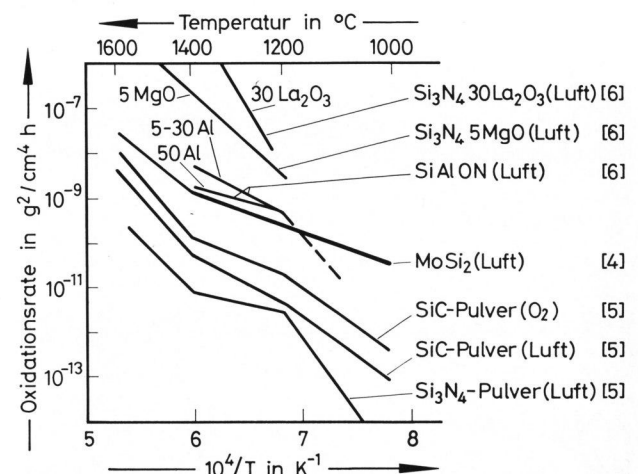


Bild 1. Temperaturabhängigkeit der Oxidationsraten für MoSi₂ [4], SiC [5], Si₃N₄ [5] und SiAlON [6].

Ebi [5] zusätzlich, daß der Wert der Aktivierungsenergie durch Kristallisationsphänomene herabgesetzt wird. Bei Temperaturen über 1200 °C kristallisiert SiO_2 auf SiC und Si_3N_4 unter Ausbildung von Cristobalit, das ein dichteres Gitter aufweist. Der das Glas durchdringende Sauerstoff kann diese kristallinen Bereiche nicht durchströmen, so daß die Oxidationsrate herabgesetzt wird. Ein analoges Verhalten zeigt SiALON, ein Mischkristall aus $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ und Al_2O_3 , in welchem Aluminium- und Sauerstoffatome Silicium- und Stickstoffgitterplätze einnehmen. Auch in diesem Fall wird die Oxidationsrate durch hohe Aluminiumgehalte herabgesetzt [6]. Während der Oxidation diffundiert das im Si_3N_4 gelöste Aluminium zur Oberfläche und wird primär im SiO_2 gelöst. Nach einer Inkubationszeit kristallisiert das Glas unter Ausbildung von Mullitkristallen ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) in einer SiO_2 -Matrix (80 Vol.-% Mullit bei 1400 °C, 100 h an Luft). Auf der anderen Seite zeigt heißgepreßtes Si_3N_4 mit MgO als Sinterhilfsmittel sehr hohe Oxidationsraten. MgO ist nicht im Gitter gelöst, sondern befindet sich an den Korngrenzen. Bei der Oxidation entstehen primär MgO und SiO_2 , das eine Silicatdeckschicht (MgO-SiO_2) mit hoher Sauerstoffdiffusion ausbildet [6].

Offen ist die Frage, warum auf Molybdändisilicid auch nach vieltausendstündigem Einsatz bei hohen Temperaturen, z. B. 1400 °C, immer Glasschichten gebildet werden, während auf SiC und Si_3N_4 oberhalb 1200 °C diese kristallisieren. Splittet man die glasigen SiO_2 -Schichten von MoSi_2 ab und temperiert sie, so kristallisieren sie in kürzester Zeit. Einen Hinweis gibt eventuell die Beobachtung, daß die SiO_2 -Schichten auf MoSi_2 im Temperaturbereich von 1000 bis 1200 °C braun erscheinen und bei Erhöhung der Temperatur farblos werden. Dies deutet an, daß sich diese Glasschichten im reduzierten Zustand (mit Sauerstoffdefizit) befinden. In gleicher Richtung weisen Beobachtungen von Sosman [7], der festgestellt hat, daß SiO-Dampf nur als Glas kondensiert und niemals als kristalline Substanz. Die

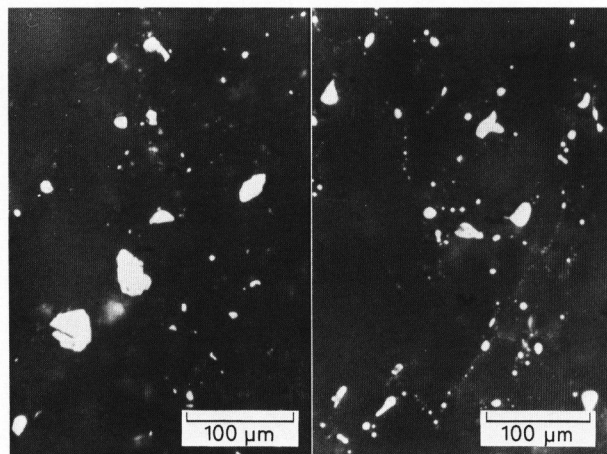
eventuelle Ausbildung von molybdänhaltigen SiO_2 -Gläsern konnte bisher nicht bestätigt werden. Augerspektroskopische Analysen zeigten keinen Molybdäengehalt [8].

1. Kristallisation von Kieselglas

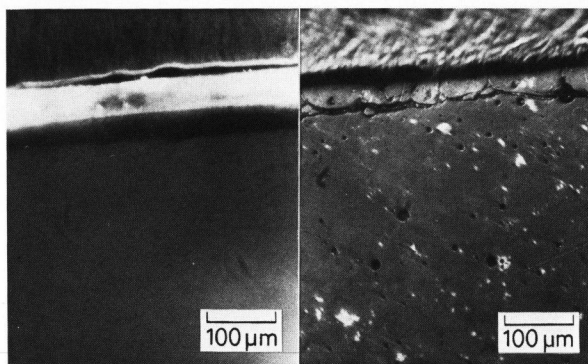
Kieselglas neigt bei höheren Temperaturen dazu, in die strukturell stabilere kristalline Form überzugehen. Es bildet sich die Hochtemperatur-Cristobalitform aus. Es ist seit langem bekannt, daß Kieselglas unter dem Einfluß oxidischer Spuren wesentlich rascher kristallisiert, wobei der Beginn der Kristallisation zu niederen Temperaturen verschoben wird [9 bis 11]. In allen Fällen geht dieser Vorgang von der Oberfläche aus, wobei Geschwindigkeiten zwischen 1 und größer 100 $\mu\text{m}/\text{min}$ je nach Temperatur und Spurengehalt gemessen werden [12]. Daneben läuft auch eine viel langsamere innere Kristallisation im Temperaturbereich von 1347 bis 1618 °C mit Werten von $6,5 \cdot 10^{-4}$ und $9 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}/\text{min}$ ab [13]. Auch bei der inneren Kristallisation handelt es sich vermutlich um heterogene Keimbildung. Wagstaff [14 und 15] hat gezeigt, daß die Kristallisation durch die Stöchiometrie beeinflußt wird. Während die Kristallisationsrate bei stöchiometrischem Kieselglas nach einem linearen Zeitgesetz erfolgt, kristallisieren Kieselgläser mit nicht genügendem Sauerstoffgehalt (z. B. im Graphittiegel erschmolzen) langsamer und nach einem parabolischen Zeitgesetz. Hieraus kann geschlossen werden, daß die Geschwindigkeit dieses Vorgangs durch die Diffusion etwa von Sauerstoff oder auch Stickstoff kontrolliert wird [14 und 15]. Des weiteren konnte Ainslie [11] zeigen, daß die Kristallisation von Kieselglas unter einer Pyrokohlenstoff-Schicht viel langsamer verläuft.

Auf Grund dieser Literaturangaben sollte es möglich sein, die Kristallisationsgeschwindigkeit in einem Kieselglas mit der Diffusion von Sauerstoff zu korrelieren. Es scheint verständlich zu sein, daß ein Kieselglas mit Sauerstoffdefizit erst dann zu Cristobalit kristallisieren kann, wenn Sauerstoff in das Gitter bis zur Stöchiometrie des SiO_2 eingebaut wird. Da die Literaturdaten von Wagstaff [14 und 15] und Ainslie [11] hierfür nicht ausreichen, wurden in dieser Arbeit Kieselgläser mit Zusatz von Reduktionsmitteln hergestellt und die Kristallisationsraten bestimmt.

Gläser in reduziertem Zustand wurden bereits von Leko u. a. [16] durch Zusammenschmelzen von SiO_2 mit 0,1 Gew.-% Silicium hergestellt und ihr Kristallisationsverhalten getestet [17]. Diese Verfasser messen jedoch entgegen der Voraussage von Wagstaff und Ainslie eine geringere Stabilität des Glases gegen Kristallisation im reduzierten Zustand. Es wird jedoch festgestellt, daß die OH-Konzentration einen weitaus entscheidenden Einfluß ausübt. Die von Leko angegebenen Werte lassen sich nicht mit einem Zeitgesetz korrelieren. Aus den in dieser Arbeit zu bestimmenden Kristallisationsraten soll eventuell versucht werden, die Fragen nach der Kristallinität von SiO_2 -Deckschichten auf keramischen Werkstoffen zu beantworten.



Bilder 2a und b. Heißgepreßte Glasproben; a) mit 5 Vol.-% MoSi_2 ; b) mit Siliciumteilchen.



Bilder 3a und b. Schliffaufnahmen der Randzonen von bei 1380 °C an Luft getemperten Glasproben (Temperaturzeit 400 h); a) HERALUX; b) SiO₂ 1 MoSi₂.

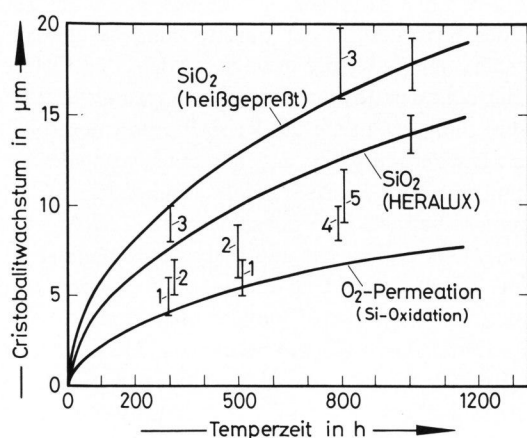


Bild 4. Cristobalitwachstum verschiedener Glasproben mit und ohne Reduktionsmittel bei 1280 °C an Luft im Vergleich zum SiO₂-Wachstum bei der Oxidation von Silicium.

- 1: SiO₂ 5 Si, SiO₂ 5 SiO, SiO₂ 1 SiO;
 2: SiO₂ 5 MoSi₂, SiO₂ 1 MoSi₂, SiO₂ 5 Mo;
 3: SiO₂ 5 Si₃N₄;
 4: SiO₂ 5 SiO, SiO₂ 1 SiO;
 5: SiO₂ 5 MoSi₂, SiO₂ 1 MoSi₂, SiO₂ 5 Mo, SiO₂ 5 Si.

2. Versuchsdurchführung

Ausgangsmaterial war Kieselglas aus Bergkristall erschmolzen (HERALUX der Fa. HERAEUS-SCHOTT Quarzschmelze mit 150 bis 200 ppm OH, 10 bis 50 ppm Al und 8 ppm metallische Spuren). Das Kieselglas wurde zerkleinert, mit Methanol, HF und Wasser gewaschen und in einer Achatmühle mit den Zusatzmitteln (1 bzw. 5 Vol.-% kommerzielles SiO, Silicium, MoSi₂, Molybdän sowie Si₃N₄) gemahlen. Die Herstellung der Glasproben (Knopfproben 16 mm Durchmesser, 10 mm Höhe) erfolgte durch Heißpressen in Graphitmatrizen bei 1500 bis 1600 °C und 200 bar. Die Bilder 2a und b zeigen Schliffbilder zweier Proben. Man erkennt den guten Verbund der Zusatzstoffe mit dem Glas. Die Proben wurden vor der Temperbehandlung (1280 und 1380 °C) poliert. Die Kristallisationszeiten betrugen zwischen 100 und 1000 h. Getempert wurde in

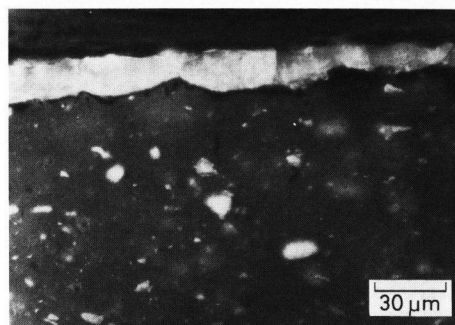


Bild 5. Schliffaufnahme der Randzone einer bei 1280 °C 800 h getemperten SiO₂ 5 SiO-Glasprobe.

einem Pt/Rh-Ofen an Luft. Die Proben befanden sich in einem einseitig geschlossenen Quarzrohr, das mit Quarzwolle verschlossen war. Die nach der Temperbehandlung gebildeten Cristobalitzone lassen sich mikroskopisch ausmessen. Die Bilder 3a und b zeigen diese Randzonen auf HERALUX und SiO₂ mit 1 Vol.-% MoSi₂.

3. Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse sind in den Bildern 4 (1280 °C) und 5 (1380 °C) zusammengestellt. Zum Vergleich wurde das ursprüngliche Kieselglas (HERALUX) sowie ein aus diesem Pulver hergestelltes SiO₂ mitgetestet. In allen Fällen ist das Wachstum der Cristobalit-Deckschicht innerhalb der angegebenen Fehler parabolisch und wird durch Zugabe der Reduktionsmittel herabgesetzt. Der Einfluß der Reduktionsmittel ist am stärksten bei SiO und Silicium, während mit Si₃N₄ die Kristallisationsgeschwindigkeit des Cristobalits eher verstärkt wird. Diese Aussage gilt für beide untersuchten Temperaturen. Die höhere Kristallisationsgeschwindigkeit für das durch Heißpressen hergestellte SiO₂ beruht wohl auf geringen Mengen von Verunreinigungen, die durch den Herstellungsprozeß eingetragen wurden.

4. Diskussion der Ergebnisse

Zur Deutung dieser Ergebnisse wurde in den Bildern 4 und 5 das Cristobalitwachstum eingezeichnet, das zu erwarten wäre, wenn die Wachstumsgeschwindigkeit dieser kristallinen Zone durch das Eindringen von molekularem Sauerstoff (Permeation von O₂) kontrolliert würde, wie dies für die Oxidation von Silicium oder MoSi₂ gilt. Interessant ist, daß diese Werte von den Kieselglasproben mit SiO und Silicium als Reduktionsmittel etwa erreicht werden. Bild 6 zeigt die mikroskopische Schliffaufnahme einer Randzone einer SiO₂-Probe mit 5 Vol.-% SiO. Man erkennt, daß im Gegensatz zu HERALUX (siehe Bild 3a) diese kristalline Oberflächenzone nicht so gleichmäßig aufgebaut ist. Dies ist dadurch zu erklären, daß sich das Kieselglas durch die unregelmäßig eingebrachten SiO-Teilchen nicht überall im gleichen reduzierten Zustand befindet, so daß die Werte stark variieren können. Alle diese Versuche bestätigen die

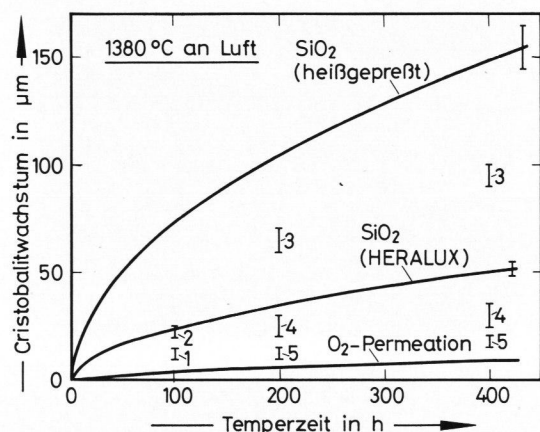


Bild 6. Cristobalitwachstum verschiedener Glasproben mit und ohne Reduktionsmittel bei 1380 °C an Luft.

- 1: SiO₂ 1 SiO;
 2: SiO₂ 5 MoSi₂;
 3: SiO₂ 5 Si₃N₄;
 4: SiO₂ 5 MoSi₂, SiO₂ 1 MoSi₂, SiO₂ 5 Mo;
 5: SiO₂ 5 SiO, SiO₂ 1 SiO.

Vermutung von Wagstaff [14 und 15] und Ainslie [11], daß die Kristallisationsgeschwindigkeit von SiO₂ durch eine Diffusion kontrolliert wird, wobei hier als diffundierendes Medium Sauerstoff in Frage kommt. Zur weiteren Erhärtung dieser Vermutung wurden Glasproben mit Reduktionsmittel unter Argon bei 1380 °C bis zu 400 h getempert (Bild 7). Man erkennt, daß in diesem Fall das Wachstum der kristallinen Randzone weiter herabgesetzt wird. Es sei jedoch angemerkt, daß auch andere Vorgänge die Kristallisation beeinflussen können. So weiß man nicht, wie das Glas durch die Herstellungsbedingungen (Heißpressen des SiO₂ aus pulverförmigen Teilchen) verändert wurde und inwieweit dadurch das Kristallisationsverhalten beeinflusst wird.

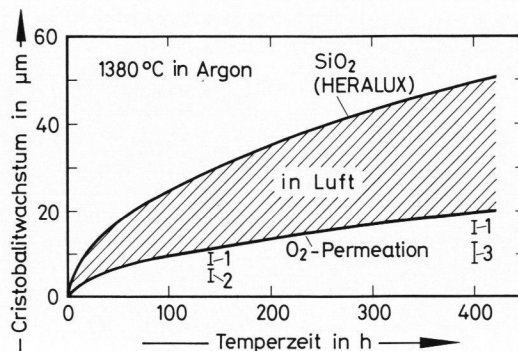


Bild 7. Cristobalitwachstum bei 1380 °C in Argon als Schutzgasatmosphäre.

- 1: SiO₂ (HERALUX);
 2: SiO₂ 1 SiO;
 3: SiO₂ 5 MoSi₂, SiO₂ 5 SiO.

Zur Beantwortung der anfänglich gestellten Frage nach der Kristallinität der durch Oxidation gebildeten Deckschichten ist wieder gezeigt worden, daß Gläser in reduziertem Zustand nur sehr langsam kristallisieren können und daß vermutlich die Kristallisation unterbleiben kann, wenn der reduzierte Zustand etwa wegen der guten Haftung auf dem Basiswerkstoff erhalten bleibt. Diese Deutung sollte für SiO₂-Deckschichten auf MoSi₂-Werkstoffen gelten, da hier der antransportierte Sauerstoff an der Grenzfläche SiO₂/MoSi₂ für die selektive Oxidation des Siliciums verbraucht wird. Somit steht der Sauerstoff nicht für die Bildung von stöchiometrischem SiO₂ zur Verfügung. Im Falle von SiC und Si₃N₄ als Basiswerkstoff wird die Kristallisation noch gefördert, weil als weitere Oxidationsprodukte CO oder Stickstoff gebildet werden, die ebenfalls die SiO₂-Deckschicht durchströmen und dadurch die Glasschicht von der Siliciumkomponente aus dem Basismaterial isolieren.

5. Literatur

- [1] Motzfeld, K.: Rates of oxidation of silicon and of silicon carbide in oxygen and correlation with permeability of silica glass. *Acta Chem. Scand.* **18** (1964) S. 1596–1606.
- [2] Norton, F. J.: Permeation of gaseous oxygen through vitreous silica. *Nature* **191** (1961) S. 701. [Ref. *Glastechn. Ber.* **38** (1965) S. 294.]
- [3] Muehlenbachs, K. und Schaeffer, H. A.: Oxygen diffusion in vitreous silica. Utilization of natural isotopic abundances. *Canadian Mineralogist* **15** (1977) S. 179–184.
- [4] Fitzer, E. und Reinmuth, K.: Die Reaktion hochschmelzender Silizide mit Stickstoff und Sauerstoff. In: Benesovsky, F. (Hrsg.): 6. Plansee Seminar, Reutte 1968: Hochtemperaturwerkstoffe. Wien, New York: Springer 1969.
- [5] Fitzer, E. und Ebi, R.: Kinetic studies on the oxidation of SiC. In: Marshall, R. C.; Faust, J. W. jr. und Ryan, C. E. (Hrsg.): Silicon carbide – 1973. Columbia: Univ. of South Carolina Press 1974. S. 320–328.
- [6] Schlichting, J. und Gauckler, L. J.: Oxidation of some β -Si₃N₄ materials. *Powder Metallurgy Internat.* **9** (1977) S. 36–39.
- [7] Sosman, R. B.: The properties of silica. New York: Chem. Catalog Comp. 1927. [Ref. *Glastechn. Ber.* **6** (1928/29) S. 224.]
- [8] Schlichting, J. und Hoffmann, S.: Untersuchung der SiO₂-Deckschichten auf oxidiertem MoSi₂ durch Auger-Elektronenspektroskopie. *High Temp., High Pressure* (1977). (Im Druck.)
- [9] Frischat, G. H.: Ionentransport in Siliciumdioxid. *Glastechn. Ber.* **45** (1972) S. 309–319.
- [10] Rieck, G. D. und Stevels, J. M.: The influence of some metal ions on the devitrification of glasses. *J. Soc. Glass Technol.* **35** (1951) S. 284–288. [Ref. *Glastechn. Ber.* **27** (1954) S. 89.]
- [11] Ainslie, N. G.; Morelock, C. R. und Turnbull, D.: Devitrification kinetics of fused silica. In: Reser, K.; Smith, G. und Insley, H. (Hrsg.): Symposium on nucleation and crystallization in glasses and melts. Columbus: Amer. ceram. Soc. 1962. S. 97–107.
- [12] Dietzel, A. und Wickert, H.: Der Verlauf der Glasigkeit im System Na₂O-SiO₂. *Glastechn. Ber.* **29** (1956) S. 1–4.
- [13] Wagstaff, F. E.: Crystallization kinetics of internally nucleated vitreous silica. *J. Amer. ceram. Soc.* **51** (1968) S. 449–452. [Ref. *Glastechn. Ber.* **43** (1970) S. 416.]
- [14] Wagstaff, F. E.: Kinetics of crystallization of vitreous silica. Univ. Utah (USA), Diss. 1962.
- [15] Wagstaff, F. E.; Brown, S. D. und Cutler, I. B.: The influence of H₂O and O₂ atmospheres on the crystallisation of vitreous silica. *Physics Chem. Glasses* **5** (1964) S. 76–81. [Ref. *Glastechn. Ber.* **39** (1966) S. 23.]
- [16] Leko, V. K.; Meshcheryakova, E. V. und Gusakova, N. K.: Effect of the oxidation-reduction conditions of fusion on the viscosity of quartz glass. *Inorg. Materials* **11** (1975) S. 106–109. [Ref. *Glastechn. Ber.* **49** (1976) 76H1044.]
- [17] Leko, V. K. und Komarova, L. A.: Influence of oxygen vacancy and hydroxyl-group concentrations on the crystallization of quartz glasses. *Inorg. Materials* **11** (1975) S. 1597–1600. [Ref. *Glastechn. Ber.* **50** (1977) Nr. 4, 77R0587.] 78R0324