



KfK 2883
Oktober 1979

Kriechverhalten verschiedener SiC-Materialien im Vakuum und an Luft

K. Schnürer
Institut für Material- und Festkörperforschung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Material- und Festkörperforschung

KfK 2883

Kriechverhalten verschiedener SiC-Materialien im Vakuum
und an Luft *

Klaus Schnürer

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

* Von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH) genehmigte Dissertation

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

A b s t r a c t

SCHNÜRER, KLAUS

KRIECHVERHALTEN VERSCHIEDENER SiC-MATERIALIEN IM VAKUUM UND AN LUFT

Das Kriechverhalten im 4-Punkt-Biegeversuch von zwei heißgepressten SiC-Materialien, die sich in der Menge des als Heißpresshilfe zugefügten Aluminiums unterscheiden, und zweier reaktionsgesinterter und Si-infiltrierter Materialien mit verschiedenen Anteilen an freiem Si wird dargestellt. Kriechversuche sowohl im Vakuum, als auch an Luft werden in einem Spannungsbereich von 100MN/m^2 bis 190MN/m^2 und einem Temperaturbereich von 1273K bis 1973K durchgeführt.

Aus den im Vakuum gefahrenen Temperatur- und Lastwechselfersuchen an heißgepresstem SiC ergibt sich ein Spannungsexponent von $n=1$ und eine Aktivierungsenergie von 363kJ/mol bzw. 386kJ/mol . Aus diesen und anderen Daten lässt sich schließen, daß Coble-Kriechen der geschwindigkeitsbestimmende Mechanismus ist. Eine meßbare Kriechgeschwindigkeit ist bei Temperaturen oberhalb 1673K festzustellen.

Im Gegensatz dazu setzt meßbares Kriechen bei Si-infiltriertem SiC im Vakuum schon bei Temperaturen unterhalb von 1273K ein. TEM-Untersuchungen dieser Materialien zeigen immer das Auftreten einer zweiten Phase an Korngrenzen (Silizium), so daß auf einen Einfluß des freien Siliziums auf das Kriechen geschlossen werden kann. Daneben ist bei einem dieser reaktionsgesinterten Materialien eine deutliche Abhängigkeit des Spannungsexponenten vom Spannungsniveau festzustellen. Dies wird auf das Wirksamwerden von Versetzungen zurückgeführt.

Nach Kriechversuchen mit voroxidierten Proben (bis 500h und 1673K) an Luft, zeigen chemische Analysen des Sauerstoffgehalts des Probeninnern große Unterschiede. Bei HP-SiC können diese Unterschiede zurückgeführt werden auf die unterschiedlich hohe Dotierung mit Aluminium. Hohe Gehalte an Aluminium bedingen eine beachtliche innere Oxidation, verbunden mit einem Festigkeitsabfall und einer Zunahme des Spannungsexponenten auf Werte von 2. Ähnliches gilt für RBSC. Abhängig von der Korngrenzenbeschaffenheit ist auch hier ein Sauerstoffgehalt im Probeninnern meßbar, der eine Festigkeitsminderung und ein Ansteigen auf $n=2$ bewirkt.

A b s t r a c t

SCHNÜRER, KLAUS

CREEP-BEHAVIOR OF DIFFERENT SiC-MATERIALS IN VACUUM AND IN AIR

Creep data under 4-point loading conditions of two hot-pressed SiC-materials with different amounts of aluminium in the SiC powder and of two reaction-sintered and silicon-infiltrated materials with different amounts of free silicon are presented. Creep tests in vacuum and also in air are performed in a temperature range from 1273K up to 1973K and in a stress range from 100MN/m² to 190MN/m².

For the hot-pressed SiC a stress exponent of $n=1$ and activation energies of 363kJ/mol and 386kJ/mol have been found by temperature and stress change tests in vacuum. From these data one can conclude that Coble-creep is the rate-controlling process. A measurable creep-rate can be observed at temperatures above 1673K.

On the opposite a creep-rate in vacuum for Si-infiltrated SiC is measurable at temperatures already below 1273K. TEM-observation of this materials show the presence of a second phase at grain-boundaries (silicon), thus an influence of free silicon on creep can be deduced. Besides that, a stress dependence on stress exponent can be seen for one of the reaction-sintered materials. This is referred to the activity of dislocations. After creep tests in air with differently preoxidized samples (up to 500h and 1673K) chemical oxygen analysis of the interior of the specimens show large differences. For the HP-materials, these differences are connected with the different amounts of aluminium. High amounts of aluminium lead to a respectable internal oxidation associated with a decrease in strength and an increase of the stress exponent to $n=2$.

Similar observations are found for the reaction-sintered SiC. Depending on the grain boundary-quality there is a measurable oxygen content in the specimens together with a lowered strength and an increase to $n=2$.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Literaturübersicht	3
2.1 Kriechmechanismen	3
2.1.1 Diffusionsgesteuertes Kriechen	3
2.1.2 Kriechen durch Korngrenzengleiten	8
2.1.3 Versetzungsbedingtes Kriechen	11
2.2 Herstellungsmethoden und Kriechverhalten von SiC	14
2.3 Kristallstruktur von SiC	20
Eigene Untersuchungen	
3. Probencharakterisierung	21
4. Kriechen von SiC	27
4.1 Beschreibung der Kriechapparaturen	27
4.2 Charakteristika des Biegekriechversuchs	30
4.3 Kriechversuche im Vakuum	32
4.3.1 Beschreibung der Versuchsführung	32
4.3.2 Durchgeführte Kriechversuche	35
4.3.2.1 Kriechen von HP-SiC	35
4.3.2.2 Kriechen von Si-infiltriertem SiC	43
4.4 Kriechversuche mit voroxidierten Proben an Luft	56
4.4.1 Beschreibung der Versuchsführung	56
4.4.2 Durchgeführte Kriechversuche	58
4.4.2.1 Vergleich von Kriechversuchen in verschiedenen Apparaturen	58
4.4.2.2 Kriechen von HP-SiC	65
4.4.2.3 Kriechen von Si-infiltriertem SiC	68
4.4.2.4 Gefügebeeinflussung durch Oxidation	73
5. Diskussion der Ergebnisse	86
5.1 Kriechen im Vakuum	86
5.1.1 Kriechen von HP-SiC	86
5.1.2 Kriechen von Si-infiltriertem SiC	92
5.2 Kriechen an Luft	97
5.2.1 Kriechen von HP-SiC	97
5.2.2 Kriechen von Si-infiltriertem SiC	99
6. Zusammenfassung	102
7. Literaturverzeichnis	104

1. Einleitung

Siliziumkarbid findet schon seit langer Zeit ein breites Anwendungsgebiet in der Technik. Aufgrund seiner hohen Härte wird es häufig als Werkstoff für Schleifscheiben verwendet /1/. Im Ofenbau und in der Hochtemperaturtechnologie werden SiC-Heizer erfolgreich eingesetzt /1,2,3/, während im Reaktorbau SiC als Hüllwerkstoff für "coated particles" Verwendung findet /3,6/.

Besonderes Interesse jedoch findet SiC seit jüngster Zeit, neben Si_3N_4 , für den Einsatz in der Gasturbine /3,4,5/. Die bisher verwendeten Superlegierungen auf Nickelbasis erlauben Betriebstemperaturen bis ca. 1323 K, mit aufwendigen Kühlmethoden können Gastemperaturen bis ca. 1473 K erreicht werden. Bei Verwendung keramischer Bauteile können dagegen Temperaturen von 1623 K ohne zusätzliche Kühlung erreicht werden. Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit dieser Keramiken sind in diesem Temperaturbereich ausgezeichnet. Ein weiterer Vorteil der Keramiken besteht in ihrem geringen spezifischen Gewicht, das zur Folge hat, daß das Verhältnis Leistung/Gewicht sehr günstig ausfällt. Nicht zu vergessen ist auch die zunehmende Verknappung metallischer Rohstoffe und dementsprechend ihre Verteuerung, die Anlaß gab nach neuen, geeigneten Ersatzwerkstoffen zu suchen. Die Ausgangselemente für diese Werkstoffe, Si, N, C sind auf der Erde reichlich vorhanden, so daß bei geeigneter Herstellung der Werkstoffe SiC und Si_3N_4 , Bauteile aus diesen Keramiken relativ preiswert erzeugt werden könnten.

Bisher war Si_3N_4 als Werkstoff für die Gasturbine gegenüber dem SiC deutlich favorisiert, einzig als Brennkammerwerkstoff kam SiC in Betracht. Bei Temperaturen oberhalb 1573 K jedoch hat SiC gegenüber dem heißgepressten Si_3N_4 einen großen Vor-

teil: während beim HPSN ab ca. 1273 K ein starker Festigkeitsabfall auftritt, ist die Festigkeit des SiC bei diesen Temperaturen nahezu konstant. Ein weiterer Vorteil des SiC gegenüber dem HPSN, das für hochbeanspruchte Turbinenbauteile in Betracht kommt, liegt in der unterschiedlichen Herstellungsart beider Materialien. Während das Heißpressen von Bauteilen ein technologisch aufwendiges und teureres Verfahren ist, kann das SiC, neben anderen Herstellungsarten, auch drucklos- und reaktionsgesintert werden, bis zu hohen Enddichten.

Aufgrund dieser Gegenüberstellung erscheint es möglich, SiC auch als Werkstoff für hochbeanspruchte Gasturbinenbauteile in Betracht zu ziehen. Dazu muß jedoch das Hochtemperaturverhalten dieses Werkstoffs, insbesondere unter Last, besser erforscht werden. Einen Beitrag hierzu soll diese Arbeit leisten.

Es wird das Kriechverhalten verschiedener handelsüblicher SiC-Qualitäten untersucht, sowohl im Vakuum, als auch unter oxidierenden Bedingungen. Dabei wird ein Schwerpunkt gelegt auf die Bestimmung der während des Kriechprozesses wirksamen Mechanismen einerseits, andererseits auf den Einfluß der bei der Oxidation des Materials entstehenden Oxidationsprodukte auf das Kriechverhalten.

2. Literaturübersicht

2.1. Kriechmechanismen

An dieser Stelle soll kurz auf mögliche, während des Kriechprozesses wirksame Verformungsmechanismen eingegangen werden. Ausführliche Abhandlungen hierüber liegen vor / 7,8,9 / daher wurde auf eine intensive und vollständige Darstellung an dieser Stelle verzichtet.

Folgende, grundlegend verschiedene Verformungsprozesse werden beim Kriechen unterschieden:

- a) Verformung durch Diffusion
- b) Verformung durch Korngrenzengleitprozesse
- c) Verformung durch Versetzungsbewegungen

2.1.1 Diffusionsgesteuertes Kriechen

Zum Diffusionskriechen existieren verschiedene Modelle, die letztlich nur in der Art der Diffusion unterschiedlich sind : Nabarro-Herring-Kriechen, / 10,11 / (Volumendiffusion) Coble-Kriechen und Gifkins-Kriechen / 12,13 / (Korngrenzendiffusion).

Nabarro-Herring-Kriechen:

Hierbei wird davon ausgegangen, daß bei Einwirkung einer Spannung in jedem Kristall innerhalb eines polykristallinen Gefüges eine Leerstellendiffusion aus dem Bereich der Zugbeanspruchung stattfindet und in entgegengesetzter Richtung ein Materialtransport (Bild 1 a). Dadurch wird die Verformung des Kristalls bedingt. Diese Zusammenhänge können durch folgende Gleichung beschrieben werden :

$$\dot{\epsilon}_{NH} = A \frac{\sigma D_L \Omega}{kT G^2}$$

und mit $D_L = D_L^\circ e^{-Q/RT}$

$$\dot{\epsilon}_{NH} = A \frac{\Omega}{kT G^2} D_L^\circ e^{-Q/RT} \cdot \sigma \quad (1)$$

Mit Ω = Atomvolumen, D_L = Diffusionskoeffizient für die Gitterdiffusion, D_L° = Diffusionskonstante*, k = Boltzmannkonstante, Q = Aktivierungsenergie für Gitterdiffusion T = abs. Temperatur, G = Korngröße, σ = wirksame Spannung und A = Strukturfaktor, R = Gaskonstante.

Coble-Kriechen

Im Gegensatz zum NH-Kriechen findet beim Coble-Kriechen keine Volumendiffusion statt, sondern eine Korngrenzendiffusion (Bild 1 b). Aus dem Bereich der Zugspannung diffundieren Leerstellen entlang den Korngrenzen in die Bereiche wirksamer Druckspannungen, und umgekehrt findet ein Materialtransport in Zugspannungsbereiche statt. Hierfür gilt folgender Zusammenhang:

$$\dot{\epsilon}_C = A \frac{D_{gb} W \Omega \sigma}{kT G^3} \quad \text{bzw.}$$

$$\dot{\epsilon}_C = A \frac{D_{gb}^\circ W \Omega}{kT G^3} e^{-Q'/RT} \cdot \sigma \quad (2)$$

* D_L° bzw. D_{gb}° wird häufig auch als präexponentieller Faktor bezeichnet.

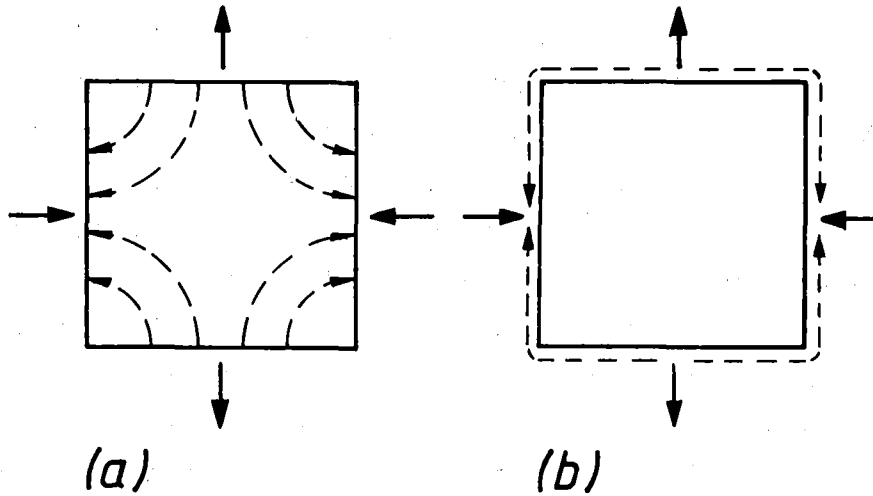


Bild 1 : Modelle zum Diffusionskriechen.
(a) Nabarro-Herring-Kriechmodell,
(b) Coble-Kriechmodell. Die eingezeichneten Richtungen geben das Wandern von Leerstellen an. Aus /8/

mit A = Strukturfaktor, D_{gb} = Diffusionskoeffizient für die Korngrenzendiffusion, W = Korngrenzendicke, D_{gb}^0 = Diffusionskonstante, Q' = Aktivierungsenergie für KG-Diffusion.

Für die Korngrenzendicke W gilt in erster Näherung /8/

$$W = 2b \quad (b = \text{Burgersvektor}) \quad (3)$$

Der Wert $2b$ muß als untere Grenze angesehen werden. Durch Verunreinigungen und infolge einer während des Versuchs auftretenden inhomogenen Verteilung der Verunreinigungen in der Nähe der Korngrenzen kann W größer werden.

Gifkins-Kriechen

Das Kriechen nach Gifkins /13/ wird als Korngrenzengleiten bezeichnet, das durch Diffusionsprozesse gesteuert wird. Insofern beruht die Verformung des Polykristalls letztendlich auf einem Diffusionsprozess. Das Modell beruht darauf, daß an Korngrenzen Vorsprünge existieren (Bild 2a), die unter einer am Polykristall angelegten Spannung spannungsbeaufschlagt werden, wodurch Diffusion einsetzt, so daß ein Wandern dieser Vorsprünge stattfindet und dadurch eine relative Kornbewegung bewirkt wird. Die "Gleitgeschwindigkeit" wird bestimmt durch die Geschwindigkeit der Bewegung des längsten aller Vorsprünge. Die treibende Kraft für diese Diffusion beruht auf einer Spannungskonzentration an den Kanten x und y dieser Kornvorsprünge. Für die "Gleitgeschwindigkeit" einer Korngrenze, die um 45° gedreht ist gegenüber der wirksamen Spannung, gilt :

$$S_b = \alpha \cdot \sigma D_{gb} \Omega / LkT \quad (4)$$

Mit $\alpha = 2$ (Geometriefaktor), D_{gb} = Korngrenzendiffusionskoeffizient, L = Länge des Vorsprungs.

Eine andere Möglichkeit eines diffusionsgesteuerten Gleitprozesses zeigt Bild 2b. Hier wird ein Korngrenzengleiten hervorgerufen durch die Verschiebung sowohl der Korngrenze B-D als auch der Korngrenze B-C infolge wirksamer Spannungen und dadurch einsetzender Diffusion. Die Gleitgeschwindigkeit für diesen Mechanismus ergibt sich zu :

$$S_a = 40 \Omega D_{gb} \sigma W/d^2 kT \quad (5)$$

Hier bedeutet W = Korngrenzendicke und d = Korndurchmesser.

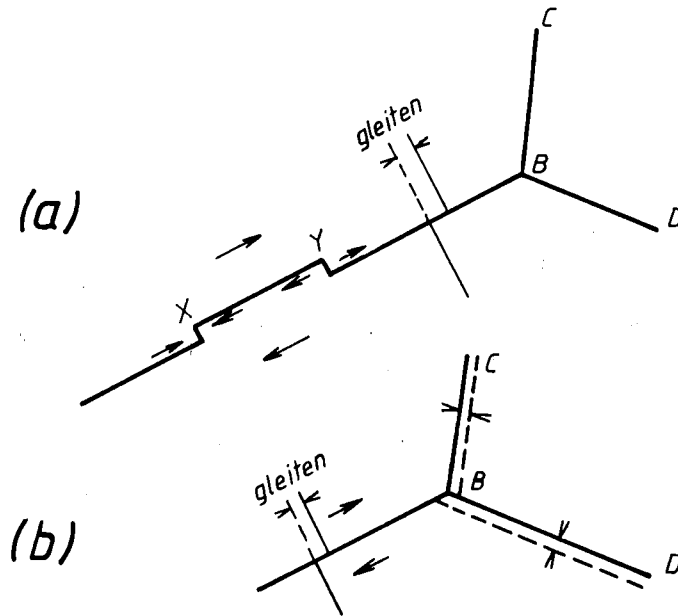


Bild 2 : Korngrenzendiffusion nach Gifkins /13/

Korngrenzenakkommodation beim Diffusionskriechen

Betrachtet man ein polykristallines Gefüge (Bild 3a) und nimmt man an, daß die Verformung des Materials nur auf Grund eines Diffusionsprozesses erfolgt (z.B. NH- oder Coble-Kriechen), so zeigt sich, daß zwangsläufig eine Trennung zwischen den einzelnen Körnern auftreten muß (Bild 3b). Bei der Voraussetzung der Gefügekohärenz während des gesamten Verformungsprozesses folgt daher, daß die Diffusion gemäß oben genannter Prozesse begleitet sein muß von einer relativen Kornbewegung (Bild 3c) /8,14/. Grundsätzlich ist es nicht immer möglich, einen Kriechversuch eindeutig einem dieser vorliegenden Diffusionsmechanismen zuzuordnen. Tatsächlich können, entsprechend den beim Versuch gewählten und vom Material gegebenen Parametern mehrere Mechanismen wirksam sein. Jedoch ist ein Abschätzen zwischen NH- und Coble-Kriechen möglich: Bei kleinen Korngrößen und mittleren Temperaturen ($T > 0,5 T_m$) wird, aufgrund der hierbei begünstigten Korngrenzendiffusion, das Coble-Kriechen der geschwindigkeitsbestimmende Mechanismus sein, während bei höheren Temperaturen und größeren Korngrößen, bei Begünstigung der Volumendiffusion, NH-Kriechen geschwindigkeitsbestimmend ist /8/.

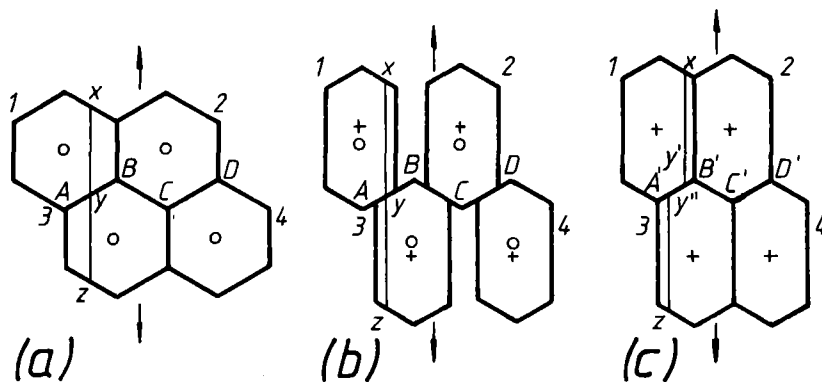


Bild 3 : Korngrenzenakkommodation beim Diffusionskriechen. (a) unverformtes Gefüge, (b) Diffusionskriechen ohne Korngrenzenakkommodation (Linie xyz durchgehend), (c) Diffusionskriechen mit Korngrenzenakkommodation (Linie xyz versetzt). Aus / 8 /

2.1.2 Kriechen durch Korngrenzgleiten

Beim Korngrenzgleiten können grundsätzlich zwei Fälle unterschieden werden. Das Gleiten von Körnern in Gegenwart einer an den Korngrenzen befindlichen zweiten Phase und das Korngrenzgleiten ohne zweite Phase.

Korngrenzgleiten in Gegenwart einer zweiten Phase

Bei dieser Art des Korngrenzgleitens muß eine plastische Verformung der Körner ausgeschlossen werden. Verhält sich die zweite Phase als Newtonsche Flüssigkeit, so kann die wirksame Gleitgeschwindigkeit /15/ ausgedrückt werden als

$$\dot{\gamma} = \tau \frac{\text{const.}}{kT} e^{-Q/kT} \quad (6)$$

Mit $\dot{\gamma}$ = Gleitgeschwindigkeit, τ = wirksame Schubspannung. Vorausgesetzt werden muß eine genügend große Dicke dieser zweiten Phase, so daß eine gegenseitige Wechselwirkung der Körner untereinander ausgeschlossen werden kann. In diesem Fall verhält sich das Material wie eine Newtonsche Flüssigkeit /16/, für die Kriechgeschwindigkeit gilt :

$$\dot{\epsilon} \sim \sigma \quad (7)$$

Die Gleichungen (6) und (7) kommen durch unterschiedliche Betrachtungsweisen zustande. Bei Gleichung (6) wird von einer energetischen Betrachtung des Spannungsabbaus durch Atombewegungen ausgegangen, die wegen einer am System wirkenden Schubspannung entstehen. Dagegen spielen bei der Aufstellung von Gleichung (7) energetische Betrachtungen keine Rolle. Gleichung (7) resultiert aus geometrischen und strömungsmechanischen Überlegungen für ein System mit flüssiger Korngrenzenphase und Körnern, die sich nichtplastisch verhalten.

Korngrenzengleiten ohne zweite Phase

Das Korngrenzengleiten ohne Gegenwart einer zweiten Phase an den Korngrenzen ist noch nicht genau erforscht. Im Gegensatz zum Gleiten in Gegenwart einer zweiten Phase, bei dem der Verformungsprozess durch das Verhalten der zweiten Phase bestimmt ist, gibt es hier verschiedene Modelle.

Durch das Gleiten der Körner gegeneinander wird die Gefügekohärenz zerstört, die Folge davon ist das Auftreten von Poren und Rissen (Cavities). Entscheidend für die Bildung von Rissen während des Korngrenzengleitens sind die durch das Gleiten bedingten Zug- und Biegespannungen an der Korngrenze /17/, die zur Bildung von Rissen an Korngrenzen führen und die an Tripelpunkten wirksamen Zugspannungen, die dort eine Rissbildung bewirken /18/. Die zur Bildung von "cavities" benötigten Spannungen dagegen sind bedeutend kleiner. Bevorzugte Stellen der cavity-Bildung an Korngrenzen sind dort, wo Einschlüsse (z.B. Verunreinigungen) mit wirksamen Spannungen

in Wechselwirkung treten /19/. Das nach der Bildung einsetzende Wachstum ist gesteuert durch eine Leerstellenkondensation /20/. Ein direkter Zusammenhang besteht auch zwischen der Zahl der gebildeten cavities und der Kriechdehnung einerseits, sowie zwischen dem cavity-Wachstum und der Kriechdehnung andererseits : Die Zahl der gebildeten cavities wächst linear mit steigender Dehnung, während das Wachstum der schon vorhandenen cavities mit steigender Dehnung allmählich zunimmt /20,21,22/.

Neben dieser Art des Korngrenzengleitens, bei dem ein Zerstellungsprozess an Korngrenzen einsetzt, existieren noch andere Modelle.

Das Rachinger-Gleiten /23/ geht von der Annahme aus, daß eine Materialverformung ohne Änderungen der Korngemetrie an Tripelpunkten stattfinden kann. Die Längenzunahme des Materials entsteht dadurch, daß jedes Korn entlang seiner Korngrenze gleitet in einem bestimmten Winkel zur angelegten Zugspannung, so daß letztlich die Zahl der Körner, die in der Richtung der angelegten Spannung liegen, größer wird (Bild 4).

Tatsächlich kann dieser Mechanismus jedoch nicht alleine wirksam sein /24/ sondern er wird begleitet werden durch das Lifshitz-Gleiten /25/. Die Materialverformung kommt hier zustande durch eine Formänderung der Körner dergestalt, daß eine Kornstreckung in Richtung der angelegten Spannung stattfindet, begleitet von einer Kornformänderung an Tripel-Punkten. Nach dem Kriechprozess hat, im Gegensatz zum Rachinger-Gleiten, jedes Korn denselben Nachbarn. Dadurch ist auch die Zahl der Körner in Richtung der angelegten Spannung konstant (Bild 5).

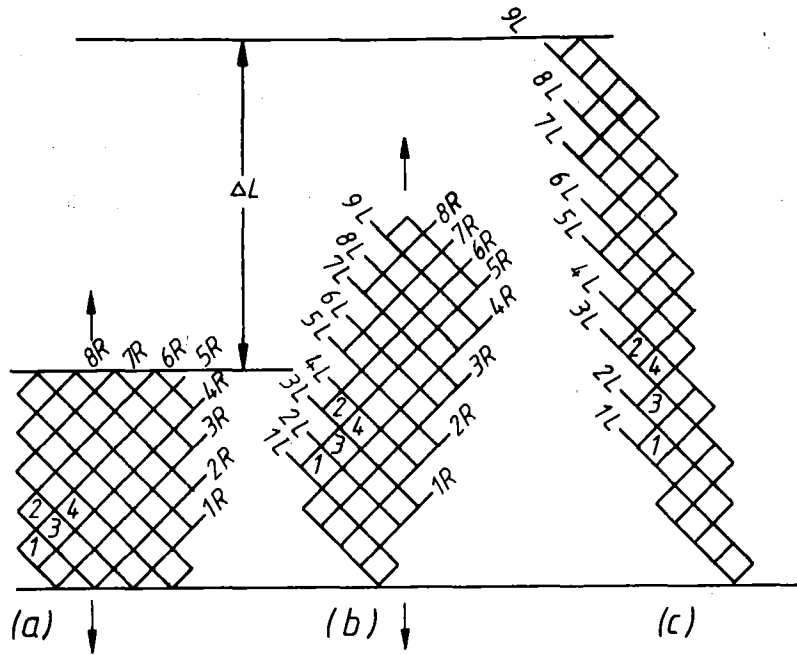


Bild 4 : Verformungsmodell nach Rachinger. Aus /24/

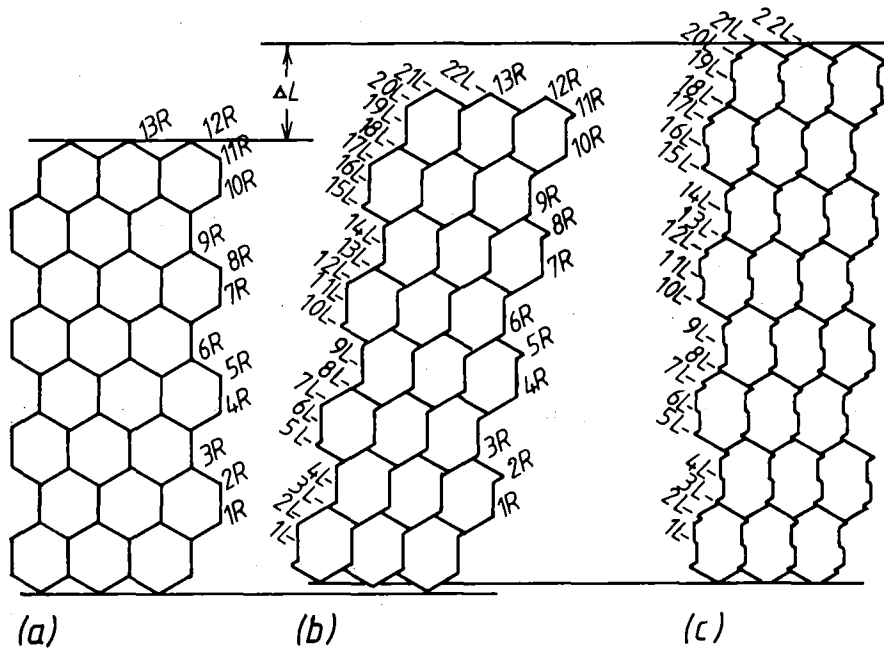


Bild 5 : Verformungsmodell nach Lifshitz. Aus /24/

2.1.3 Versetzungsbedingtes Kriechen

Die Verformung durch Versetzungsbewegungen wird hauptsächlich durch zwei Modelle, die als Grenzfälle aufgefaßt werden können, belegt /26,27/.

- Klettern von Stufenelementen des Versetzungsnetzwerkes (Erholungsmodell)
- Gleiten von Versetzungen (Gleitmodell)

Die stationäre Verformung wird bedingt dadurch, daß sich Verfestigungs- und Erholungsgeschwindigkeit das Gleichgewicht halten, wodurch keine Änderung der Versetzungsdichte mehr eintritt bei weiterer Verformung, und dadurch die Verformungsgeschwindigkeit konstant bleibt.

Nachfolgend soll eine kurze Übersicht sowohl über die verschiedenen Erholungsmodelle, als auch über die Verfestigungsmodelle und die makroskopischen Auswirkungen dieser Modelle gegeben werden.

Erholungsmodelle

Nach Weertman /28/ gleiten Versetzungsgruppen, die von raumfesten Versetzungsquellen Q ausgesandt werden. Der Laufweg wird begrenzt durch das Aufeinandertreffen zweier Versetzungsgruppen, die sich in benachbarten Gleitebenen befinden, wobei die entsprechenden Stufenversetzungen aufeinander zuklettern und sich vernichten.

Andere Möglichkeiten der Erholung /29/ bildet die Versetzungsvernichtung in oder nahe bei Subkorn Grenzen durch Klettern, ebenso wie die Wanderung der Subkorn Grenzen /30/ und das Vernichten von Versetzungen beim Aufeinandertreffen von Subkorn Grenzen, die Versetzungen mit entgegengesetzten Vorzeichen enthalten.

Daneben besteht ein Netzwerkmodell /31/. Hier sind Versetzungsanordnungen nicht unabhängig voneinander, sondern untereinander zu einem Netzwerk verbunden, wobei als geschwindigkeitsbestimmender Schritt für die Verformung eine Vergrößerung dieses Netzwerks angenommen wird. Hier vollzieht sich die Erholung im Innern der Subkörner, während sie im Subkorn Grenzenmodell (s.o.) in oder nahe der Subkorn Grenzen stattfindet.

Gleitmodelle

Nach Barrett und Nix /32/ bestehen in Schraubenversetzungen Sprünge, die als kurze Stufenversetzungen aufgefaßt werden können. Ein Gleiten der Versetzungen zwingt diese kurzen Stufenversetzungen zum Klettern, welches die Gleitgeschwindigkeit bestimmt.

Ein anderes Modell gibt das Überwinden von Fremdteilchen durch Klettern der Versetzungen während des Gleitprozesses (z.B. bei teilchengehärteten Stoffen) als geschwindigkeitsbestimmenden Mechanismus an /33/.

Eine wichtige Größe, die beim Gleiten der Versetzungen eine große Rolle spielt, sind die inneren Spannungen. Diese inneren Spannungen besitzen lange Reichweiten und können deshalb nicht durch thermische Aktivierung überwunden werden. Der Mittelwert der Amplituden dieser Einzelspannungen über die gesamte Reichweite wird mit σ_i bezeichnet. Damit kann der Begriff der inneren Spannung /26/ definiert werden : Eine innere Spannung wird benötigt, damit eine Versetzung entlang einer gestörten und damit hindernisreichen Gleitebene laufen kann, ohne daß dadurch die Substruktur gestört wird. Daraus folgt, daß eine Verformung bei niedriger Temperatur, d.h. ohne thermische Aktivierung für $\sigma < \sigma_i$ nicht stattfindet und für $\sigma > \sigma_i$ zwangsläufig zur Verfestigung führt, da Erholungsvorgänge nicht stattfinden können. Bei hohen Temperaturen dagegen laufen parallel zu den Verfestigungsvorgängen thermisch aktivierte Erholungsprozesse ab, die die inneren Spannungen σ_i abbauen, so daß ein stationärer Wert erreicht wird, d.h. Triebkraft für die ablaufenden Erholungsvorgänge sind die inneren Spannungen.

2.2 Herstellungsmethoden und Kriechverhalten von SiC

An dieser Stelle soll ein Überblick über die gebräuchlichsten Herstellungsarten von SiC (Heißpressen, Reaktions-sintern und druckloses Sintern) anhand von Literaturdaten gegeben werden. Im Anschluß daran werden Arbeiten über das Kriechverhalten von SiC dargestellt und in Tabelle 1 als Übersicht zusammengefaßt.

Herstellungsmethoden von SiC :

Das Heißpressen von SiC kann sowohl mit α -SiC-Pulver als auch mit β -SiC-Pulver geschehen, die jedoch kleine Korngrößen haben sollten ($< 5\mu\text{m}$). Diesen Pulvern werden Heißpreßhilfen zugesetzt, um hohe Enddichten zu erreichen. Früheste Untersuchungen über den Einfluß von Heißpreßhilfen wie Al, B, Fe und anderer Metalle auf erreichbare Enddichten wurden von Alliegro et al. /34/ durchgeführt. Die Heißpreßtemperaturen lagen im Bereich von 2730 K bis 2840 K, bei einem Druck von ca. 70 MN/m^2 . Höchste Enddichten (maximal 98 % T.D.) wurden jeweils mit Zusätzen von Fe, Al und B erreicht.

Den Einfluß von B als Heißpreßhilfe untersuchte Prochazka ausführlich /35,36/, in einem Temperaturbereich von 2173 K bis 2573 K bei Drücken bis 70 MN/m^2 . Dabei ergaben sich bei einem Zusatz von bis zu 1 % B Enddichten von nahezu 100 %T.D. Maximal erreichbare Werte für Biegefestigkeiten betragen ca. 560 MN/m^2 (3-Punkt-Biegung).

Heißpreßversuche bis zu höchsten Drücken von 5000 MN/m^2 und bis Temperaturen von 2773 K wurden von Nadeau /37/ gemacht, ohne Zusätze von Heißpreßhilfen. Das auf diese Weise heißgepreßte Material besitzt Enddichten größer als 99 %T.D., die bei Drücken ab 2000 MN/m^2 erreicht werden können.

Basierend auf den hohen Enddichten, die von Alliegro et al. mit Al als Heißpresshilfe erreicht werden konnten, wurde auch Al_2O_3 als Zusatz zu SiC-Pulvern mit Erfolg verwendet /38/. Bei Temperaturen von 2073 K bis 2373 K und Drücken von 28 MN/m^2 konnte durch einen Al_2O_3 -Zusatz von 1 Vol-% bis 15 Vol-% eine Enddichte bis über 99 % T.D. (2 Vol-% Al_2O_3) erreicht werden.

Beim Heißpressen mit 1 % B_4C bei ca. 21 MN/m^2 und Temperaturen zwischen 2023 K und 2223 K zeigt sich eine Abhängigkeit der Enddichte von der Heißpresstemperatur und eine Abhängigkeit der Presszeit von der Temperatur /39/. Höhere Temperaturen bedingen höhere Enddichten einerseits, andererseits wird durch die höheren Temperaturen die Heißpresszeit stark verkürzt (z.B. 2223 K: 100% T.D. nach 3 min.).

Neben dem Heißpressen von SiC, das wegen der aufwendigen Heißpresstechnologie und wegen geringer Formgebungsmöglichkeiten nur in beschränktem Maß für größere Stückzahlen eingesetzt werden könnte, gibt es die Möglichkeit, SiC-Formkörper durch Reaktionssintern herzustellen.

Das Reaktionssintern und gleichzeitige Infiltrieren der Formkörper mit Silizium sowie die Eigenschaften dieser so hergestellten Materialien sollen am Beispiel des REFEL-SiC, dessen Herstellung und Eigenschaften verschiedentlich beschrieben worden sind /40,41,42/, dargestellt werden.

Das Ausgangspulver besteht aus α -SiC, welches mit Graphitpulver zunächst trocken vermischt wird. Zu dieser Mischung wird ein organischer Binder gegeben. Dieser so hergestellte Binderkuchen wird bis zu einem bestimmten Grad im Vakuum getrocknet und dann pulverisiert. Während dieses Trocknungsprozesses verdampfen bestimmte Anteile des Binders, so daß auf diese Art und Weise die Zusammensetzung des Pulvers, d.h. die Porosität der daraus herzustellenden Grünlinge, gesteuert werden kann. Dieses aufbereitete Pulver wird vorverdichtet, wobei noch eingeschlossene Luft entweicht, pulverisiert und

wiederum gepresst in die endgültige Form. Im anschließenden Heizprozess bei Temperaturen von 643 K an Luft wird der Binderanteil verdampft, bzw. zersetzt.

Das Silizieren der porösen Grünlinge geschieht unter Vakuum in einem Siliziumbett. Die Formkörper werden rasch auf hohe Temperaturen erwärmt. Bei 1683 K schmilzt das Silizium und dringt infolge Kapillarwirkung in den Grünling ein, wo es mit dem Graphit exotherm zu sekundärem β -SiC reagiert. Während dieser Reaktion steigt die Temperatur auf 1873 bis 1973 K. Die Bildung des entstehenden β -SiC ist verbunden mit einer Volumenvergrößerung, so daß, nach entsprechender Abstimmung der Porosität des Grünlings (über den Verdampfungsvorgang, s.o.) auf den Graphitgehalt der Ausgangsmischung, ein dichter Formkörper entsteht. Die Porosität muß immer höher gewählt werden als es der Volumenzunahme durch die Reaktion entspricht, um zu garantieren, daß die Reaktion vollständig im Grünling stattfindet, und nicht etwa durch anfängliches Zuwachsen von Poren mit sich bildendem sekundärem SiC zum Stillstand kommt. Die so verbleibende Restporosität wird ausgefüllt von ca. 8-10 % freiem Silizium, so daß letztendlich ein dichter, porenfreier Formkörper entsteht.

Neben dem Heißpressen und dem Reaktionssintern besteht die Möglichkeit, SiC-Teile durch druckloses Sintern herzustellen /43,44,45,46,47/. Dabei werden β -SiC-Pulver mit Korngrößen unter 1μ verwendet. Als sinterfördernde Zusätze haben sich B und C erwiesen. Bor kann entweder elementar oder in Form von Verbindungen (z.B. B_4C , $LiBH_4$) eingebracht werden, während Kohlenstoff als organische Verbindung zugegeben wird. Als optimale Gewichtszusätze haben sich 0,5 % C und 0,3 % B erwiesen. Solche Mischungen ergeben bei einer Sintertemperatur von 2273 K und einer Sinterzeit von ca. 15 min. Enddichten von über 96 % T.D. Entsprechende Schwindungen liegen bei ca. 17 %. Einfluß auf die Enddichte haben verschiedene Parameter wie chemische Zusammensetzung der Pulver, Sinterzeit, Sintertemperatur und daraus resultierend auch das Kornwachstum.

Kriechverhalten von SiC :

Früheste 4-Punkt-Biegekriechversuche /48/ an Si_3N_4 -gebundenem SiC (55,6 % SiC, 36,5 % Si_3N_4 , 20 % SiO_2 , 2 % C, 2,7 % Fe, 2,5 % Mn) mit einer Dichte von 2,41-2,47 g/cm³ und selbstgebundenem SiC mit einer Dichte von 2,6 g/cm³ bzw. 3,12 g/cm³ und unbekannter Zusammensetzung ergaben bei Temperaturen bis 1473 K primäres und gut definierbares stationäres Kriechen.

Neuere Untersuchungen beschäftigen sich hauptsächlich mit verschiedenen handelsüblichen Industriequalitäten.

4-Punkt-Biegekriechversuche in Argon-Atmosphäre mit heißgepreßtem SiC bei sehr hohen Temperaturen (2173-2413 K) wiesen deutlich auf Korngrenzendiffusion hin /49,50/, wobei die Diffusion von C in den Korngrenzen als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angesehen wird. Die Kriechgeschwindigkeiten lagen hier bei ca. 10^{-3} /h bis 10^{-2} /h, als Aktivierungsenergie ergab sich 305 ± 63 kJ/mol.

Siliziumhaltiges SiC (REFEL, UKAEA) wurde von Marshall und Jones /51/ untersucht, in Luftatmosphäre / 4-Punkt-Biegeversuch, im Temperaturbereich zwischen 1273 und 1573 K. Selbst bei sehr langen Kriechzeiten konnte hier kein stationäres Kriechen festgestellt werden. Die Spannungsexponenten variieren von $n = 1$ (1273 K) bis $n = 2$ (1373 K, 1473 K), die Aktivierungsenergie beträgt 230 ± 79 kJ/mol. Einen sehr großen Einfluß auf das Kriechverhalten hat hier die Verteilung des freien Siliziums. Ein zusammenhängendes, an Korngrenzen befindliches Netzwerk von freiem Silizium bedingt eine zehnmal größere Kriechgeschwindigkeit, als dies bei Material mit Silizium-freien Korngrenzen der Fall ist. Der geschwindigkeitsbestimmende Kriechmechanismus kann nicht bestimmt werden, Versetzungsmechanismen scheinen aber ausgeschlossen zu sein. Das Ansteigen des Spannungsexponenten von 1 auf 2 wird mit wirksam werdenden inneren Spannungen erklärt, die weiterem Kriechen entgegen wirken. Diese inneren Spannungen können entstehen an Korngrenzen, da hier die durch Diffusionsprozesse bedingten Kornformänderungen ausgeglichen werden müssen.

Andere 4-Punkt-Biegekriechversuche an Silizium-haltigen SiC-Qualitäten (REFEL-SiC, KT-SiC*) wurden bei 1473 K und 1573 K durchgeführt, bei Spannungen bis 230 MN/m^2 /2/. Nach einem anfänglichen Primärbereich tendiert die Kriechgeschwindigkeit gegen Null, so daß ein weiteres Kriechen nicht mehr festgestellt werden kann. Eine Erklärung für dieses Phänomen wird nicht gegeben. Diesen Ergebnissen widersprechen jedoch andere Untersuchungen /52/, die für REFEL-SiC einerseits nur primäres Kriechen (1643 K , 77 MN/m^2) andererseits aber auch tertiäres Kriechen aufweisen (1500 K , 77 MN/m^2). Versuche an heißgepresstem SiC (Norton) zeigen unter all diesen getesteten Materialien das weitaus beste Kriechverhalten. Nach 100 Stunden bei 1643 K , 77 MN/m^2 zeigt dieses Material eine Kriechdehnung von weniger als 5 ‰ , daneben auch einen ausgeprägten stationären Bereich. Ähnlich gutes Kriechverhalten für heißgepresstes Norton-SiC wird von anderen Autoren berichtet /5 / : Bei 1573 K und 130 MN/m^2 konnte nach 150 Stunden im 4-Punkt-Biegeversuch kein Kriechen festgestellt werden.

Krishnamachari und Notis /53/ untersuchten das Kriechverhalten von KT-SiC im 4-Punkt-Biegekriechversuch an Luft bei Temperaturen zwischen 1573 K und 1673 K und Spannungen zwischen 35 und 88 MN/m^2 . In diesem Bereich scheint Coble-Kriechen der wirksame Verformungsmechanismus zu sein, wobei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt jedoch nicht die C-Diffusion, sondern die Si-Diffusion ist. Dies wird angenommen wegen der im Vergleich zur Aktivierungsenergie der C-Gitterdiffusion (590 kJ/mol) niedrigen bestimmten Aktivierungsenergie von $146,5 \text{ kJ/mol}$.

* KT-SiC ist ein Si-infiltriertes SiC mit ca. 5% freiem Silizium. Hersteller: Carborundum, USA.

Autor (Jahr)	Material	Atmos- phäre	Temp.Bereich (K)	Spgs.Bereich (MN/m ²)	ermittelte Kriechgeschw. (h ⁻¹)	ermitteltes Kriechver- halten
Farnsworth Coble (1966)	HP-SiC, Avco Corp. Wilming- ton, Mass.	Ar	2173-2473	35,6-207	min $2,49 \cdot 10^{-3}$ max $2,17 \cdot 10^{-2}$	Coble-Kriechen
Francis, Coble (1968)	HP-SiC (s.o.)	Ar	2248-2393	5,8-145,5	min $5,6 \cdot 10^{-3}$ max $1,1 \cdot 10^{-2}$	Coble-Kriechen
Marshall (1967)	KT-SiC REFEL-SiC	CO ₂	1273-1503	290	---	primäres Kriechen
Rumsey, Roberts/54/ (1967)	"self-bonded" SiC	Luft	Raum-1473	---	$1,1 \cdot 10^{-6}$	freies Si für Kriechen ver- antwortlich
Marshall, Jones (1969)	REFEL-SiC	Luft	1273-1573	210-490	---	primäres Kriechen
Osborne (1975)	Norton HP-SiC, REFEL-SiC	Luft	1500-1643	77	---	---
Krishnama- chari, Notis (1977)	KT-SiC	Luft	1573-1673	35-88	min $1,4 \cdot 10^{-3}$ max $5,4 \cdot 10^{-3}$	Coble-Kriechen

Tabelle 1 : Übersicht über die wichtigsten bisher durchgeführten
Arbeiten über das Kriechverhalten von SiC
(alle Versuche 4-Punkt-Biegung)

2.3 Kristallstruktur von SiC

Die bisher entdeckten Modifikationen sind sehr zahlreich /55,56/. Frühe Untersuchungen führten zur Publikation verschiedener SiC-Kristallstrukturen, die entsprechend der Reihenfolge ihrer Entdeckung bezeichnet wurden mit SiC I, SiC II usw. 1947 schlug Ramsdell /57/ eine neue Form der Klassifizierung von Modifikationen vor : Wegen der Tatsache, daß nur eine Modifikation bekannt ist, die ein kubisches Gitter besitzt, das in seiner Struktur dem β -ZnS-Gitter entspricht, bürgerte sich hierfür die Bezeichnung β -SiC ein. Alle anderen "Polytypen" (α -SiC) basieren entweder auf einer hexagonalen oder rhomboedrischen Einheitszelle. Diese Zellen bilden eine diamantartige Gitterstruktur. Alle "Polytypen" besitzen identische, alternierende Atom-"Lagen", die sich jedoch untereinander in der Anordnung dieser "Lagen" unterscheiden. Aus diesem Grunde schien die Zahl der Atomlagen, die nötig ist, um einen bestimmten Typ zu erzeugen, geeignet für die Bezeichnung der Modifikationen. So entstanden die Bezeichnungen 3C (β -SiC), 6H α -SiC, 4H α -SiC, 15R α -SiC usw., wobei der Buchstabe nach der Zahl darüber Auskunft gibt, ob eine kubische, hexagonale oder rhomboedrische Struktur vorliegt.

Zeitweise wurde angenommen, daß das β -SiC eine metastabile Modifikation ist, die bei der Umwandlung 4H nach 6H α entsteht/58/. Doch inzwischen kann das kubische SiC betrachtet werden als stabile Modifikation bis ca. 2173-2273 K. Über dieser Temperatur sind die verschiedenen α -Modifikationen stabil, deren Bildung wesentlich von der Temperatur und chemischen Zusammensetzung bestimmt wird /59,60/. Bild (6a) zeigt einige einfache Modifikationen des SiC (3C,6H,4H,15R). Hier kann gut die von Ramsdell vorgeschlagene Bezeichnungsweise von der Art des Gitteraufbaus abgeleitet werden. Dies soll am Beispiel der Modifikation 15R α -SiC dargestellt werden. Diese Modifikation ist aus 15 Atomlagen aufgebaut, die aus Si- und C-Atomen bestehen. Die "Lagen" besitzen entweder eine Gitterstruktur, die dem Wurzit-Gitter entspricht, oder

eine Zinkblende-Struktur (Bild 6b). Gekennzeichnet ist der Typ 15R durch eine alternierende Übereinanderreihung von Lagen des Wurzit-Typs und Lagen des Zinkblende-Typs, wobei Lagen des gleichen Typs jeweils um einen gewissen Betrag "horizontal" gegeneinander verschoben sind. Der Aufbau der Elementarzelle kann mit 15 solcher Lagen beschrieben werden.

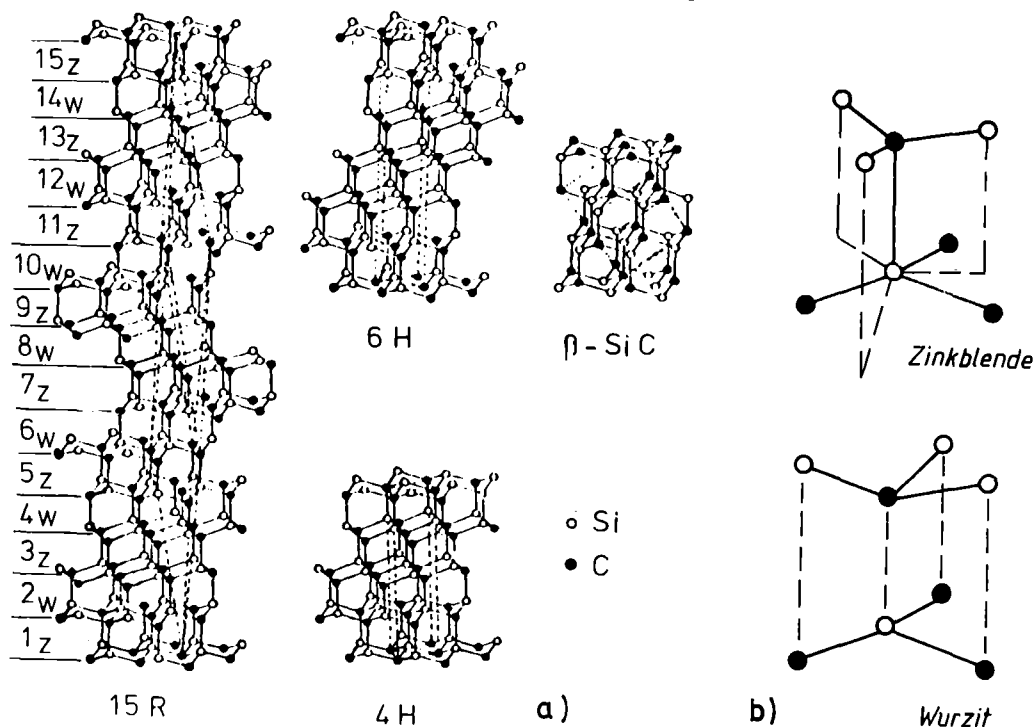


Bild 6 : Gitteraufbau einiger häufig vorkommender SiC-Modifikationen. Aus /61/

Eigene Untersuchungen

3. Probencharakterisierung

Folgende SiC-Materialien wurden im Vakuum- und Luftkriechversuch getestet.

Materialbezeichnung	Hersteller
REFEL-SiC (Si-infiltriert)	BNFL, England
S 100 (Si-infiltriert)	Annawerk
HP-SiC (1976)	Elektroschmelzwerk
HP-SiC (1978)	Kempton

Tabelle 2 : Übersicht über die untersuchten SiC-Qualitäten

Die in Klammern gesetzte Zahl hinter den beiden HP-SiC Chargen gibt Auskunft über das Jahr der Anlieferung. Die im Jahr 1978 gelieferte Charge kann dabei als Weiterentwicklung der Charge aus dem Jahr 1976 betrachtet werden. So ist die Korngrößenverteilung viel enger als bei der älteren Charge und auch der Al-Gehalt konnte niedriger gehalten werden (s.u.).

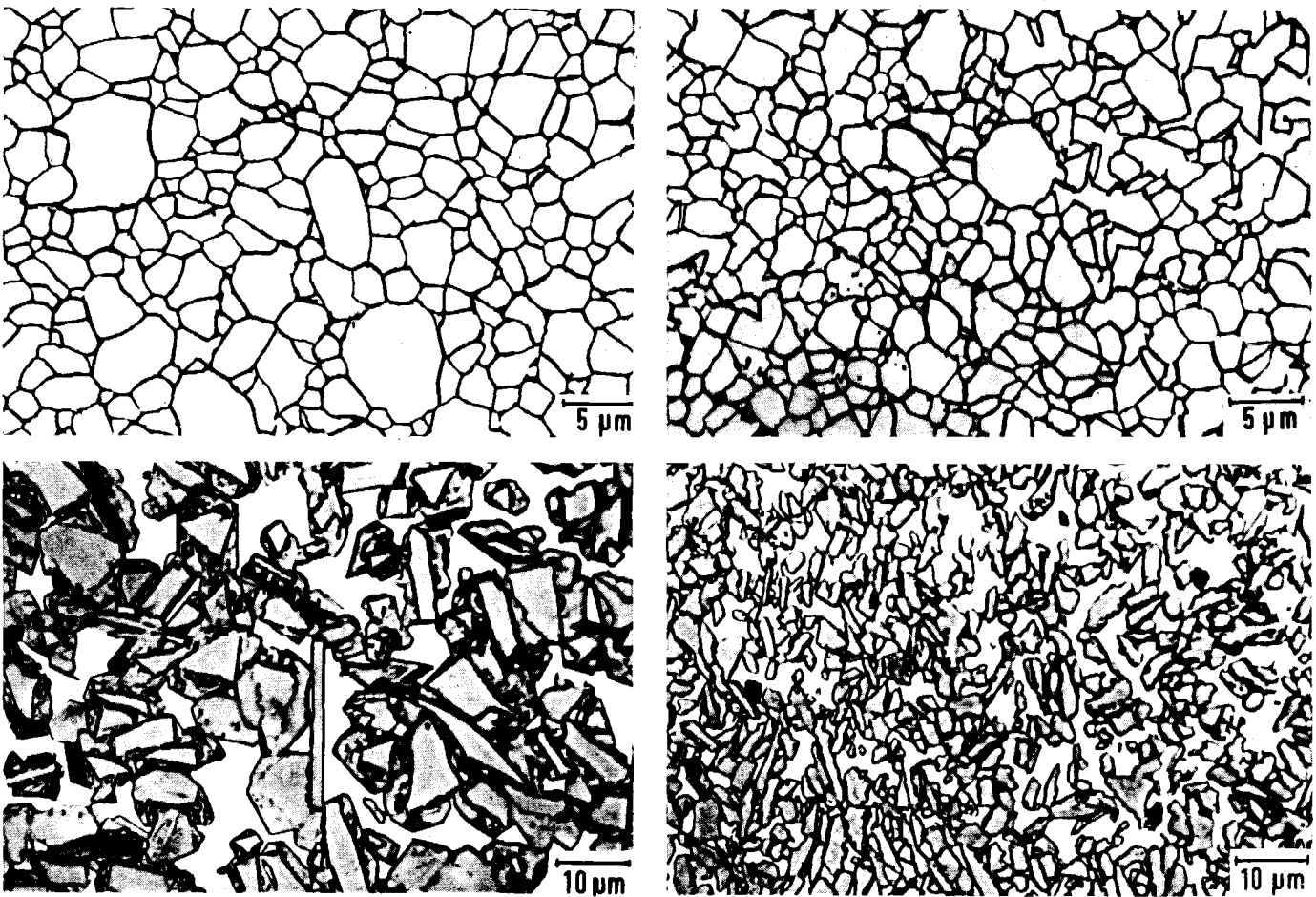


Bild 7 : Gefügaufnahmen (geätzt) der untersuchten SiC-Materialien. Links oben : HP-SiC (1976), rechts oben: HP-SiC (1978), links unten: REFEL-SiC rechts unten : S 100.

Ätzen von SiC :

Das Ätzen von SiC kann auf verschiedene Art und Weise geschehen. Um die für die hier untersuchten Materialien geeignetste Ätzmethode herauszufinden, wurden verschiedene Ätzungen untersucht.

- Elektrolytisches Ätzen :

Das elektrolytische Ätzen von SiC mit 20 % KOH ist eine gängige Ätzmethode. Einige Versuche mit dieser Methode bei einer Spannung von 12 V und einer Ätzdauer von ca. 20 sec. erbrachten gute Ergebnisse, sowohl für HP-SiC als auch für die Si-infiltrierte Materialien. Ein großer Nachteil dieser Methode ist jedoch die unterschiedliche Anfärbung der einzelnen Kristallite infolge Kornflächenätzung, die in einem sehr geringen Kontrast in der Schwarz-Weiß-Fotografie resultiert.

- Chemisches Ätzen :

Untersuchungen mit NaOH-Schmelzen bei ca. 1073 K und Ätzzeiten von 1 - 3,5 Min. zeigten bei HP-SiC eine Korngrenzenätzung mit deutlich sichtbaren Körnern. Dieses Verfahren erwies sich jedoch als ungeeignet, weil die Ätzwirkung der Schmelze sehr schnell einsetzte und zudem nicht gleichmäßig war, sondern eine lokal starke Reaktion an einzelnen Körnern dazu führte, daß diese Körner aus dem Gefüge herausgelöst wurden.

Gute Ergebnisse für HP-SiC hingegen wurden mit einer Schmelze aus LiCl : KCl : NaCl + 10 % NaOH erzielt /62/ bei Ätztemperaturen zwischen 1123 K und 1273 K und Zeiten um 10 Min. (siehe Bild 7 oben).

Für Si-infiltriertes SiC erweisen sich jedoch auch Salzschnmelzen als ungeeignete Ätzmittel wegen des starken Angriffs des freien Siliziums durch diese Schmelze. Für diese Materialien scheint die Murakami-Ätzung das geeignete Ätzmittel zu sein. Die beiden unteren Aufnahmen in Bild 7 zeigen die

mit diesem Mittel geätzten Si-infiltrierten Materialien. Die Ätzzeit betrug ca. 3 Min., bei einer Temperatur von 373 K. Der Angriff des Ätzmittels an der SiC-Matrix ist flächenhaft, eine Ätzung des freien Siliziums erfolgt nicht oder nur in geringstem Maße.

Kennzeichnender Unterschied der stark Si-haltigen Materialien ist der Si-Gehalt. Während beim REFEL-SiC ca. 10 % freies Si ermittelt wurde, liegt dieser Wert bei S 100 bei ca. 32 %. Da diese Werte auf chemischem Wege nicht genau bestimmt werden konnten wurden Sie mit Hilfe der quantitativen Gefügeanalyse nachgemessen. Es ergaben sich hierbei kaum Unterschiede, so daß die oben aufgeführten Werte als annähernd genau betrachtet werden können.

	REFEL-SiC	S 100	HP-SiC (1976)	HP-SiC (1978)
Si(frei)	10 %	32 %	0,1 %	0,55 %
C(frei)	0,5 %	0,5 %	0,5 %	0,5 %
O	0,03 %	0,04 %	0,05 %	0,04 %
Al	0,05 %	0,14 %	0,7 %	0,25 %
Fe	0,1 %	0,3 %	0,16 %	0,23 %
Mg	0,05 %	0,05 %	0,05 %	0,1 %
Ca	0,05 %	0,05 %	0,05 %	0,05 %
Ti	0,05 %	0,05 %	0,05 %	0,07 %
W*	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %
N	0,02 %	0,04 %	0,06 %	n.b.
B	n.b.	n.b.	0,05 %	0,02 %

* Es ist anzunehmen, daß der Gehalt an W von der Zerkleinerung im Hartmetallgefäß herrührt.

Tabelle 3 : Chemische Analyse der verwendeten SiC-Materialien

Bild 8 zeigt die Korngrößenverteilung aller Materialien. Sie wurde mit Hilfe eines Leitz-Teilchengrößenzählers durch Auszählen von ca. 1000 Körnern je Material bestimmt. Die größte Korngröße weist REFEL-SiC auf, mit einem Maximum in der Häufigkeit zwischen 5 und 6 μ und einem verhältnismäßig breitem Spektrum, in dessen Bereich Korngrößen von 2 μ bis 14 μ zu finden sind.

Die maximale Häufigkeit bei dem Material HP-SiC (1976) liegt bei ca. 2 μ , große Anteile kleinerer Körner sowie geringe Anteile von Körnern bis 5 μ und auch Korngrößen bis zu 10 μ kennzeichnen dieses Material. Wesentlich enger sind die Spektren der Materialien HP-SiC (1978) und S 100. Die durchschnittliche Korngröße beträgt für beide Materialien ca 2 μ . Werte über 5 μ konnten nicht ermittelt werden.

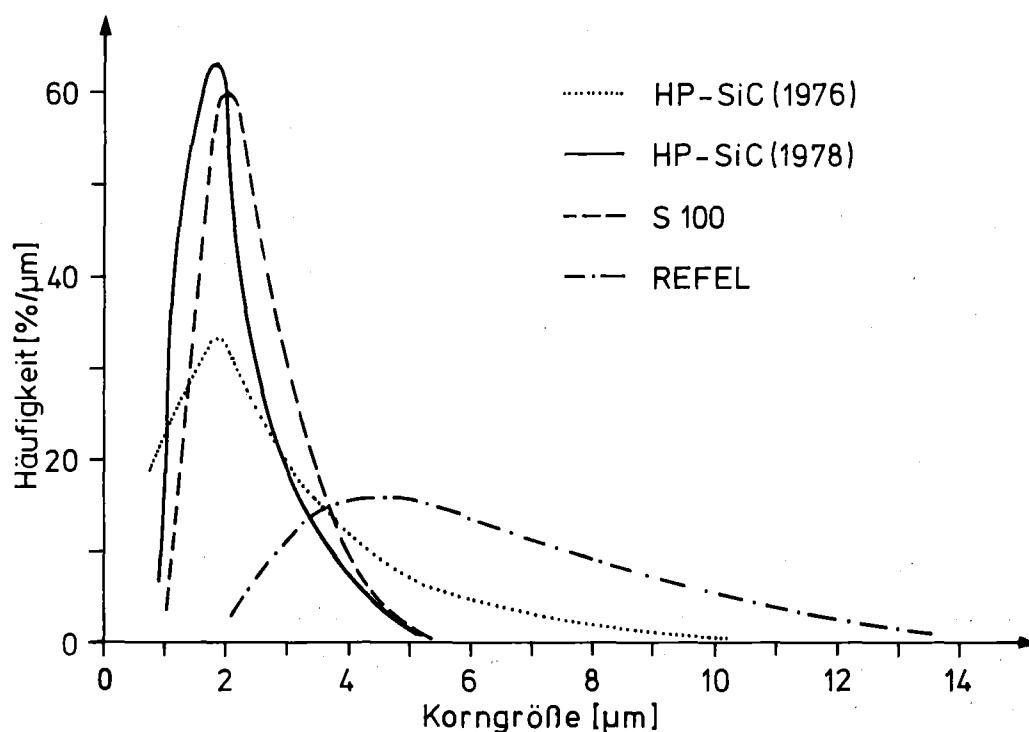


Bild 8 : Korngrößenverteilung der untersuchten Materialien

Die von den anderen Materialien abweichende Korngrößenverteilung des REFEL-SiC kann Auswirkungen auf das Oxidationsverhalten haben und ebenso das Kriechverhalten beeinflussen. Durch die im Vergleich zu S 100 größeren Körner sind bei REFEL-SiC weniger Korngrenzenbereiche vorhanden als bei S 100. Im Fall einer inneren Oxidation wird sich dies vorteilhaft auswirken, d.h. es ist anzunehmen, daß in diesem Fall

REFEL-SiC einen geringeren Sauerstoffanteil im Probeninneren aufweist als S 100.

Ein anderer großer Unterschied zwischen REFEL-SiC und S 100 ist in der Kornform zu finden. Während bei S 100 die Körner annähernd kugelförmig sind, variiert die Kornform bei REFEL-SiC stark. Die meisten Körner sind kantig oder langgestreckt. Daneben ist sichtbar, daß sich bei REFEL-SiC viele Körner des primären SiC punktförmig berühren. Das bedeutet, daß im Kriechversuch an diesen Kontaktstellen Spannungsspitzen entstehen könnten, die einen Einfluß auf das Kriechverhalten haben könnten.

Die Dichtebestimmung geschah nach der Auftriebsmethode in Wasser. Folgende Werte wurden ermittelt (T.D. von SiC : 3,204 g/cm³) :

HP-SiC (1976)	3,186 g/cm ³
HP-SiC (1978)	3,200 g/cm ³
REFEL-SiC	3,104 g/cm ³
S 100	2,933 g/cm ³

Porositätsmessungen wurden nicht durchgeführt, da alle Materialien praktisch dicht waren und auch lichtmikroskopisch und rasterelektronenmikroskopisch keine Porosität erkennbar war.

Röntgendiffraktometrie :

Die quantitative Bestimmung der verschiedenen Modifikationen im SiC mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie ist wegen der Überlappung der Reflexe verschiedener Modifikationen sehr schwer.

Um auf röntgenographischem Wege die quantitative Zusammensetzung einer SiC-Probe zu bestimmen, sind zum Zwecke der Kalibrierung normalerweise die entsprechenden reinen Modifikationen nötig, die jedoch meist nicht verfügbar sind. Aus diesem Grunde wird eine von Bartram /63/ vorgeschlagene Möglichkeit angewandt, mit deren Hilfe der Gehalt an 3C, 4H, 6H und 15R ermittelt werden kann. Dies sind die

im SiC am häufigsten vorkommenden Modifikationen. Gemessen werden die stärksten Reflexe dieser Modifikationen die alle zwischen 2,66 Å und 2,18 Å liegen. Über bekannte Gitterparameter und Atomanordnungen der Modifikationen können mit Hilfe eines von Yvon et al. /64/ entwickelten Rechenprogrammes Strukturparameter und Intensitäten bestimmt werden, woraus dann, über die Berechnung normierter Intensitäten, ein Gleichungssystem entwickelt werden kann, über das die Anteile der o.g. Modifikationen berechnet werden können.

Wegen der Annahme, daß nur diese vier Modifikationen in den verschiedenen SiC-Materialien enthalten sind, und deren aufsummierte Anteile immer 100% ergeben, führt das Vorhandensein weiterer, unbekannter Modifikationen zwangsläufig zur Verfälschung der so erhaltenen Ergebnisse. Trotzdem ermöglicht dieses Verfahren eine Abschätzung über die im SiC am häufigsten vorkommenden Modifikationen.

Die so für die hier vorliegenden Materialien durchgeführte röntgenographische Bestimmung der Modifikationen zeigt Tabelle 4.

	Si (chemisch)	3C	6H	4H	15R
REFEL	10 %	9 %	69 %	12 %	-
S 100	32 %	5 %	63 %	-	-
HP (1976)	-	8 %	5 %	59 %	28 %
HP (1978)	-	5 %	16 %	75 %	4 %

Tabelle 4 : Röntgenographische Bestimmung der Modifikationen 3C, 6H, 4H, 15R nach Bartram /63/.

Besonders auffallend ist bei den Si-haltigen Materialien das völlige Fehlen der 15R-Modifikation, sowie der geringe bzw. fehlende Anteil an der 4H-Modifikation.

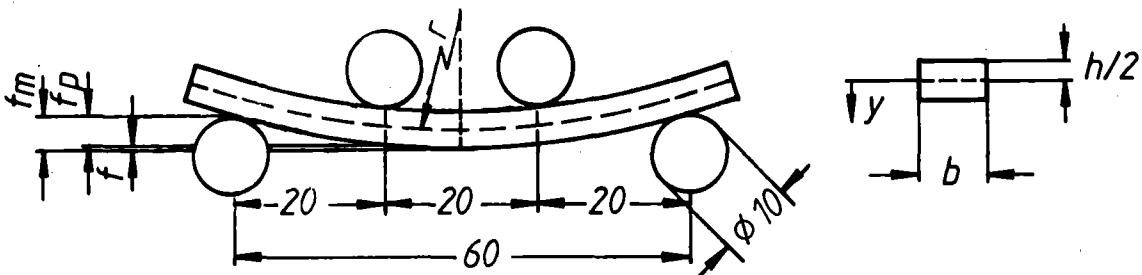
4. Kriechen von SiC

4.1 Beschreibung der Kriechapparaturen

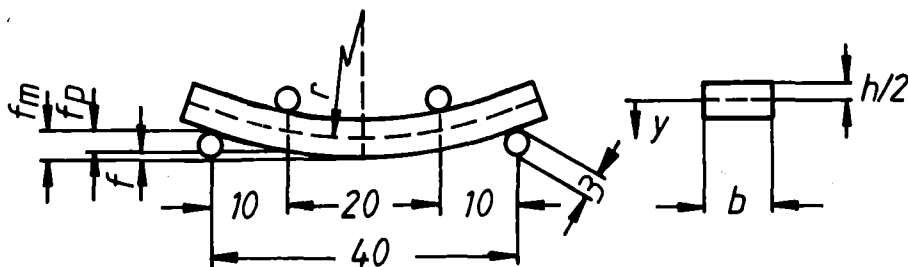
Für die Durchführung der Kriechversuche standen zwei Biegekriechapparaturen zur Verfügung.

Kriechversuche an Luft wurden an einer Anlage durchgeführt, die in /65/ beschrieben ist. Der Unterstempel, der auf der Grundplatte befestigt ist, besteht aus einem zylinderförmigen Rohr aus reaktionsgesintertem Si_3N_4 . Der Oberstempel, ebenfalls aus reaktionsgesintertem Si_3N_4 , ist in einem Haubenofen montiert. Als Probenaufleger wurden zylinderförmige Rollen aus HP-SiC mit einem Durchmesser von 10 mm verwendet, die in einem Si_3N_4 -Teil fixiert wurden. Zum Einbau der Probe wurde der Ofen über einen Seilzug so gehoben, daß die Probe bequem auf den unteren Auflagern plaziert werden konnte. Die oberen Auflager wurden lose auf die Probe gestellt. Der Einbau der Probe geschah unter Verwendung einer Lehre, so daß immer gleiche Bedingungen gewährleistet waren. Durch das Abfahren des Ofens wurde der Kontakt zwischen Oberstempel und oberem Auflager hergestellt. Der Abstand der unteren Auflager voneinander betrug 60mm, der der oberen betrug 20mm. Die Auflager waren so angeordnet, daß eine konstante Unterteilung von 20 mm zwischen den Auflagern vorlag (Bild 9a). Die Dehnung der Probe während des Kriechversuchs konnte mit Hilfe eines induktiven Wegmeßsystems gemessen werden. Der Meßfühler war so angebracht, daß die Dehnung der Probe genau in Probenmitte, im Bereich konstanten Moments, gemessen wurde. Um Einflüsse anderer Materialien auf das Kriechverhalten zu vermeiden (Reaktionen), bestand die Spitze des Fühlers aus einem HP-SiC-Rundstab. Die Meßempfindlichkeit an der Apparatur betrug 180 mV/mm, mit dem eingestellten Meßbereich von 50 mV/Schreiberbreite bewirkte eine Durchbiegung der Probe von 1/100 mm eine Auslenkung von 9 mm auf dem Schreiber. Als Maximaltemperatur konnte ein Wert von 1723 K erreicht werden. Die Temperaturkonstanz wurde mittels eines Thermoelementes kontrolliert. Sie betrug ± 1 K. Aufgeheizt wurde mit einer Geschwindigkeit von 2 K/min., mit einer Vorlast von ca. 10MN/m². Nach Erreichen der Temperatur konnte, nach einer Haltezeit von 5 Stunden, die Prüflast auf die Probe aufgebracht werden. Dies geschah durch Entfernen von Gegengewichten an einem Hebelsystem, so daß über das Eigengewicht des Ofens eine Belastung stattfand.

Die Vakuum-Versuche wurden in einer Hochtemperaturapparatur durchgeführt, deren Maximaltemperatur bei 2073 K lag. Die Qualität des Vakuums betrug ca. 10^{-5} Torr. Die Anordnung der Auflager und die Abstände zwischen oberen und unteren Auflagern sowie die Auflagerdurchmesser können Bild 9b entnommen werden. Die Stempel bestanden aus Wolfram, Auflager und Meßfühler bestanden ebenfalls aus heißgepreßtem SiC. Die Wegmessung wurde, wie bei der Luftapparatur, induktiv durchgeführt. Bei dieser Apparatur betrug die Meßempfindlichkeit 165mV/mm, eine Durchbiegung von 1/100 mm wurde vom Schreiber mit einer Auslenkung von 8,25 mm registriert. Die Kraftaufbringung geschah mechanisch über ein Doppelhebel-system, der Betrag der auf den Oberstempel aufgebrachtten Kraft konnte durch eine Kraftmeßuhr kontrolliert werden. Die Abdichtung des beweglichen Oberstempels erfolgte über einen Quad-Ring, der sich durch besonders niedrige Reibungskräfte an der Dichtfläche auszeichnet. Das Aufheizen auf Versuchstemperatur erfolgte in ca. 1 Stunde. Während dieses Aufheizvorgangs war die Belastungseinrichtung arretiert, so daß keine Kraft auf die Probe einwirkte. Nach Erreichen konstanter Temperatur, die über ein Thermoelement kontrolliert wurde (Abweichung ± 1 K) und stationärer Verhältnisse (ca. 30 Minuten) wurde durch Entarretierung die Prüflast auf die Probe aufgebracht.



a)



b)

Bild 9: Auflagerdimensionen a) Luftkriechapparatur
b) Vakuumkriechapparatur

4.2 Charakteristika des Biegekriechversuchs

Die Nachteile des Biegekriechversuchs gegenüber dem Zugkriechversuch hinsichtlich der Spannungsverteilung über dem Probenquerschnitt sind offensichtlich. Während beim Zugkriechversuch eine konstante Spannung über dem Probenquerschnitt vorliegt, ist dies beim Biegekriechversuch nicht der Fall. Beim Aufbringen einer Spannung auf eine Probe wird hier immer Bezug genommen auf die Randfaserspannung, die im elastischen Fall, d.h. bei linearer Spannungsverteilung über dem Probenquerschnitt, am größten ist. Gemäß einem Biegemoment $M = P \cdot l_a$ kann die Spannungsverteilung berechnet werden nach

$$\sigma(y) = \frac{M}{I} \cdot y \quad (7)$$

Die Randfaserspannung σ_{\max} ($a = h/2$) errechnet sich zu

$$\sigma_{\max} = \frac{6Pl_a}{bh^2} \quad (8)$$

I = Trägheitsmoment, M = Biegemoment, l_a = Abstand zwischen innerem und äusserem Auflager (Luftkriechapparatur: $l_a = 20\text{mm}$, Vakuumapparatur: $l_a = 10\text{mm}$), P = auf obere Auflager wirkende Kräfte (siehe Bild 9), y = Variable der Probenhöhe ($h/2: y = 0 \rightarrow \sigma = 0$), b = Probenbreite, h = Probenhöhe.

Es gilt $I = bh^3 / 12$, wobei ein symmetrischer, rechteckiger Probenquerschnitt vorausgesetzt ist, mit der Lage der neutralen Faser in der Probenmitte.

Bei plastischer Verformung sind diese Verhältnisse exakt nur beim Kriechen mit einem Spannungsexponenten $n = 1$ ($\dot{\epsilon} \sim \sigma^n$) gegeben. Bei Spannungsexponenten $n > 1$ erfolgt eine Spannungsneuverteilung /66/, die nicht mehr der Gesetzmäßigkeit

$\sigma \sim y$ folgt:

$$\sigma = \frac{6Pl_a}{bh^2} \frac{2n+1}{3n} \left(\frac{2y}{h} \right)^{1/n} \quad (9)$$

Entsprechend den vorliegenden Spannungsexponenten $n > 1$ wird die Randfaserspannung um den Faktor $2n+1/3n$, der kleiner als 1 ist, erniedrigt. Die Kriechgeschwindigkeit ändert sich damit nach dem Gesetz

$$\dot{\epsilon} \sim \left(\frac{2n+1}{3n} \sigma \right)^n \quad (10)$$

und wird ebenfalls kleiner.

Die Dehnung im 4- Punkt- Biegeversuch errechnet sich mit

$$f = \frac{l_p^2}{8r} \quad (11)$$

zu

$$\epsilon = \frac{4h}{l_p^2} f \quad (12)$$

Gemessen wird in den Kriechversuchen jedoch nicht f , sondern die Gesamtdurchbiegung f_m (Bild 10). Bei elastischer Verformung ergibt sich für den Fall $l_a = l_p$

$$f/f_m = 0,13 \quad (13)$$

im Falle $l_p = 2l_a$ ergibt sich

$$f/f_m = 0,73 \quad (14)$$

Der erste Fall trifft für die Luftkriechapparatur zu, in der der Abstand von Auflager zu Auflager konstant ist ($l_a = l_p = 20 \text{ mm}$). Der andere Fall trifft für die Vakuumkriechapparatur zu. Hier beträgt der Abstand für $l_a = 10 \text{ mm}$, $l_p = 20 \text{ mm}$. Dieses unterschiedliche f/f_m -Verhältnis sollte jedoch keine Auswirkungen auf die gemessene Dehnung, bzw. auf die resultierende Kriechgeschwindigkeit haben.

Einzig eine unterschiedliche Probenhöhe wird von Einfluß sein auf die berechnete Dehnung: Bei gleicher Durchbiegung f resultiert bei dünneren Proben eine kleinere Dehnung (Gl.12), d.h. mit abnehmender Probenhöhe erhöht sich die Genauigkeit der Dehnungsmessung.

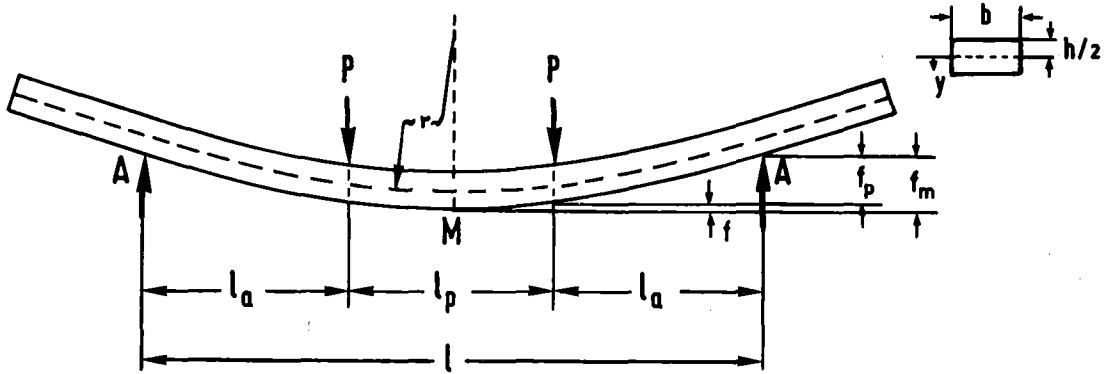


Bild 10 : Kenngrößen des Biegekriechversuchs. Aus /9/

Ein anderes Problem des Biegekriechversuchs tritt dann auf, wenn ein Material sich unter Zugbeanspruchung anders verhält als unter Druckbeanspruchung. Dieser Fall liegt z.B. beim Si_3N_4 vor /67,68/ und er kann für SiC nicht ausgeschlossen werden. Eingehendere Untersuchungen dieses unterschiedlichen Verhaltens unter Zug und unter Druck und seine Auswirkungen auf den Biegekriechversuch sind in /9/ durchgeführt worden.

Neben diesen Schwierigkeiten bietet der Biegekriechversuch auch Vorteile. So ist die Versuchsdurchführung relativ einfach, es kann eine hohe Meßempfindlichkeit erreicht werden und auch das Aufbringen der Last, unter Vermeidung überlagerter Biege- und Torsionsmomente, kann einfach geschehen. Nicht zuletzt hat auch die Kostenfrage entscheidenden Einfluß auf die Wahl der Versuchsart. Prismatische keramische Biegestäbe können auf Flächenschleifmaschinen auf Maße mit hoher Genauigkeit geschliffen werden, während bei Zugproben ein ungleich größerer Aufwand getrieben werden muß.

4.3 Kriechversuche im Vakuum

4.3.1 Beschreibung der Versuchsführung

Die im Vakuumkriechversuch verwendeten prismatischen Kriechproben wurden allseitig geschliffen auf folgende Maße: Höhe $3,5 \text{ mm} \pm 0,01 \text{ mm}$, Breite $4,5 \text{ mm} \pm 0,01 \text{ mm}$. Die Proben-

länge lag je nach Material zwischen 45 mm und 50 mm. Die Abweichung in der Planparallelität betrug über der Probenlänge in der Regel weniger als 1/100 mm. Die Proben wurden jeweils am Vorabend des Versuchs in die Kriechapparatur eingebaut, so daß zu Versuchsbeginn ein Vakuum von der Qualität $6 \cdot 10^{-6}$ Torr bis $1 \cdot 10^{-5}$ Torr vorlag. Die Kriechversuche wurden jeweils für die beiden HP-Materialien sowie für die beiden Si-haltigen Materialien mit möglichst gleichen Parametern durchgeführt, so daß ein direkter Vergleich der Kriechdaten zwischen diesen Materialien möglich ist. Vor Beginn des Versuchs und nach Versuchsende wurden die Proben gewogen, um mögliche Gewichtsverluste durch Abdampfen von SiC bzw. freiem Si zu ermitteln. Einige dieser Werte sind in Tabelle 5 dargestellt.

Material	Versuchsdauer (h)	Versuchstemp. (K)	Gewichtsabnahme* (%)
REFEL	17	1373	0,16
	17	1473	0,18
S 100	17	1373	0,27
	17	1473	0,88
HP-SiC (1976)	17	1773	0,10
	17	1973	0,33
HP-SiC (1978)	17	1773	0,12
	17	1973	0,30

* Gewichtsabnahme in % bezogen auf Ausgangsgewicht

Tabelle 5 : Gewichtsabnahme während der Vakuumversuche

Bei den Si-haltigen Materialien ist diese Gewichtsabnahme in Anbetracht der relativ tiefen Versuchstemperatur hauptsächlich auf Verdampfung von freiem Silizium von der Probenoberfläche ausgehend, zurückzuführen. Eine Rückrechnung auf die Tiefe der Abdampfung ins Probeninnere über Gewichts-

verlust, Dichte des Siliziums, Si-Gehalt und Probenoberfläche ergibt einen Wert von ca. 2/100 mm, bei 1473 K (17h), sowohl für REFEL-SiC, als auch für S 100. Dieser Wert wird bestätigt (Bild 11). Dieses Bild zeigt den Anschliff einer Kriechprobe (REFEL-SiC) nach 17 h bei 1473 K. Deutlich ist hier der Bereich unterhalb der Probenoberfläche zu sehen, in dem eine Abdampfung des freien Si stattgefunden hat.

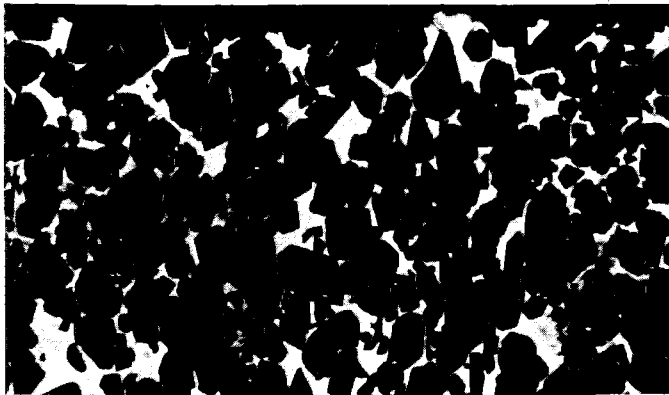


Bild 11: Oberflächenbereich einer Vakuumkriechprobe (REFEL-SiC)

Nachmessungen der Probenhöhe nach Kriechversuchen haben keine meßbaren Veränderungen ergeben, so daß die Gewichtsabnahme hauptsächlich auf Verdampfen von Silizium zurückzuführen ist, und ein Abdampfen von SiC vernachlässigt werden kann.

Von einer anderen Betrachtungsweise muß bei den heißgepressten Materialien ausgegangen werden. Hier ist der Anteil an freiem Silizium vernachlässigbar, der Gewichtsverlust ist voll auf das Verdampfen von SiC an der Probenoberfläche zurückzuführen. Geht man davon aus, daß die Abdampftrate an allen Stellen der Oberflächen die gleiche ist, so kann auch hier über den Gewichtsverlust, die Dichte des SiC und die Probenoberfläche, eine Abnahme der Probenhöhe während des Versuchs berechnet werden. Der Wert hierfür beträgt ca. $5,3 \mu\text{m}$. In Anbetracht dessen, daß der Kontakt der Meßfühler-Fläche mit der Proben-

oberfläche sehr eng ist, konnte festgestellt werden, daß die Abdampfung im Bereich dieser Kontaktfläche wesentlich geringer ist, so daß eine Verfälschung des Meßergebnisses vernachlässigt werden kann.

Die Versuchsdurchführung erfolgte wie unter 4.1 beschrieben. Nach Beendigung des Kriechversuchs wurde die Probe entlastet und mit geringer Vorlast (ca. 39 MN/m²) auf Raumtemperatur abgekühlt. Diese Vorlast war bedingt durch den Druckunterschied zwischen dem Vakuum in der Apparatur und dem Umgebungsdruck außerhalb der Apparatur.

4.3.2 Durchgeführte Kriechversuche

Zur Bestimmung der wirksamen Mechanismen wurden hauptsächlich Last- und Temperaturwechselversuche durchgeführt.

Um möglichst hohe Kriechgeschwindigkeiten zu erreichen wurden die beiden HP-SiC-Qualitäten im Temperaturbereich zwischen 1773 K und 1973 K getestet.

Bei den Si-haltigen Materialien ist die obere Grenze der Versuchstemperatur vorgegeben durch den Schmelzpunkt des freien Siliziums (ca. 1683 K). Es hat sich jedoch gezeigt, daß schon bei einer Temperatur von 1573 K die Abdampfung von Silizium relativ stark ist und nicht selten zum frühzeitigen Bruch der Probe führt. Aus diesem Grunde wurde ein Temperaturbereich von 1273 K bis 1473 K für die durchgeführten Versuche gewählt, und nur einzelne Versuche wurden bei höheren Temperaturen gefahren.

4.3.2.1 Kriechen von HP-SiC

Lastwechselversuche an den beiden vorliegenden HP-SiC-Materialien wurden durchgeführt bei 1773 K, 1873 K und 1973 K. In diesem Temperaturintervall können die Kriechgeschwindigkeiten gut ermittelt werden. Sie liegen etwa zwischen $2 \cdot 10^{-5}$ /h (bei 1773 K) und $6 \cdot 10^{-4}$ /h (bei 1973 K). Die Temperatur von 1773 K stellt einen unteren Grenzwert dar. Bei wenig niedrigeren Temperaturen werden nur noch

Kriechgeschwindigkeiten im Bereich von 10^{-6} /h gemessen, unterhalb einer Temperatur von 1723 K ist ein Kriechen des Materials nicht mehr meßbar.

Der Lastbereich wurde von 100 bis 190 MN/m² Randfaserspannung variiert. Es wurden Lastwechsel von 100 MN/m² ausgehend in 30 MN/m²-Schritten bis 190 MN/m² vorgenommen. Ausgehend von der allgemeinen Kriechgleichung für stationäres Kriechen

$$\dot{\epsilon}_s(\sigma) = A \sigma^n \quad (15)$$

ergibt sich für den Spannungsexponenten:

$$n = \frac{\log \dot{\epsilon}_{s2} / \dot{\epsilon}_{s1}}{\log \sigma_2 / \sigma_1} \quad (16)$$

Mit $\dot{\epsilon}_{s2}$ als der stationären Kriechgeschwindigkeit nach Spannungswechsel von σ_1 auf σ_2 ($\sigma_2 > \sigma_1$).

Der Vorteil dieser Art der Versuchsführung, durch kleine Änderungen der Spannung um $\Delta\sigma$ die Berechnung des Spannungsexponenten zu ermöglichen, gegenüber der anderen Möglichkeit, Spannungsexponenten zu berechnen aus verschiedenen Versuchen, die bei unterschiedlichen Spannungen jedoch bei gleicher Temperatur durchgeführt wurden, ist offensichtlich.

Vergleicht man das Kriechverhalten mehrerer Proben, die bei gleichen Temperaturen, jedoch unterschiedlichen Spannungen getestet wurden, um Spannungsexponenten zu ermitteln, so erfordert diese Methode sehr viele Proben, andererseits muß vorausgesetzt werden, daß alle Proben miteinander vergleichbar sind hinsichtlich Porosität, Korngröße etc., was bei einer großen Probenzahl nicht immer uneingeschränkt möglich ist.

Bei der Ermittlung des Spannungsexponenten an einer einzigen Probe durch kleine Spannungsänderungen entfällt dieses Problem. Jedoch muß bei dieser Art der Versuchsführung eine Gefügekonzanz während des Versuchs gewährleistet sein (Porosität, Korngröße, Phasenzusammensetzung, chem. Zusammensetzung etc.) Diese Gefügeeigenschaften sind in Gleichung (15) als Strukturfaktor in der Konstanten A enthalten. Eine Änderung des Faktors A würde eine Änderung der Kriechge-

schwindigkeit bewirken, die dann zur spannungsbedingten Änderung in unkontrollierter Weise hinzukäme.

Für die vorliegenden Kriechversuche war von besonderem Interesse, ob ein Kornwachstum während der Versuche stattgefunden hat. Lichtmikroskopische Untersuchungen von Proben, die gegläht wurden bei Temperaturen und Zeiten, die denen der Kriechversuche entsprachen, und ein Vergleich mit ungeglühten Proben, ergaben kein Kornwachstum bei allen Materialien.

Nach anfänglichem instationären Kriechen nach Lastaufgabe und nach Lastwechseln zu höheren Spannungen, stellte sich immer ein gut definierbarer stationärer Bereich ein (Bild 12).

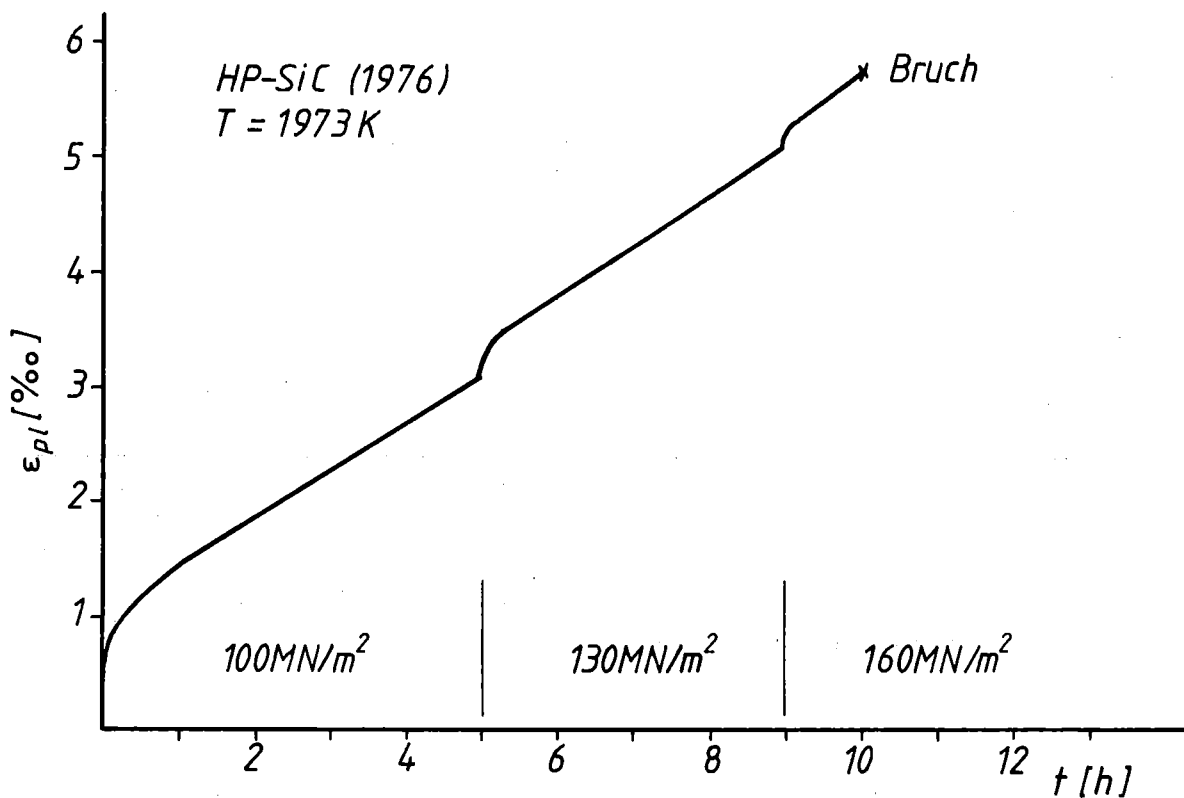


Bild 12 : ϵ vs t-Diagramm für HP-SiC

Die bei allen Versuchen nach Lastaufgabe auftretenden primären Kriechbereiche gingen nach spätestens zwei Stunden in stationäre Bereiche über. Die primären Bereiche nach Spannungswechseln $\Delta\sigma = 30 \text{ MN/m}^2$, waren, entsprechend den kleineren Beträgen der Spannungsänderungen, schwächer ausgeprägt als jene nach Lastaufgabe ($\Delta\sigma = 100 \text{ MN/m}^2$) und gingen meist schon nach einer Stunde in den stationären Kriechbereich über. Die aus den Lastwechselversuchen ermittelten stationären Kriechgeschwindigkeiten sind in Bild 13 in der Form $\dot{\epsilon}$ vs ϵ dargestellt für HP-SiC (1978) bei 1973 K.

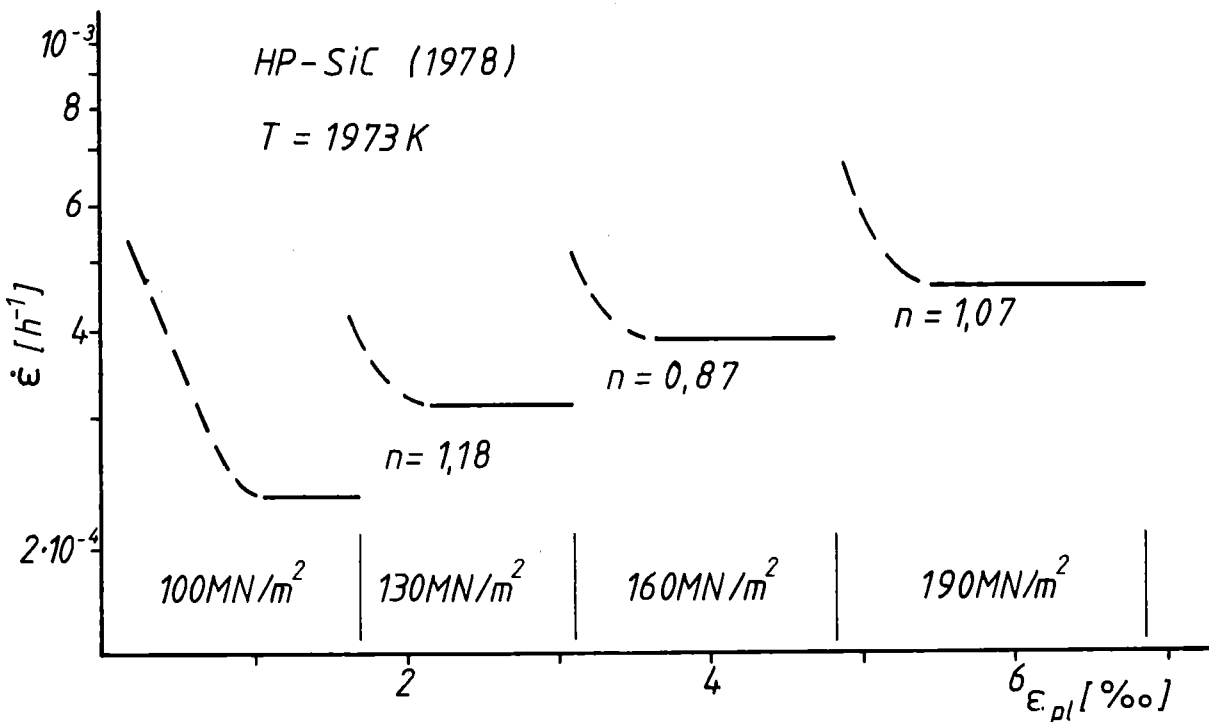


Bild 13 : $\dot{\epsilon}$ vs ϵ -Darstellung eines Lastwechselversuchs, HP-SiC (1978), 1973 K.

Eingetragen sind die stationären Kriechgeschwindigkeiten bei entsprechenden Spannungen sowie die daraus resultierenden Spannungsexponenten. Eine Tendenz der Spannungsexponenten mit zunehmender Spannung ist nicht festzustellen. Aus diesem Grunde kann für diesen Versuch ein mittlerer Spannungsexponent n angegeben werden, der als arithmetisches Mittel berechnet wurde aus den im Versuch bestimmten 3 Spannungsexponenten. Tabelle 6 zeigt die durchgeführten Spannungswechselversuche

der beiden HP-SiC-Qualitäten. Es sind die stationären Kriechgeschwindigkeiten als Funktion von Spannung und Temperatur sowie die daraus resultierenden Spannungsexponenten angegeben. Vergleicht man die stationären Kriechgeschwindigkeiten, bei gleichen Temperaturen und Spannungen, beider HP-SiC-Materialien, so ist ein Unterschied feststellbar. Die HP-SiC-Charge mit dem höheren Al-Gehalt neigt zu stärkerem Kriechen. Unterschiede in den Spannungsexponenten können nicht festgestellt werden. Zu- oder Abnahmen der Spannungsexponenten liegen in Versuchungenauigkeiten begründet und sind nicht systematisch.

Bild 14 zeigt die HP-SiC-Ergebnisse der Spannungswechselversuche in einem $\dot{\epsilon}$ - σ -Diagramm. Um die Steigung der Geraden zu verdeutlichen, ist zusätzlich die Gerade für $n = 1$ eingezeichnet. Es ist gut zu erkennen, daß der Wert $n = 1$ für alle Geraden recht gut zutrifft.

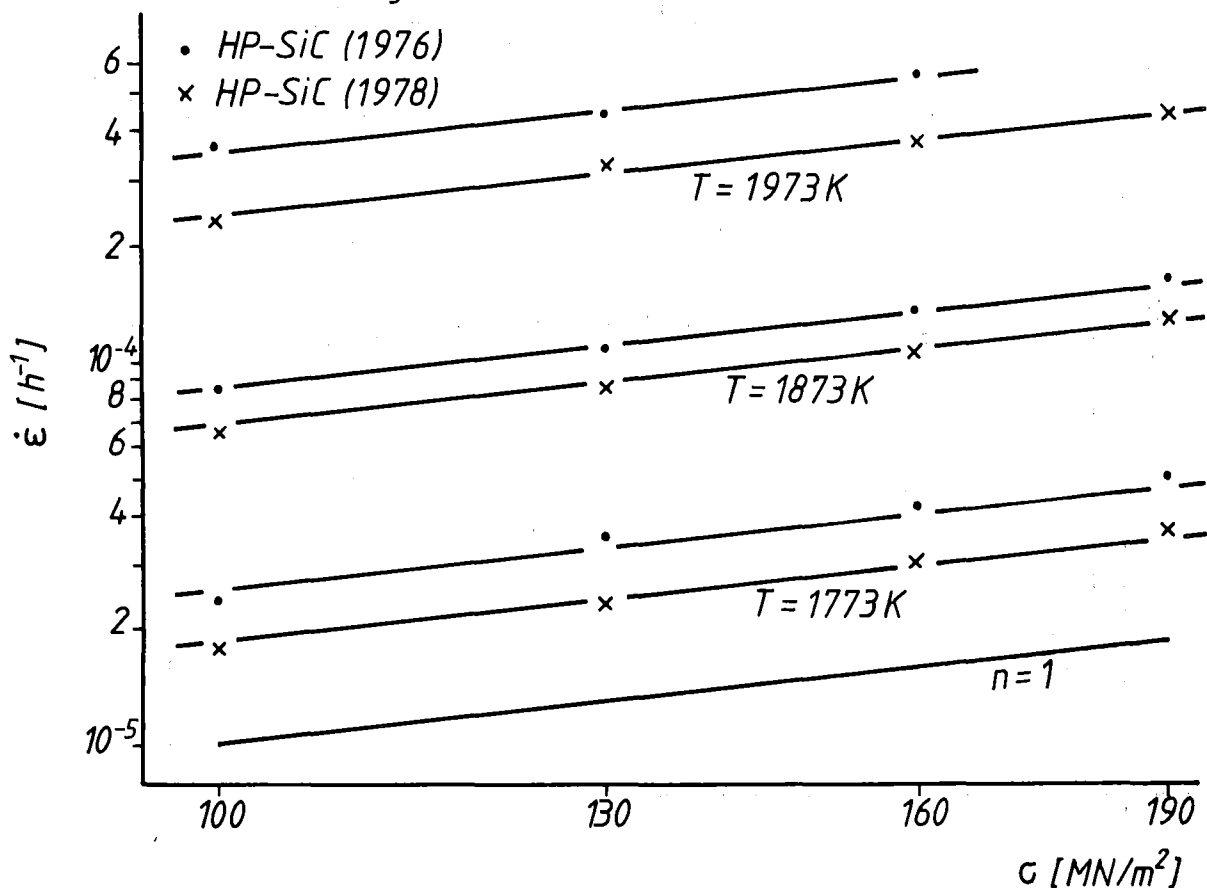


Bild 14 : $\dot{\epsilon}$ vs σ -Verlauf für HP-SiC, ermittelt aus Lastwechselversuchen

Material	Versuchstemp.	Spannungsbereich (MN/m ²)	stat. Kriechgeschwindigkeit (h ⁻¹)	ermittelter Spannungsexp. n	$\bar{n} = \frac{1}{3} \sum_1^3 n_i$
	(K)				
HP-SiC (1976)	1773	100	$2,4 \cdot 10^{-5}$		1,11
		130	$3,4 \cdot 10^{-5}$	1,24	
		160	$4,2 \cdot 10^{-5}$	1,10	
		190	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,99	
	1873	100	$8,6 \cdot 10^{-5}$		1,03
		130	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,87	
		160	$1,3 \cdot 10^{-4}$	1,03	
		190	$1,6 \cdot 10^{-4}$	1,18	
	1973	100	$3,7 \cdot 10^{-4}$		0,95
		130	$4,5 \cdot 10^{-4}$	0,73	
		160	$5,7 \cdot 10^{-4}$ (Bruch)	1,18	
	HP-SiC (1978)	1773	100	$1,8 \cdot 10^{-5}$	
130			$2,4 \cdot 10^{-5}$	1,10	
160			$3,0 \cdot 10^{-5}$	1,15	
190			$3,7 \cdot 10^{-5}$	1,22	
1873		100	$6,7 \cdot 10^{-5}$		1,06
		130	$8,7 \cdot 10^{-5}$	0,99	
		160	$1,1 \cdot 10^{-4}$	1,00	
		190	$1,3 \cdot 10^{-4}$	1,18	
1973		100	$2,3 \cdot 10^{-4}$		1,04
		130	$3,2 \cdot 10^{-4}$	1,18	
		160	$3,8 \cdot 10^{-4}$	0,87	
		190	$4,6 \cdot 10^{-4}$	1,07	

Tabelle 6 : $\dot{\epsilon}$ - und n -Werte, ermittelt aus Spannungswechselversuchen an HP-SiC

Neben diesen Lastwechselfersuchen zur Ermittlung des Spannungsexponenten n wurden Temperaturwechselfersuche durchgeföhrt zur Bestimmung der Aktivierungsenergie Q . Ausgehend von der Gleichung für stationäres Kriechen :

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^n e^{-Q/RT} \quad (17)$$

erhält man, bei konstanter Spannung σ und unter der Voraussetzung $A = \text{konstant}$, eine Gleichung für die Ermittlung von Q :

$$Q = R \frac{T_1 T_2 \ln \dot{\epsilon}_2 / \dot{\epsilon}_1}{T_2 - T_1} \quad (18)$$

worin $\dot{\epsilon}_2$ die Kriechgeschwindigkeit nach Temperaturerhöhung von T_1 auf T_2 bedeutet, R ist die allgemeine Gas-konstante (8315 J/kmol K).

Die Temperaturwechselfersuche wurden ähnlich den Spannungswchselfersuchen durchgeföhrt. In Anlehnung an diese wurde der Temperaturbereich 1813 K bis 1933 K ausgewählt. In diesem Bereich konnten Temperaturerhöhungen von 30 K, ausgehend von 1813 K zu höheren Temperaturen, in äußerst kurzen Zeiten (ca. 20 sec.) ausgeföhrt werden. Das nach erfolgter Lastaufgabe sich einstellende primäre Kriechen ging immer nach ca. 2 Stunden in den stationären Bereich über. Die durch die Temperaturänderung bedingte Wärmeausdehnung klang schon nach ca. 15 Minuten ab, so daß nach Temperaturwechseln bereits nach dieser Zeit das Kriechverhalten des Materials verfolgt werden konnte. Das Ergebnis dieser Versuche ist in Tabelle 7 und teilweise in Bild 15 dargestellt. Die aus diesen Temperaturwechselfersuchen nach Gleichung (18) berechneten Aktivierungsenergien sind in Tabelle 7 angegeben, ebenso der aus ihnen gebildete Mittelwert. Für HP-SiC (1976) liegt dieser Wert bei 385 kJ/mol, die Standardabweichung beträgt ± 70 kJ/mol. Für HP-SiC (1978) liegt dieser Mittelwert bei 363 kJ/mol, hier beträgt die Standardabweichung ± 37 kJ/mol.

Material	Spannung (MN/m ²)	Temperaturbereich (K)	stat.Kriechgeschwindigkeit (h ⁻¹)	Aktivierungsenergie (kJ/mol)	mittlere Aktivierungsenergie (kJ/mol)
HP-SiC (1976)	145	1813	7,0 · 10 ⁻⁵		386
		1843	1,0 · 10 ⁻⁴	349	
		1873	1,5 · 10 ⁻⁴	397	
		1903	2,2 · 10 ⁻⁴	354	
		1933	3,4 · 10 ⁻⁴	442	
HP-SiC (1978)	145	1813	6,7 · 10 ⁻⁵		363
		1843	8,8 · 10 ⁻⁵	251	
		1873	1,3 · 10 ⁻⁴	390	
		1903	2,1 · 10 ⁻⁴	442	
		1933	3,0 · 10 ⁻⁴	370	

Tabelle 7 : Darstellung der aus den Temperaturwechselfersuchen ermittelten Aktivierungsenergien

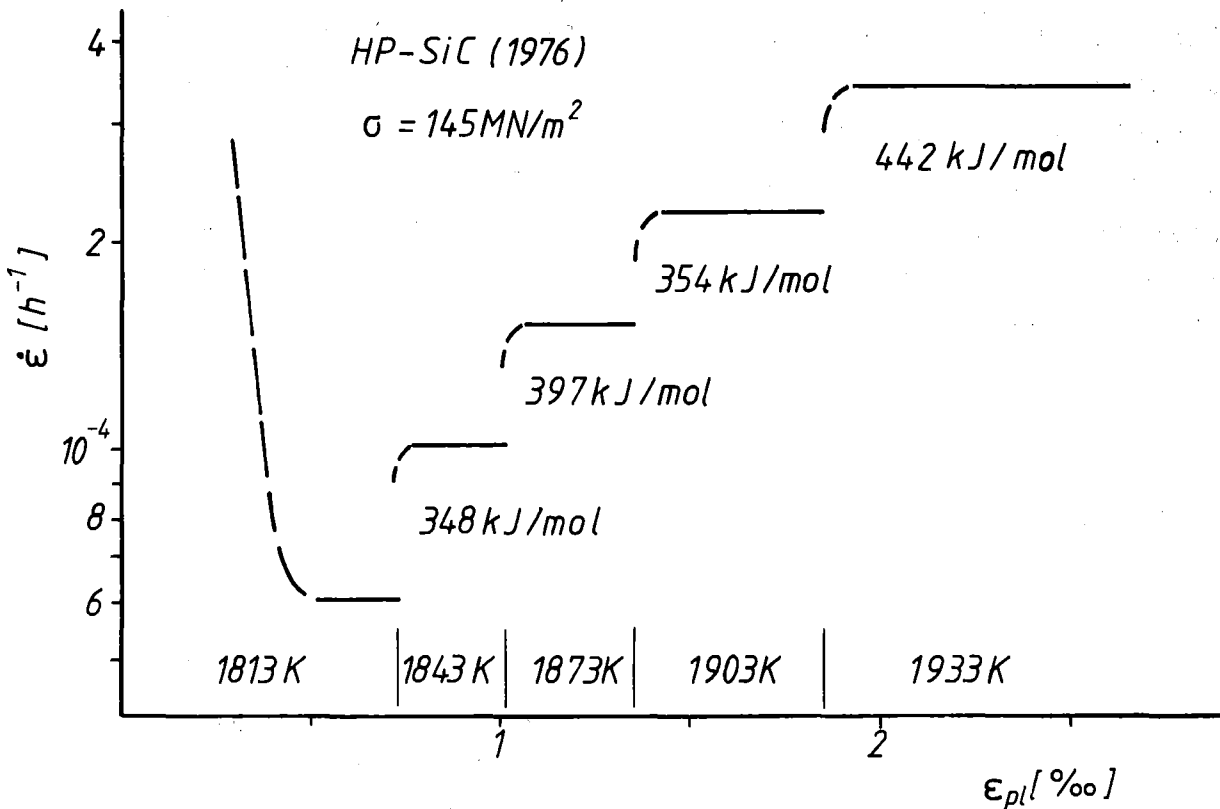


Bild 15 : Temperaturwechselfersuch an HP-SiC

4.3.2.2 Kriechen von Si-infiltriertem SiC

Entsprechend den mit HP-SiC durchgeföhrten Kriechversuchen wurden Kriechversuche mit Si-infiltrierten Materialien (REFEL-SiC, S 100) ausgeföhrte. Die dabei angewandten Spannungen, Spannungsintervalle bei Lastwechselfn und Kriechzeiten konnten so gewöhlt werden, daß sie denen der HP-SiC-Kriechversuche entsprachen. Die Temperaturbereiche mußten anders gewöhlt werden, aufgrund des relativ niedrig liegenden Si-Schmelzpunktes. Die Proben wurden bei Temperaturen zwischen 1083 K und 1473 K getestet, einzelne Proben auch bei Temperaturen von 1573 K und darüber, jedoch war bei diesen Versuchen die Si-Abdampfung so stark, daß frühzeitiges Versagen durch Probenbruch eintrat (siehe 4.3.2). Bild 16 stellt einen für S 100 charakteristischen Lastwechselfersuch bei 1473 K in der $\dot{\epsilon}$ vs- ϵ -Auftragung dar. Deut-

lich zeigt sich hier eine Spannungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit in der Größe von $n \approx 1$. Das arithmetische Mittel der bestimmten Spannungsexponenten ergibt $n = 0,81$. Bemerkenswert ist, daß bei diesen Temperaturen (1473 K) die Kriechgeschwindigkeiten dieses Si-infiltrierten Materials in der Größenordnung jener für HP-SiC bei 1773 K (bei gleichen Spannungen) liegen.

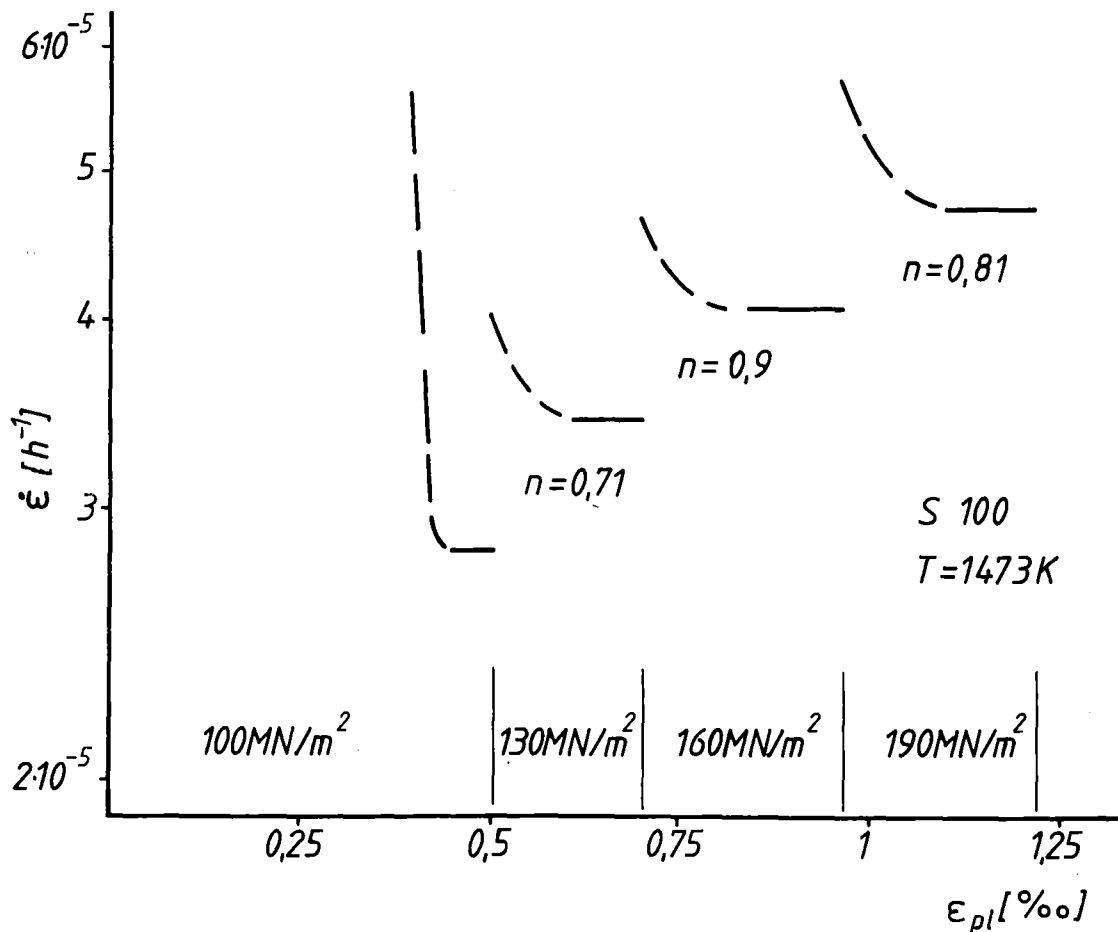


Bild 16 : Lastwechselfersuch bei 1473 K. Material : S 100

Tabelle 8 zeigt zusammenfassend die Lastwechselfersuche an S 100 sowie die daraus ermittelten Kriechgeschwindigkeiten und Spannungsexponenten. In Tabelle 9 sind die Temperaturwechselfersuche aufgeföhrt. Diese wurden in einem Temperaturbereich von 1313 K ausgehend in 30 K-Schritten bis 1433 K durchgeföhrt, analog jenen der HP-SiC-Materialien, jedoch auf einem niedrigeren Temperaturniveau (HP-SiC-Temperaturwechselfersuche : 1813 K - 1933 K). Die ermittelten Werte der Akti-

vierungsenergie liegen zwischen 106 und 161 kJ/mol, als arithmetisches Mittel ergibt sich ein Wert von 124,5 kJ/mol. Die Standardabweichung der ermittelten Werte beträgt 25,3 kJ/mol. Dieser Mittelwert von 124,5 kJ/mol für das Material unterscheidet sich wesentlich von den für HP-SiC ermittelten Werten von 363 kJ/mol bzw. 386 kJ/mol, woraus zu schließen ist, daß auch der Kriechmechanismus dieses Materials sich vom Kriechmechanismus für HP-SiC unterscheidet.

Material	Versuchstemp. (K)	Spannungsbereich (MN/m ²)	stat. Kriechgeschwindigkeit (h ⁻¹)	ermittelter Spannungsexp. n	$\bar{n} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 n_i$
S 100	1273	100	$8 \cdot 10^{-6}$		0,90
		130	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,96	
		160	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0,96	
		190	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,80	
	1373	100	$1,6 \cdot 10^{-5}$		1,06
		130	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,95	
		160	$2,6 \cdot 10^{-5}$	1,26	
		190	$3,1 \cdot 10^{-5}$	0,97	
	1473	100	$2,8 \cdot 10^{-5}$		0,81
		130	$3,4 \cdot 10^{-5}$	0,71	
		160	$4,1 \cdot 10^{-5}$	0,90	
		190	$4,7 \cdot 10^{-5}$	0,81	

Tabelle 8 : Darstellung der $\dot{\epsilon}$ -und n -Werte aus den durchgeführten Spannungswechselversuchen für S 100

Material	Spannung (MN/m ²)	Temperaturbereich (K)	stat.Kriechgeschwindigkeit (h ⁻¹)	Aktivierungsenergie (kJ/mol)	mittlere Aktivierungsenergie (kJ/mol)
S 100	145	1313	$1,8 \cdot 10^{-5}$		124,5
		1343	$2,3 \cdot 10^{-5}$	122	
		1373	$2,8 \cdot 10^{-5}$	106	
		1403	$3,5 \cdot 10^{-5}$	109	
		1433	$4,6 \cdot 10^{-5}$	161	

Tabelle 9 : Darstellung der aus den Temperaturwechselversuchen ermittelten Aktivierungsenergien

Das Kriechverhalten von REFEL-SiC hebt sich hinsichtlich der Spannungswechselversuche und der daraus resultierenden Spannungsexponenten deutlich vom Kriechverhalten des Materials S 100 ab. Aus Lastwechselversuchen an REFEL-SiC ergeben sich bei niedrigen Spannungen (ca. 100-130 MN/m²) Spannungsexponenten, die in der Nähe von 1 liegen. Mit ansteigenden Spannungen dagegen ist eine Zunahme des Spannungsexponenten bis in die Gegend von 4 zu verzeichnen (Tabelle 10, Bild 17).

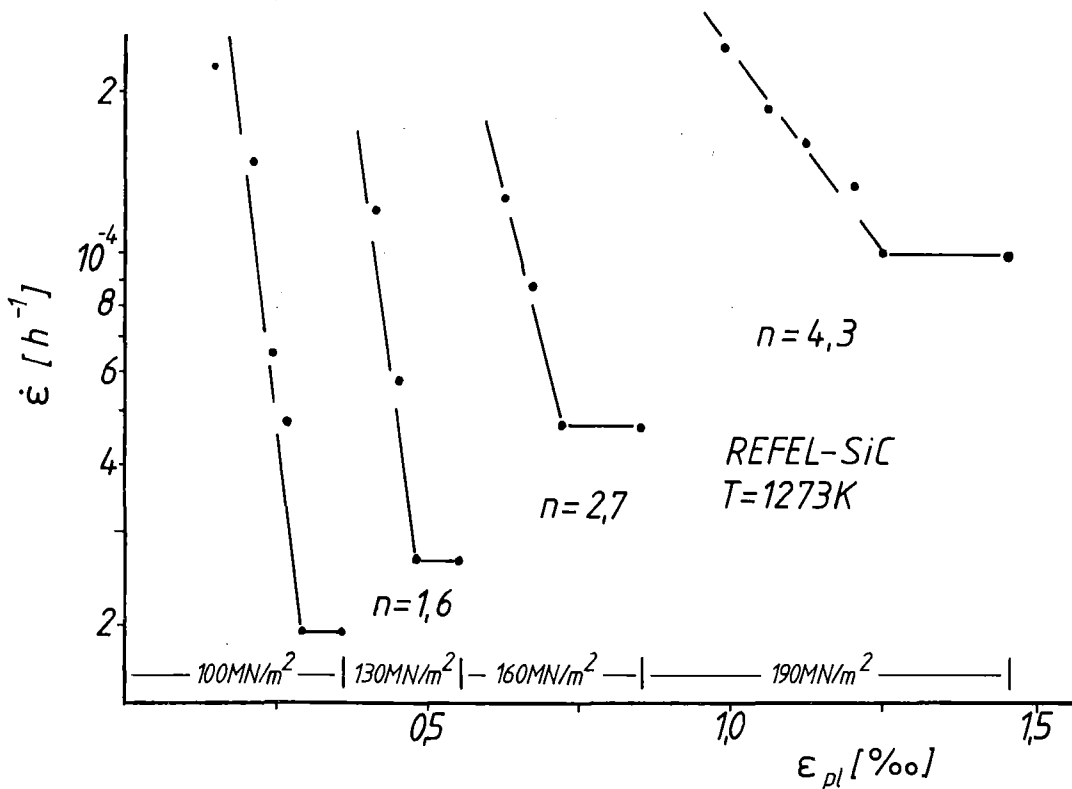


Bild 17 : Spannungswechselversuch an REFEL-SiC bei T = 1273 K

Material	Versuchstemp. (K)	Spannungsbereich (MN/m ²)	stat. Kriechgeschwindigkeit (h ⁻¹)	ermittelter Spannungsexp. n
REFEL-SiC	1273	100	$2,0 \cdot 10^{-5}$	1,61
		130	$2,8 \cdot 10^{-5}$	
		160	$4,8 \cdot 10^{-5}$	
		190	$1,0 \cdot 10^{-4}$	
	1373	100	$2,1 \cdot 10^{-5}$	0,89
		130	$2,7 \cdot 10^{-5}$	
		160	$4,6 \cdot 10^{-5}$	
		190	$7,9 \cdot 10^{-5}$	
	1473	100	$1,9 \cdot 10^{-5}$	0,85
		130	$2,4 \cdot 10^{-5}$	
		160	$3,5 \cdot 10^{-5}$	
		190	$6,7 \cdot 10^{-5}$	

Tabelle 10 : Darstellung der $\dot{\epsilon}$ - und n-Werte aus den durchgeführten Spannungswechselversuchen für REFEL-SiC

Die aus den Spannungswechseln resultierenden Kriechgeschwindigkeiten sind in Bild 18 als Funktion der Spannung dargestellt. Aus dieser Darstellung können folgende Feststellungen getroffen werden:

- Das Kriechverhalten läßt sich in zwei grundsätzlich verschiedene Bereiche unterteilen, die abhängig vom gewählten Spannungsbereich sind.
- Im Bereich niedriger Spannungen, bis ca. 130 MN/m^2 (Bereich I) liegt ein Zusammenhang zwischen stationärer Kriechgeschwindigkeit und wirksamer Spannung vor, der durch den Spannungsexponenten $n = 1$ beschrieben werden kann.
- Bei höheren Spannungen ändert sich dieses Verhalten. In diesem Bereich (Bereich II) wird der Zusammenhang zwischen Kriechgeschwindigkeit und Spannung durch einen Exponenten beschrieben, der zwischen 3 und 4 liegt.
- Im gesamten Spannungsbereich findet, bei konstanter Spannung, mit abnehmender Temperatur eine Zunahme der Kriechgeschwindigkeit statt.

Bild 19 und Tabelle 11a zeigen das Verhalten von REFEL-SiC im Temperaturwechselfersuch bei einer Spannung von $\sigma = 145 \text{ MN/m}^2$. Während sich bei 1313 K eine stationäre Kriechgeschwindigkeit von $4 \cdot 10^{-5} / \text{h}$ einstellt, beträgt die stationäre Kriechgeschwindigkeit bei 1433 K nur $2,2 \cdot 10^{-5} / \text{h}$.

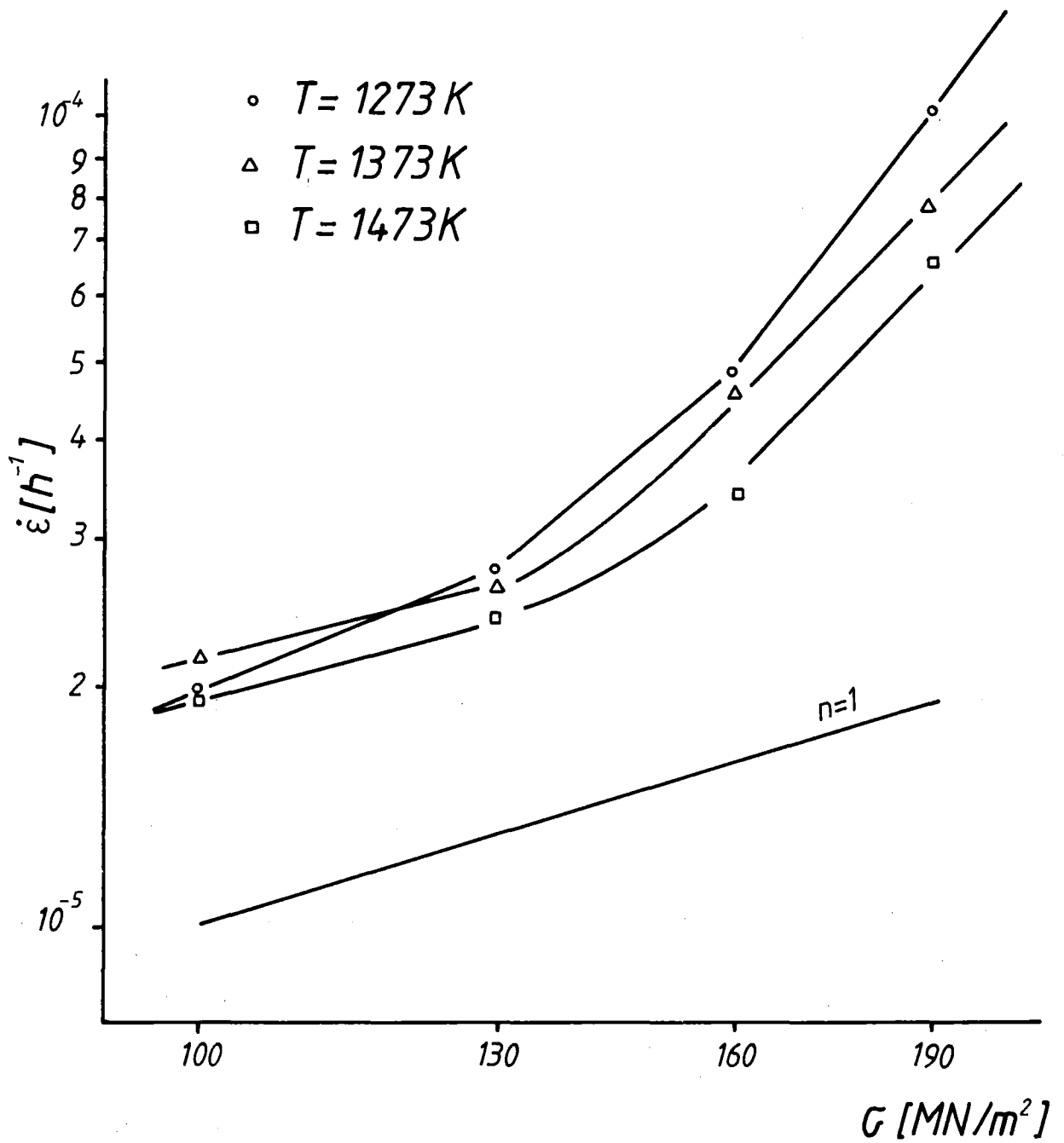


Bild 18 : Darstellung der Ergebnisse von Lastwechselversuchen bei unterschiedlichen Temperaturen an REFEL-SiC.

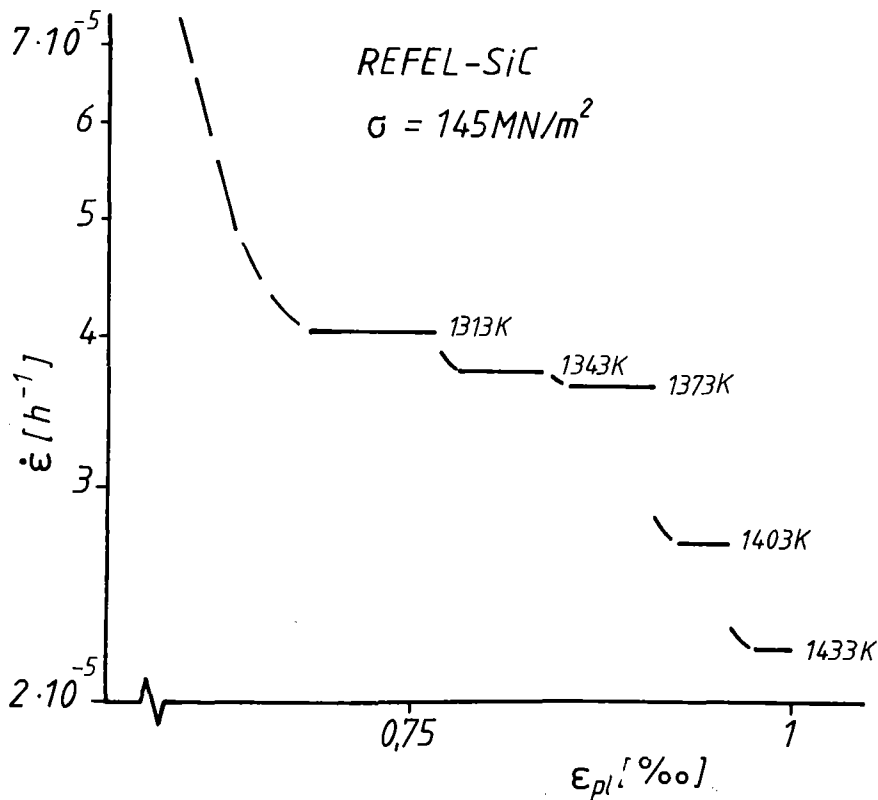


Bild 19 : Temperaturwechselversuche an REFEL-SiC.

Ein anderes, temperaturabhängiges Kriechverhalten ist bei tieferen Temperaturen festzustellen (Tabelle 11 b). Bei diesen Temperaturen (1083 K - 1143 K) findet mit Temperaturzunahme eine Zunahme der stationären Kriechgeschwindigkeit statt. Aus diesen Daten lassen sich Aktivierungsenergien bestimmen, deren Mittelwert $157,5 \text{ kJ/mol} \pm 31,8 \text{ kJ/mol}$ beträgt. Dieser Wert ähnelt dem Wert für das Material S 100 (124,5 kJ/mol) sowie dem in der Literatur angegebenen Wert für Si-infiltriertes SiC (141 kJ/mol) /54/.

Aufgrund der Feststellung, daß bei niedrigen Temperaturen eine andere Temperaturabhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit vorliegt als bei höheren Temperaturen, und die Aktivierungsenergie bei niedrigen Temperaturen vergleichbar ist mit jener die für S100 ermittelt wurde, liegt die Vermutung nahe, daß bei niedrigen Temperaturen das Kriech-

verhalten durch Diffusionsprozesse bestimmt wird, während bei höheren Temperaturen neben diesem Mechanismus mindestens ein weiterer Verformungsmechanismus aktiviert werden kann.

Material	Spannung (MN/m ²)	Temperaturbereich (K)	stat.Kriechgeschwindigkeit (h ⁻¹)
REFEL-SiC	145	1313	4,0 · 10 ⁻⁵
		1343	3,8 · 10 ⁻⁵
		1373	3,6 · 10 ⁻⁵
		1403	2,7 · 10 ⁻⁵
		1433	2,2 · 10 ⁻⁵

Tabelle 11a: $\dot{\epsilon}$ -Abhängigkeit von der Temperatur bei Temperaturwechselversuchen an REFEL-SiC

Material	Spannung (MN/m ²)	Temperaturbereich (K)	stat.Kriechgeschwindigkeit (h ⁻¹)	Aktivierungsenergie (kJ/mol)	mittlere Aktivierungsenergie (kJ/mol)
REFEL-SiC	100	1083	$4 \cdot 10^{-6}$	135	157,5
		1113	$6 \cdot 10^{-6}$		
		1143	$1 \cdot 10^{-5}$		

Tabelle 11b : $\dot{\epsilon}$ -Abhängigkeit von der Temperatur bei Temperaturwechselversuchen an REFEL-SiC

4.4 Kriechversuche mit voroxidierten Proben an Luft

4.4.1 Beschreibung der Versuchsführung

Um den Einfluß der Oxidation der SiC-Materialien auf das Kriechverhalten zu untersuchen, wurden alle Materialien einer Voroxidation vor dem eigentlichen Kriechversuch unterzogen. Deshalb soll an dieser Stelle die Durchführung der Voroxidationsversuche beschrieben werden.

Nachdem die Proben auf die für den Luftkriechversuch vorgesehenen Maße geschliffen worden waren ($70 \times 2,5 \pm 0,01 \times 15 \pm 0,01$ mm), wurden sie in einen Ofen gebracht und bei verschiedenen Temperaturen unterschiedlich lang oxidiert. Das Beladen und Entleeren des Ofens mit Proben geschah jeweils bei Testtemperatur, so daß das Aufheizen und Abkühlen der Proben in kürzesten Zeiten stattfand. Die Bedingungen der Voroxidation (Zeit, Temperatur) sind in Tabelle 12 dargestellt. Aus dieser Tabelle kann erkannt werden, daß alle Materialien bei jeweils gleichen Temperaturen und Zeiten gegläht wurden. Dies geschah deshalb, damit direkte Vergleiche des Kriechverhaltens verschiedener Materialien bei gleichen Voroxidationsbedingungen, und daraus resultierend, Rückschlüsse auf den Oxidationseinfluß auf das Kriechen gezogen werden können.

Material	Oxidationstemp. (K)	Oxidationszeit (h)
HP-SiC (1976)	1273	500
	1573	100
	1573	500
HP-SiC (1978)	1273	500
	1573	100
	1573	500
REFEL-SiC	1273	500
	1573	100
	1573	500
S 100	1273	500
	1573	100
	1573	500

Tabelle 12 : Übersicht über die für die Voroxidation gewählten Temperaturen und Zeiten

Alle Proben wurden vor und nach den Oxidationsprozessen gewogen (Genauigkeit 10^{-4} g). Die Gewichtszunahmen sind in Tabelle 13 angegeben.

Material	Oxid.-Temp. (K)	Oxid.-Zeit (h)	Gew.-Zunahme (%) *
HP-SiC(1976)	1273	500	0,78
	1573	100	0,45
	1573	500	3,33
HP-SiC(1978)	1273	500	0,09
	1573	100	0,12
	1573	500	0,32
REFEL-SiC	1273	500	0,04
	1573	100	0,04
	1573	500	0,25
S 100	1273	500	0,04
	1573	100	0,97
	1573	500	5,54

* bezogen auf Probengewicht vor Oxidation

Tabelle 13 : Gewichtszuwachs infolge Voroxidation bei unterschiedlichen Oxidationszeiten- und Temperaturen

Anhand von Tabelle 13 können starke Unterschiede im Gewichtszuwachs der verschiedenen Materialien bei gleichen Oxidationsbedingungen festgestellt werden.

Ein Vergleich der beiden HP-SiC-Qualitäten zeigt, daß das Material älteren Datums ungleich größere Gewichtszunahmen aufweist. So ist bei 1573 K und 500 h Voroxidation die Gewichtszunahme ungefähr zehnmal so hoch wie bei dem Material neueren Herstellungsdatums.

Ähnliche Unterschiede zeigen sich auch bei den Si-infiltrierten Materialien. Während die Gewichtszunahmen bei REFEL-SiC relativ gering sind, zeigt das Material S 100 eine starke Abhängigkeit der Gewichtszunahmen von der Oxidationszeit und der Oxidationstemperatur. So ist z.B. bei 1573 K

und 500 h der sehr hohe Gewichtszuwachs von 5,54 % festzustellen.

Mit diesen so vorbehandelten Proben wurden neben nicht voroxidierten Proben Kriechversuche an Luft durchgeführt.

Nach dem Einbau der Proben in die unter 4.1 beschriebene Luftkriechapparatur wurden die Proben auf Testtemperatur aufgeheizt, zur Durchführung von Lastwechselversuchen.

4.4.2 Durchgeführte Kriechversuche

4.4.2.1 Vergleich von Kriechversuchen in verschiedenen Apparaturen

Die Kriechversuche wurden bei Temperaturen von 1473 K und 1673 K durchgeführt, wobei wegen des Si-Schmelzpunktes eine Temperatur von 1673 K bei den Si-haltigen Materialien schon sehr hoch war.

Aus diesem Grunde wurde für die beiden reaktionsgesinterten, siliziumhaltigen SiC-Sorten eine Versuchstemperatur von 1473 K ausgewählt. Durch die aus den Vakuumversuchen bekannte Kriechfestigkeit der HP-SiC-Materialien war es geboten, die Luftkriechversuche dieser Materialien bei möglichst hohen Temperaturen durchzuführen; andererseits bestand aufgrund der Ofenleistung eine obere Grenztemperatur bei ca. 1723 K, so daß, um den Ofen nicht über lange Zeiten mit maximal möglicher Leistung zu betreiben, eine Versuchstemperatur von 1673K gewählt wurde.

Wegen der in der Luftkriechapparatur unterschiedlichen Probengeometrien im Vergleich zur Vakuumapparatur, sowie der unterschiedlichen Auflagerabstände und Auflagerdurchmesser war zu vermuten, daß ein direkter Vergleich der Kriechgeschwindigkeiten der an Luft durchgeführten Versuche mit im Vakuum durchgeführten Versuchen bei sonst gleichen Versuchsparametern u.U. in Frage gestellt sein könnte. Dies hat sich bestätigt.

REFEL-SiC-Proben, die nicht voroxidiert wurden, und die auch, wie sich durch Versuche und nachträgliche Untersuchungen zeigte, keinen Einfluß der Oxidation während des Versuchs auf das Kriechen zu verzeichnen hatten, weisen eine deutlich geringere stationäre Kriechgeschwindigkeit auf. Daneben zeigt sich ein vollständig anderes Verhalten im Primärbereich des Kriechversuchs, welcher bei den an Luft getesteten Proben viel länger

andauert (charakteristisch: ca. 8-10h) als bei den im Vakuum getesteten Proben (Primärbereich ca. 1,5-2h). Diese Unterschiede, die in derselben Form auch bei den anderen Materialien festzustellen sind, können nicht auf einen Oxidationseinfluß zurückgeführt werden. Bild 20 zeigt die Gegenüberstellung eines Vakuumversuchs und eines Luftkriechversuchs an REFEL-SiC. Hier sind die Unterschiede sichtbar, die sowohl im Verlauf der Kriechkurve, als auch in der sich einstellenden stationären Kriechgeschwindigkeit deutlich zutage treten:

- Die im Vakuumversuch gemessenen Dehnungen sind bedeutend höher als die im Luftkriechversuch gemessenen.
- Die Primärbereiche gehen bei den im Vakuum getesteten Proben nach ca. 2,5 h in stationäre Kriechbereiche über, während an Luft getestete Proben oft primäre Kriechbereiche bis zu 12 Stunden aufweisen.
- Die stationären Kriechgeschwindigkeiten, die aus Vakuumversuchen resultieren, sind immer um ein Vielfaches größer als jene, die im Luftkriechversuch ermittelt werden (im Beispiel : Luft : 3×10^{-6} /h, Vakuum : 2×10^{-5} /h, bei 100 MN/m^2).

Bild 21 zeigt zwei Kriechversuche an REFEL-SiC, die jeweils in Luft und in Vakuum bei gleichen Parametern (Temperatur, Spannung, Zeit) durchgeführt wurden. Im Gegensatz zu den in Bild 20 dargestellten Versuchen stimmen jedoch hier die Probengeometrie, die Anordnung der Auflagerabstände und die Auflagerdurchmesser miteinander überein (sie entsprechen den für die Vakuumapparatur genannten Werten). Hier unterscheiden sich sowohl die Zeitdauer des Primärbereichs, die stationären Bereiche und auch die stationären Geschwindigkeiten kaum voneinander, die geringen auftretenden Unterschiede sind zurückzuführen auf Unterschiede in den zwei verschiedenen Kriechapparaturen.

Aufgrund dieses Versuchs ist offensichtlich, daß kein Oxidationseinfluß auf das Kriechverhalten während des Versuchs vorliegt, und die in Bild 20 dargestellten Unterschiede auf die schon genannten unterschiedlichen Versuchsbedingungen zurückzuführen sind.

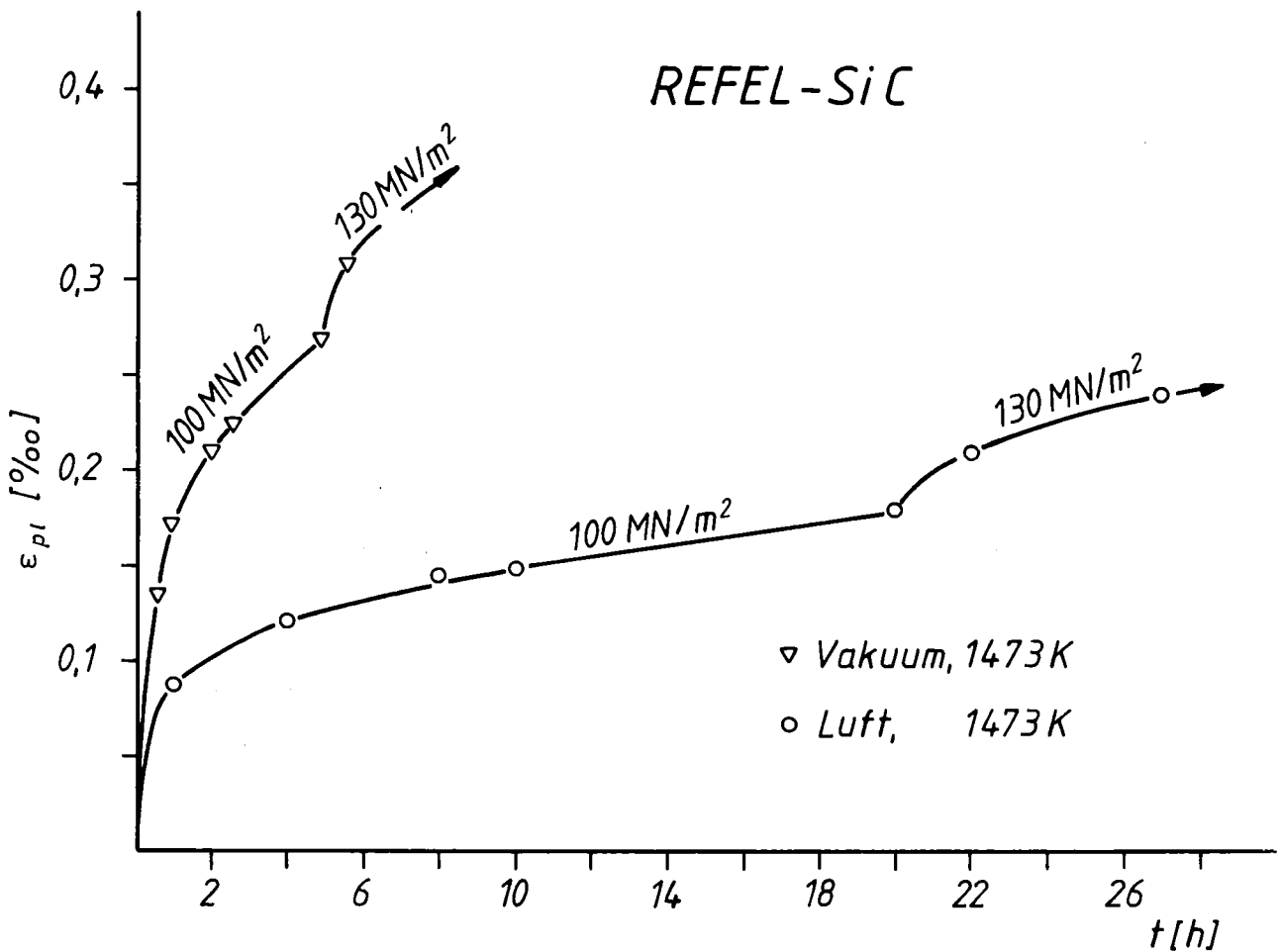


Bild 20 : Vergleich eines Vakuumkriechversuchs mit einem Luftkriechversuch, bei unterschiedlichen Probengeometrien, Auflagerabständen und Auflagerdurchmessern.

Eine Klärung, wie diese großen Unterschiede im Kriechverhalten zustande kommen, ist schwierig. Es soll an dieser Stelle auf prinzipielle Unterschiede der Kriechapparaturen, Probenabmessungen und Auflagergeometrien hingewiesen werden und eine Abschätzung dieser Parameter auf das Kriechverhalten soll getroffen werden.

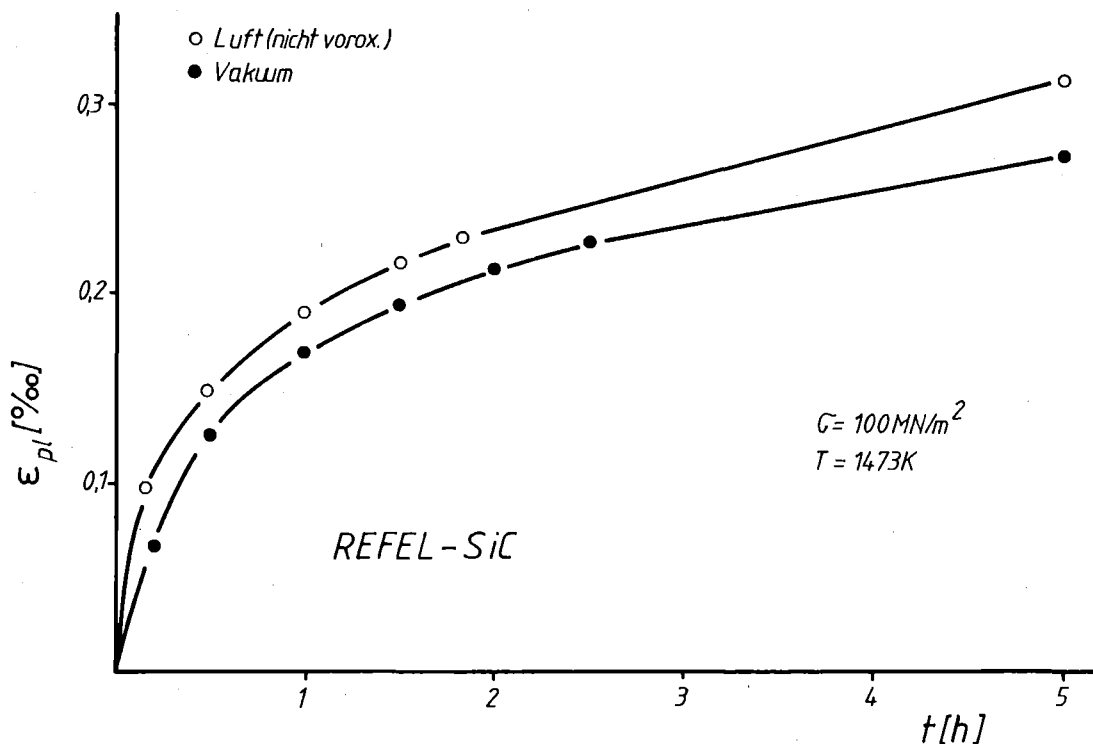


Bild 21 : Gegenüberstellung eines Kriechversuchs an Luft und in Vakuum. Probengeometrie, Auflagerabstände und Auflagerdurchmesser sind gleich.

Die bestehenden Unterschiede hinsichtlich der Kriechversuche in Luft und in Vakuum sind :

1. Unterschiedliche Auflagerabstände (Luft : 20-20-20 mm, Vakuum : 10-20-10 mm, jeweils gemessen von äußerem zu innerem, innerem zu innerem und innerem zu äußerem Auflager). Da der Abstand im Bereich konstanten Moments bei beiden Versuchsanordnungen gleich ist, scheint dieser Unterschied hinsichtlich der gewonnenen Versuchsergebnisse von untergeordneter Bedeutung. Er wird nur einen Einfluß auf die Krümmung der spiralförmig gekrümmten Probenbereiche haben, die zwischen äußeren und inneren Auflagern, im Bereich linear ansteigenden Moments, vorliegen.

2. Unterschiedliche Probengeometrien. Daraus resultieren unterschiedliche Volumina im Bereich konstanten Moments, die Einfluß haben auf den sogenannten "Volumeneffekt", dem z.B. bei Festigkeitsmessungen eine entscheidende Bedeutung zukommt. Das Probenvolumen beträgt im Bereich konstanten Moments für die Vakuumkriechproben 280 mm², für Luftkriechproben 750 mm². Unter der Voraussetzung, daß das Kriechverhalten von einem Volumeneffekt beeinflußt wird, müßte nach diesem Vergleich ein stärkeres Kriechen an Luft zu beobachten sein. Dies ist nicht der Fall, zum anderen ist die Bedeutung des Volumeneffekts, der darauf beruht, daß ein großes Volumen einen größeren kritischen Fehler aufweist, durch den die Festigkeit festgelegt wird, für das Kriechen fragwürdig. Aus diesen Gründen scheint ein Einfluß der Probengeometrie auf die beobachteten Unterschiede im Kriechverhalten fragwürdig.
3. Unterschiedliche Auflagerdurchmesser, wodurch unterschiedlich hohe Spannungen infolge von Flächenpressung induziert werden. Diese Spannungen sowie die entstehende Kontaktfläche können mit Hilfe der Theorie von Hertz/69/ nach folgenden Gleichungen berechnet werden :

Kontaktfläche $F = 2 a b$

$$a \approx 1,60 \sqrt{\frac{F}{Eb}} \quad , \text{ wenn Querzahl } \mu \ll 1, \text{ d.h. } \mu^2 \sim 0$$

maximale Normalspannung in der Kontaktfläche :

$$p_0 \approx 0,4 \sqrt{\frac{FE}{rb}} \quad , \text{ wenn Querzahl } \mu \ll 1, \text{ d.h. } \mu^2 \sim 0$$

In diesen Gleichungen bedeuten: a = halbe Breite der zwischen Auflager und Probe entstehenden Kontaktfläche, b = Probenbreite, r = Radius des zylinderförmigen Auflagers, F = auf Auflager wirkende Kraft, E = E-Modul.

Werden die für die hier vorliegenden Fälle gültigen Werte eingesetzt, so folgt für die im Vakuum gelten-

den Gegebenheiten:

$$2a = 0,024 \text{ mm}$$

$$p_0 = 780 \text{ MN/m}^2$$

Für den Kriechversuch an Luft ergibt sich:

$$2a = 0,026 \text{ mm}$$

$$p_0 = 255 \text{ MN/m}^2$$

Die Reichweite des aus der Flächenpressung resultierenden räumlichen Spannungszustands, in dem die Normalspannung p_0 , die senkrecht zur größten Probenfläche wirkt, die betragsmäßig größte Spannung ist, ist nur schwer abzuschätzen. Für eine große Reichweite jedoch spricht folgende Überlegung:

Die parallel zur größten Probenfläche wirkende Spannung ist eine Druckspannung die betragsmäßig gleich p_0 ist. Diese Spannung ist der von aussen an die Probe angelegten Spannung zu überlagern, so daß im Druckspannungsbereich, in der Nähe der inneren Auflager, sehr hohe Randfaserspannungen entstehen, die für den Fall wie er im Vakuumkriechversuch vorliegt, bei einer von aussen angelegten Randfaserspannung von 100 MN/m^2 , dann 880 MN/m^2 betragen (bei linearer Spannungsverteilung über der Probenhöhe), während der entsprechende Wert für den Fall wie er im Luftkriechversuch vorliegt, 355 MN/m^2 beträgt. Wenn die Reichweiten der aus der Flächenpressung resultierenden Spannungen auch nicht allzu groß sind, so kann doch, in Anbetracht der großen Beträge, daraus ein Einfluß auf das Kriechverhalten abgeleitet werden. Entsprechend den hohen Spannungsbeträgen im Druckbereich der Proben könnten sich höhere Kriechgeschwindigkeiten einstellen.

Ein weiteres Indiz für den großen Einfluß der Auflagerdurchmesser auf das Kriechverhalten ist außerdem die Tatsache, daß bei unterschiedlichen Probengeometrien und Auflagerabständen, jedoch gleichen Auflagerdurch-

messern (3mm) für HPSN, das ohne Zusätze heißgepreßt wurde, keine Unterschiede in den Kriechkurven festgestellt werden konnten /70/.

Mit Hilfe dieser Zusammenhänge können die Ergebnisse aus Bild 20 gedeutet werden. Wegen der höheren Spannungsspitzen, die beim Vakuumkriechversuch gegenüber dem Luftkriechversuch auftreten, entstehen höhere Dehnungen und Kriechgeschwindigkeiten.

Vergleicht man Kriechgeschwindigkeiten des Materials S 100, die aus Versuchen bei 100 MN/m^2 an Luft und im Vakuum ermittelt wurden (S. 72, 1. Zeile und S.47, 9. Zeile), so sieht man, daß sich diese Geschwindigkeiten ungefähr um den Faktor 3,5 unterscheiden. Bei REFEL-SiC ist dieser Faktor größer. Betrachtet man die Kriechgeschwindigkeiten nach gleichen Versuchszeiten, so ist die an Luft gemessene Kriechgeschwindigkeit größer als die stationäre Kriechgeschwindigkeit, da bei Versuchszeiten, bei denen im Vakuum stationäres Kriechen vorliegt, an Luft noch primäres Kriechen erfolgt (s. Bild 20). Dadurch wird das Verhältnis dieser Kriechgeschwindigkeiten kleiner als der oben angegebene Wert von 3,5. Doch es ist fraglich, ob aufgrund des komplexen Spannungsverlaufs sowohl über der Probenhöhe, als auch in Richtung der Probenlängsachse, ein solcher Vergleich zulässig ist. Trotzdem kann eine Einschätzung des Einflusses der Oxidation auf das Kriechverhalten erfolgen, durch einen Vergleich des Kriechverhaltens unterschiedlich, bzw. nicht voroxidierteter Proben untereinander.

4.4.2.2 Kriechen von HP-SiC

Die mit HP-SiC durchgeführten Kriechversuche bei Temperaturen von 1673 K wiesen sehr kleine Dehnungen und Kriechgeschwindigkeiten auf (Bereich $10^{-6}/h$), so daß diese Geschwindigkeiten nicht exakt ermittelt werden konnten und deshalb die berechneten Spannungsexponenten nur als Richtwerte zu verstehen sind. Trotzdem kann aus den in Tabelle 14 angegebenen Daten ein Zusammenhang zwischen oxidativer Vorbehandlung und Verhalten des Materials im Kriechversuch gesehen werden. Der Bereich $\sigma = 100 \text{ MN/m}^2$ für $T = 1673 \text{ K}$ ist für alle Voroxidationsbedingungen für das Material aus dem Jahre 1976 in Bild 22 dargestellt. Der schraffierte Bereich kennzeichnet den Einflußbereich der Vorbehandlung des Materials. Die untere Kurve zeigt das Kriechverhalten eines nicht vorbehandelten Materials, die obere Kurve zeigt das Kriechverhalten der Probe, die 500 h bei 1573 K vorgeglüht wurde. In dem zwischen diesen beiden Grenzkurven liegenden Bereich sind die Kurven der Proben zu finden, die zwar voroxidiert wurden, bei denen aber entweder die Voroxidationszeit oder die Voroxidationstemperatur niedriger gehalten worden war als bei der oberen Grenzkurve.

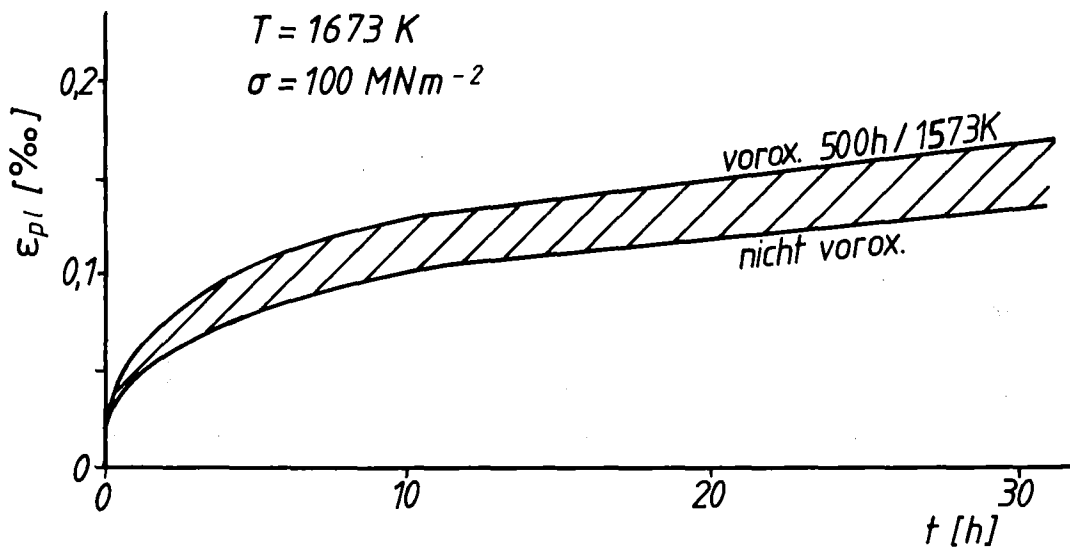


Bild 22 : Kriechkurven von nichtvoroxidiertem bzw. unterschiedlich voroxidiertem HP-SiC (1976)

Material	Voroxidation		Versuchstemp. (K)	Spannungsbereich (MN/m ²)	stat.Kriechgeschwindigkeit (h ⁻¹)	ermittelter Spannungsexp. n
	(h)	(K)				
HP-SiC (1976)	---	---	1673	100	$2 \cdot 10^{-6}$	1,5
				130	$3 \cdot 10^{-6}$	
				160	$4 \cdot 10^{-6}$	
				190	$5 \cdot 10^{-6}$	
	500	1273	1673	100	$2 \cdot 10^{-6}$	1,5
				130	$3 \cdot 10^{-6}$	
				160	Bruch	
	100	1573	1673	100	$2 \cdot 10^{-6}$	2,6
				130	$4 \cdot 10^{-6}$	
				160	Bruch	
	500	1573	1673	100	$4 \cdot 10^{-6}$	2,1
				130	$7 \cdot 10^{-6}$	
				160	Bruch	

Tabelle 14 : Darstellung der aus Luftkriechversuchen ermittelten $\dot{\epsilon}$ -und n-Werte für HP-SiC (1976)

Aus Tabelle 14 ist zu erkennen, daß die Kriechfestigkeit des Materials infolge Voroxidation abnimmt. Dies ist gekennzeichnet einerseits durch die mit zunehmender Verschärfung der Oxidationsbedingungen verbundene Zunahme der stationären Kriechgeschwindigkeit, andererseits durch frühzeitiges Versagen der Proben. Auch eine Änderung des Kriechmechanismus scheint sich anzudeuten durch Zunahme des Spannungsexponenten mit zunehmender Verschärfung der Oxidationsbedingungen. Ein Vergleich der in Tabelle 13 angegebenen Gewichtszunahme durch Oxidation mit den an diesen Proben gemessenen Kriechgeschwindigkeiten zeigt einen deutlichen Zusammenhang. Jene Proben, die nicht voroxidiert wurden bzw. geringe Gewichtszunahme durch Voroxidation aufweisen, zeigen eine geringere stationäre Kriechgeschwindigkeit als Proben, die relativ hohe Gewichtszunahmen aufweisen.

Die gleichen Kriechversuche sind auch mit dem weiterentwickelten HP-SiC aus dem Jahre 1978 durchgeführt worden. Doch wegen der sehr hohen Kriechfestigkeit dieses Materials lagen die Werte der stationären Kriechgeschwindigkeit so niedrig ($< 10^{-6}$ /h), daß kein Kriechen mehr gemessen werden konnte. Deshalb wird auf die Darstellung dieser Ergebnisse verzichtet. Gesagt werden kann jedoch, daß die Voroxidation bei diesem Material keinen feststellbaren Einfluß hat auf die Kriechdehnung und stationäre Kriechgeschwindigkeit. Ein Probenbruch während der Kriechversuche, wie dies bei dem Material aus dem Jahre 1976 bei Spannungen ab 160MN/m^2 auftrat, konnte ebenso wenig festgestellt werden.

Aus diesem Vergleich wird ersichtlich, daß der Bruch bei dem Material älterer Herstellung auf Einflüsse der Voroxidation zurückgeführt werden kann, und nicht etwa auf kritische Fehler an der Probenoberfläche, hervorgerufen durch den Bearbeitungsvorgang. Im Gegenteil, es muß

davon ausgegangen werden, daß durch die Bildung der Oxidschicht ein Ausheilprozeß von vorhandenen Fehlern, wie Schleifriefen, durch Schleifen ausgerissene Körner etc. stattfindet, der eine begünstigende Wirkung auf die Probenfestigkeit haben sollte /71/.

4.4.2.3 Kriechen von Si-infiltriertem SiC

Ähnlich wie die Luftkriechversuche an HP-SiC, wurden auch Luftkriechversuche mit den reaktionsgesinterten, Si-infiltrierten Materialien durchgeführt. Bei den an Luft getesteten HP-SiC-Proben ist ein Vergleich der stationären Kriechgeschwindigkeiten mit jenen der im Vakuum durchgeführten Versuchen schon wegen der ungleichen Versuchstemperaturen nicht möglich. Diese Vergleichsmöglichkeit ist hier zwar vorhanden aufgrund gleicher Versuchstemperaturen Luft/Vakuum. Trotzdem zeigen sich große Differenzen beim Vergleich der stationären Kriechgeschwindigkeiten von an Luft durchgeführten Versuchen mit im Vakuum durchgeführten Versuchen bei sonst gleichen Parametern T und \bar{C} (z.B. Tabelle 16 Zeile 1, S. 72 und Tabelle 8 Zeile 9, S. 47). Diese Differenzen können auf die schon erwähnten Unterschiede im Versuchsaufbau zurückgeführt werden.

Aus Tabelle 13 ist die gute Oxidationsbeständigkeit des REFEL-SiC ersichtlich, die sich in einer geringen Gewichtszunahme ausdrückt. Größere Gewichtszunahmen hat das Material S 100 zu verzeichnen. Aus diesen Gewichtszunahmen kann auf das Kriechverhalten dieser Materialien geschlossen werden. Bei REFEL-SiC ist eine sehr geringe Abhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit von der Voroxidation zu erwarten, während bei S 100 wegen der relativ hohen Gewichtszunahme eine Änderung der stationären Kriechgeschwindigkeit mit

Verschärfung der Bedingungen der Voroxidation zu erwarten ist. Dies wird durch die in Tabellen 15 und 16 angegebenen Werte der Kriechgeschwindigkeiten bestätigt.

Material	Voroxidation		Versuchstemp. (K)	Spannungsbereich (MN/m ²)	stat.Kriechgeschwindigkeit (h ⁻¹)	ermittelter Spannungsexp. n
	(h)	(K)				
REFEL-SiC	---	---	1473	100	$3 \cdot 10^{-6}$	1,1 1,95 2,97
				130	$4 \cdot 10^{-6}$	
				160	$6 \cdot 10^{-6}$	
				190	$1 \cdot 10^{-5}$	
	500	1273	1473	100	$3 \cdot 10^{-6}$	1,1 1,1 2,0
				130	$4 \cdot 10^{-6}$	
				160	$5 \cdot 10^{-6}$	
				190	$7 \cdot 10^{-6}$	
	100	1573	1473	100	$2 \cdot 10^{-6}$	1,55 1,39 2,36
				130	$3 \cdot 10^{-6}$	
				160	$4 \cdot 10^{-6}$	
				190	$6 \cdot 10^{-6}$	
	500	1573	1473	100	$3 \cdot 10^{-6}$	1,1 1,1 2,0
				130	$4 \cdot 10^{-6}$	
				160	$5 \cdot 10^{-6}$	
				190	$7 \cdot 10^{-6}$	

Tabelle 15 : Darstellung der aus Luftkriechversuchen ermittelten $\dot{\epsilon}$ -und n-Werte für REFEL-SiC

Material	Voroxidation		Versuchstemp. (K)	Spannungsbereich (MN/m ²)	stat.Kriechgeschwindigkeit (h ⁻¹)	ermittelter Spannungsexp. n
	(h)	(K)				
S 100	---	---	1473	100	$7,5 \cdot 10^{-6}$	1,1 1,62 1,13
				130	$1,0 \cdot 10^{-5}$	
				160	$1,4 \cdot 10^{-5}$	
				190	$1,7 \cdot 10^{-5}$	
	500	1273	1473	100	$6 \cdot 10^{-6}$	1,1 1,53 1,8
				130	$8 \cdot 10^{-6}$	
				160	$1,1 \cdot 10^{-5}$	
				190	$1,5 \cdot 10^{-5}$	
	100	1573	1473	100	$3 \cdot 10^{-6}$	1,95 2,26
				130	$5 \cdot 10^{-6}$	
				160	$8 \cdot 10^{-6}$	
				190	Bruch	
	500	1573	1473	100	Bruch	

Tabelle 16 : Darstellung der aus Luftkriechversuchen ermittelten $\dot{\epsilon}$ -und n-Werte für S 100

Im Gegensatz zu HP-SiC, bei dem die stationäre Kriechgeschwindigkeit mit Verschärfung der Oxidationsbedingungen zunimmt, ist hier jedoch eine Abnahme der stationären Kriechgeschwindigkeit mit Verschärfung der Oxidationsbedingungen zu verzeichnen (Tabelle 16).
 Einen Lastwechselfersuch an Luft mit einer voroxidierten Probe des Materials S 100 zeigt Bild 23.

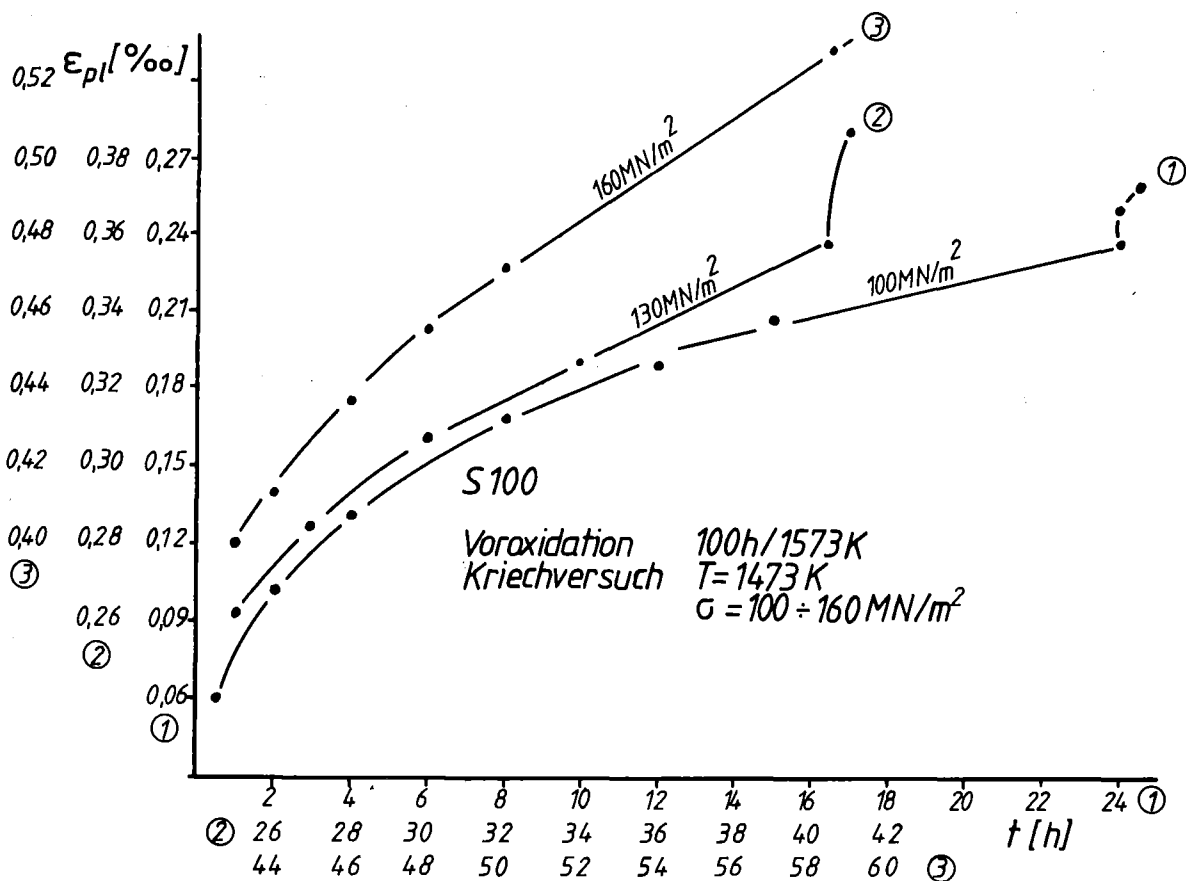


Bild 23 : Lastwechselfersuch an Luft.
 Material: S100

Auch bei dem reaktionsgesinterten Material S100 deutet sich unter dem Einfluß oxidierender Umgebung ein Wechsel des Kriechmechanismus an. Während aus Vakuumversuchen für S 100 ein Spannungsexponent von n = 1 zu ermitteln ist, liegt bei voroxidierten Proben n im Bereich 1 < n < 2.

4.4.2.4 Gefügebeeinflussung durch Oxidation

Wie aus den schon beschriebenen Ergebnissen über an Luft durchgeführte Kriechversuche ersichtlich, zeichnet sich unter dem Einfluß oxidierender Atmosphäre bei verschiedenen SiC-Materialien eine deutliche Abhängigkeit des Kriechens vom Grad der oxidativen Vorbehandlung ab. Untersuchungen, die eine mögliche innere Oxidation bei SiC-Festkörpern erörtern, sind bisher nicht durchgeführt worden. Vielmehr konnte von der Annahme ausgegangen werden, daß bei dichten, heißgepressten oder reaktionsgesinterten und Si-infiltrierten SiC-Materialien, die Oxidation auf Oberflächenbereiche beschränkt bleibt und weitere Oxidation ins Probeninnere wegen fehlender Porosität sowie infolge Passivierung durch die Oberflächenschicht verhindert wird.

Die Oxidation von SiC ist zwar vielerorts untersucht worden, doch beschränken sich diese Untersuchungen meist auf einzelne Kristalle oder pulverförmiges SiC und nur wenige Autoren beschäftigen sich mit dem Oxidationsverhalten polykristalliner Festkörper.

Untersuchungen an polymorphen Einzelkristallen und an Einkristallen /72,73,74/ wurden durchgeführt zum Zwecke der Erforschung des Oxidationsverhaltens verschiedener SiC-Modifikationen sowie der Kristallisation der entstandenen Oxidationsprodukte. Ähnliche Untersuchungen wurden auch an pulverförmigem SiC durchgeführt /75,76/. Auch der Übergang von der aktiven zur passiven Oxidation, abhängig vom O_2 -Partialdruck bzw. dem H_2O -Partialdruck der Umgebung, sowie die Bildung von flüchtigen Verbindungen an der SiO_2 -SiC-Grenzfläche werden angesprochen /77,78,79/. Studien über das Oxidationsverhalten von heißgepresstem SiC wurden von Singhal /80,81/ Singhal und Lange /82/ und Hinze, Tripp und Graham /83/ veröffentlicht. Analysen der Oxidschicht von HP-SiC, heißgepresst mit Al_2O_3 ergeben eine Zusammensetzung aus amorphem SiO_2 , Cristobalit sowie geringe Anteile von Mullit. Mit Hilfe

der energiedispersiven Analyse kann eine Anreicherung von Verunreinigungen in der Schicht (Al, K, Fe) festgestellt werden, wodurch die Bildung flüssiger SiO_2 -Phasen bei relativ niedrigen Temperaturen begünstigt wird. Der Sauerstofftransport durch diese mit Verunreinigungen angereicherte Schicht wird ebenfalls begünstigt, so daß die Oxidationsbeständigkeit des Materials herabgesetzt wird. Eine Verschlechterung des Oxidationswiderstandes findet statt mit zunehmendem Gehalt des als Heißpresshilfe verwendeten Al_2O_3 .

Gestützt auf röntgenographische Methoden sowie mit Hilfe quantitativer chemischer Methoden und der Rasterelektronenmikroskopie wurde versucht, die Gefügebeeinflussung durch die Voroxidation aufzuzeigen.

Dies soll zunächst an den beiden HP-SiC-Materialien und im Anschluß daran an den Si-infiltrierten Materialien dargestellt werden.

Heißgepresstes SiC :

Röntgenographische Untersuchungen an HP-SiC mittels Diffraktometermessungen wurden an allen Kriechproben nach den Kriechversuchen in Luft durchgeführt. Dazu wurde aus den Kriechproben im Bereich der inneren Auflager, dem Bereich der maximalen Randfaserspannung, ein Stück der Größe $15 \times 5 \times 2,5\text{mm}$ herausgesägt, und im Anschluß daran röntgenographisch auf den Cristobalitgehalt untersucht (Bild 24). Verwendet wurde dazu die 100%-Intensität bei $2\theta = 21,95^\circ$ (α -Cristobalit, 101-Reflex).

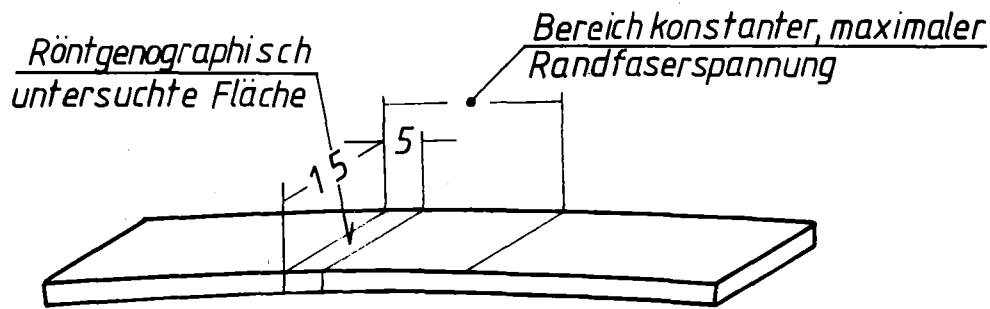


Bild 24 : Lage der für die röntgenographischen Untersuchungen verwendeten Stücke in den Kriechproben

Durch Ausmessen der unter den Röntgenpeaks gelegenen Flächen kann so ein Maß für den Anteil an Cristobalit gefunden werden. In Ermangelung eines geeigneten Cristobalit-Röntgenstandards wurden alle ermittelten Flächen bezogen auf die Probe mit dem höchsten Gehalt an Cristobalit (REFEL-SiC, 500h voroxidiert bei 1573K , siehe auch Tabelle 13). Diese Werte sind in Tabelle 17 aufgelistet. In dieser Tabelle sind zusätzliche Oxidationsversuche aufgenommen die zur Verdeutlichung des Materialverhaltens in oxidierender Atmosphäre beitragen. Diese so erhaltenen Werte sind in Bild 25 in Form eines Diagramms dargestellt. Aufgetragen ist der gemessene Cristobalitanteil, bezogen auf den maximalen Wert unter allen vorhandenen Proben, über der Oxidationszeit. Daraus können einige Daten gut abgelesen werden:

- Bei gleichen Oxidationsbehandlungen (z.B. 100h, 1273K) ist der Cristobalitgehalt im HP-SiC aus dem Jahre 1978 deutlich höher.
- Mit zunehmender Oxidationstemperatur ist, bei gleicher Voroxidationszeit, ein starker Abfall des Cristobalitgehaltes festzustellen.
- Bei gleicher Oxidationstemperatur nimmt mit zunehmender Oxidationszeit der Cristobalitgehalt zu.

Material	Oxid.-Behandlung vor Kriechversuch		Cristobalit-Anteil (%) *
	Zeit (h)	Temperatur (K)	
HP-SiC (1976)	---	---	14,0
	100	1273	4,9
	500	1273	12,8
	100	1573	0
	500	1573	0
	500	1673	0
	---	---	20,1
HP-SiC (1978)	100	1273	10,4
	500	1273	15,7
	100	1573	0
	500	1573	0
	500	1673	0
	---	---	0

* bezogen auf REFEL-SiC

Tabelle 17 : Röntgenographisch ermittelte relative Cristobalitanteile an Probenoberflächen von Kriechproben (Lastwechselfersuch bis 100h bei 1673K), in Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung.

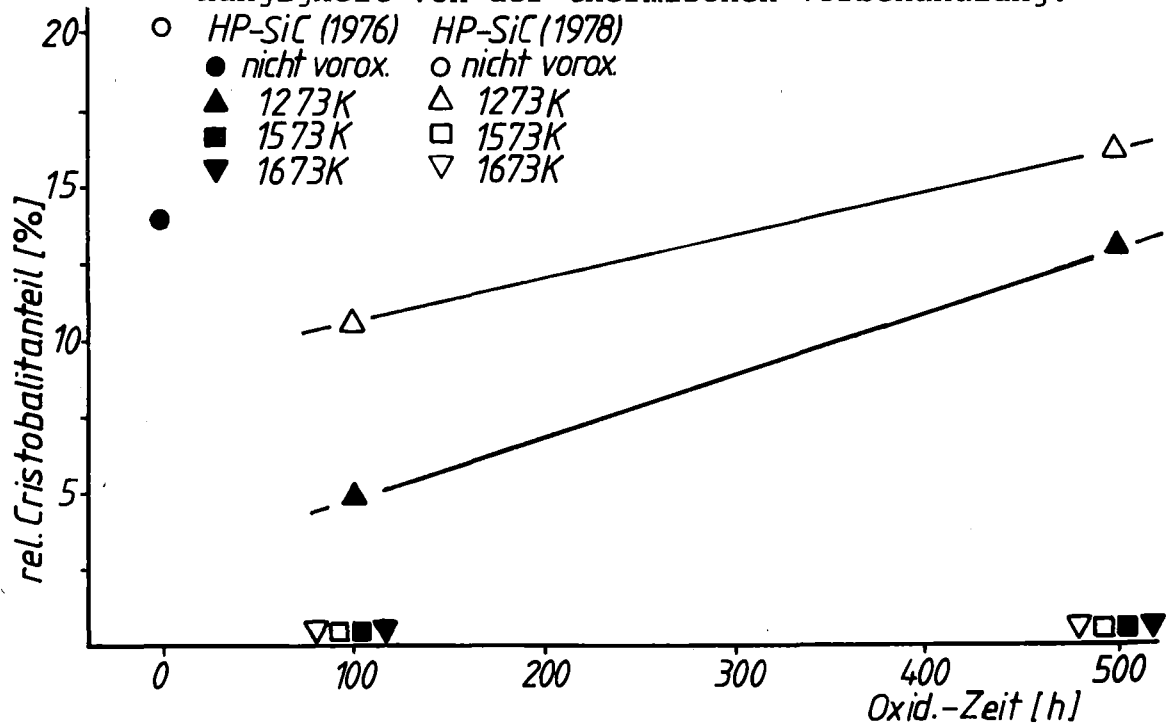


Bild 25 : Relative Cristobalitanteile an Probenoberflächen von Kriechproben (Lastwechselfersuch bis 100h bei 1673K) als Funktion von Oxidationszeit-und Temperatur

Aus diesen Feststellungen wird deutlich, daß bei der Umwandlung des amorphen SiO_2 in Cristobalit beim HP-SiC ein starker Einfluß der Materialverunreinigungen bzw. Heißpreßhilfen vorliegt. In Anbetracht der geringen Unterschiede in den Gehalten an Verunreinigungen beider HP-SiC-Materialien scheint in erster Linie der als Heißpresshilfe verwendete Al-Zuschlag verantwortlich zu sein für das Kristallisationsverhalten des SiO_2 , wobei jedoch ein Einfluß der Verunreinigungen nicht gänzlich ausgeschlossen werden soll. Wie auch in der Literatur schon angegeben /80/ findet bei hohen Oxidationstemperaturen eine Anreicherung von Fremdelementen in der sich bildenden Oberflächenoxidschicht statt. Aus diesem Grunde könnte, infolge des relativ hohen Gehaltes von Al im Material, an der Probenoberfläche amorphes Aluminiumsilikat gebildet werden. Ein Indiz für diese Vermutung erhält man aus der Bestimmung des Al-Gehaltes in der Oxidschicht einer HP-SiC (1976)-Probe, die 500h bei 1573K vor dem Kriechversuch oxidiert wurde. Mit Hilfe der Auger-Analyse wurde in der Schicht ein Al-Gehalt von ca. 5% festgestellt. Energiedispersive Untersuchungen an Proben ergeben neben einer Al-Anreicherung auch eine Anreicherung verschiedener Verunreinigungen in der Oxidschicht, während das Probeninnere (gemessen wurde an der Bruchfläche einer kalt gebrochenen Probe) an diesen Elementen verarmt ist. Dies ist in Bild 26 für das Material HP-SiC (1976) dargestellt.

Entsprechend den geringen Gehalten von Al im Material aus dem Jahre 1978 sind die Al-Gehalte in der Oxidschicht im Vergleich zum Material aus dem Jahre 1976 geringer, d.h. es findet die stärkere Cristobalitbildung statt. Diese Zusammenhänge deutet Bild 25 an. Die Menge des in der Schicht vorhandenen Al, und somit der Anteil an amorpher Phase ist abhängig sowohl von der Oxidationstemperatur, als auch von der Oxidationszeit. Zunehmende Temperatur und zunehmende Zeit bedingen eine zunehmende Al-Konzentration in der Schicht.

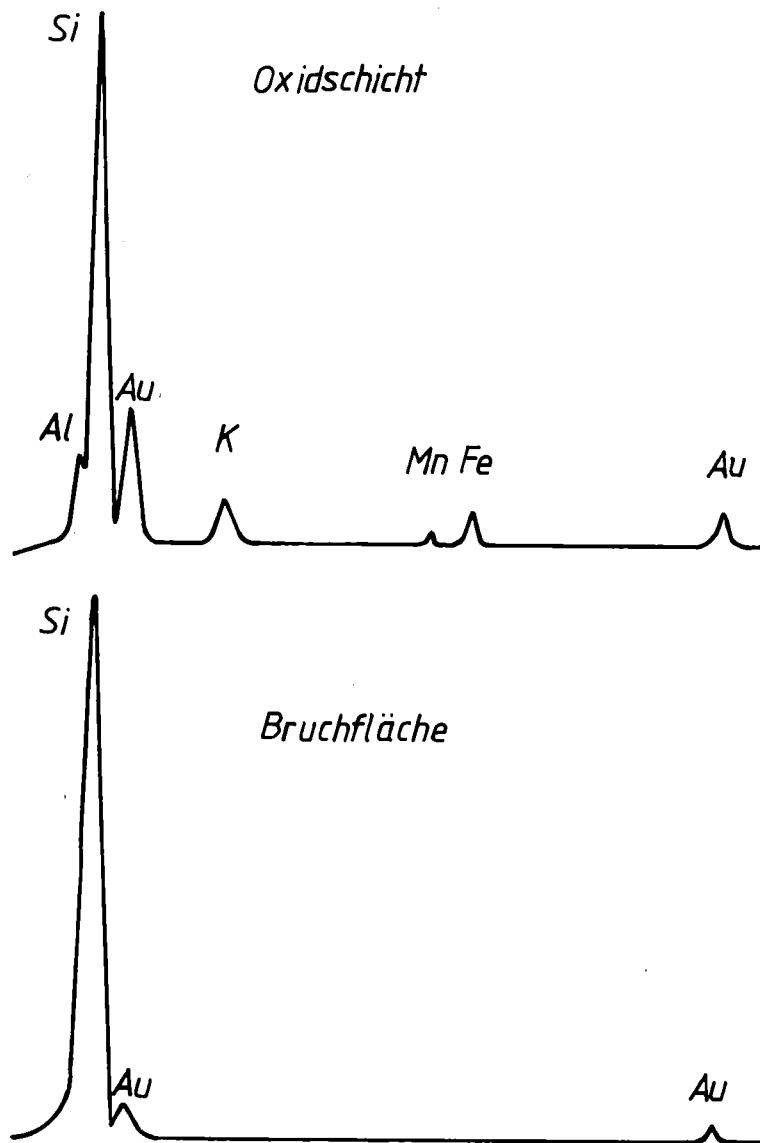
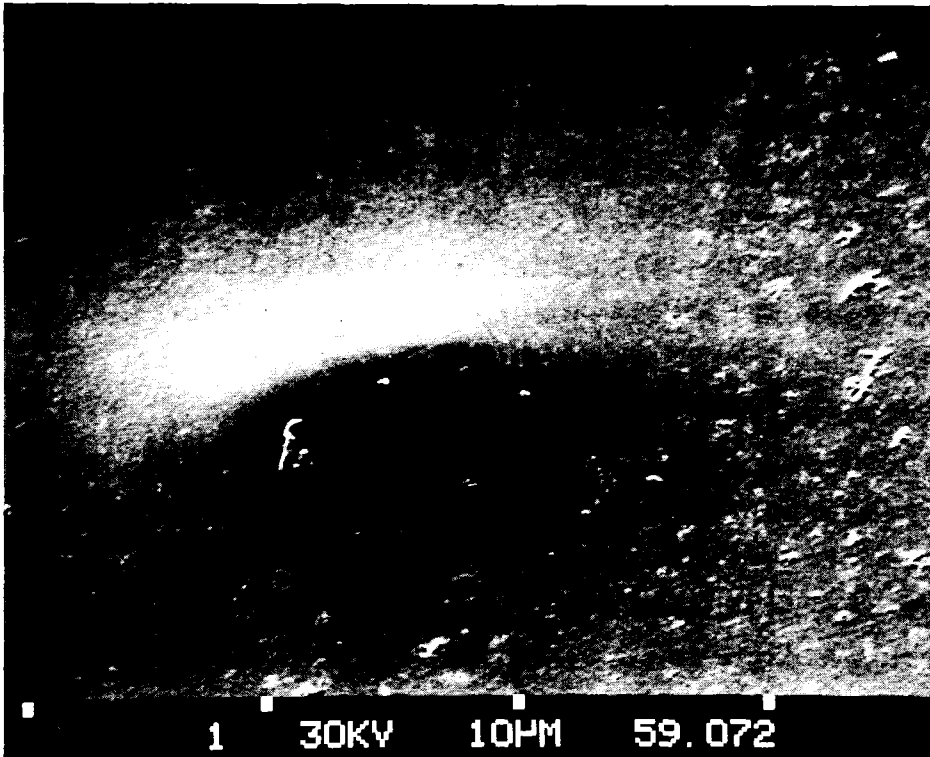


Bild 26 : Röntgenmikroanalyse des Materials HP-SiC (1976) vor dem Kriechversuch 500 h bei 1573 K voroxidiert. Oben: Probenoberfläche, unten: Probeninneres.

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Oxidschichten weisen auf hohe Anteile an amorpher Phase hin. Selbst Proben, die einen verhältnismäßig hohen relativen Cristobalitanteil aufweisen (z.B. HP-SiC 1978, nicht voroxidiert, 20,1 % Cristobalit, siehe Tab. 17) zeigen, absolut betrachtet tatsächlich nur geringste Anteile von Cristobalit in der Oxidschicht. Bei den meisten der rasterelektronenmikroskopisch untersuchten HP-SiC-Proben konnten jedoch keinerlei Hinweise auf kristalline Phasen gefunden werden. Dies zeigt, daß mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie nur größere Mengen Cristobalit in der Oxidschicht festgestellt werden können. Für den Nachweis geringster Cristobalitanteile ist die Rasterelektronenmikroskopie daher ungeeignet.

HP-SiC (1976)
500h/1573 K
voroxidiert
im Kriechvers.
getestet ca.
80h bei 1673K
(Probenoberfl.)



Probenbruchfl.
o.g. Probe

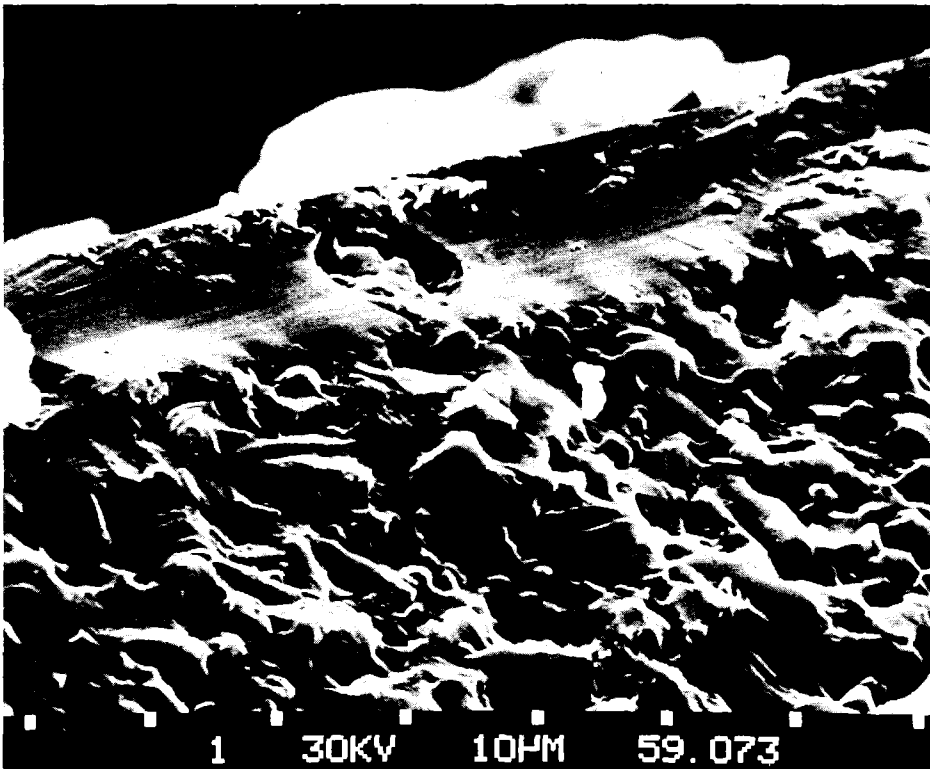


Bild 27 : Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oxidschichten von HP-SiC

Der größte Einfluß auf das Kriechverhalten an Luft wird jedoch nicht von der Schichtzusammensetzung, die bei HP-SiC nur wenig variiert, herrühren, sondern eher vom Gehalt der Korngrenzenverunreinigungen und damit letztendlich von der Korngrenzendicke. Die Schichtzusammensetzung (Cristobalit-amorphes SiO_2 oder Aluminiumsilikate) kann zwar einen Einfluß auf die Sauerstoffdiffusion/Permeation haben /84/ , doch wird dies bei genügend langer Voroxidation von untergeordneter Bedeutung sein. Davon ausgehend, daß eine O-Korngrenzendiffusion im SiC während des Voroxidationsprozesses und auch während des nachfolgenden Kriechversuches stattfindet, kann angenommen werden, daß mit zunehmender Korngrenzendicke, bedingt durch Anreicherung von Verunreinigungen und Heißpreßhilfen an den Korngrenzen, eine Geschwindigkeitszunahme der O-Diffusion erfolgt, bzw. ein erhöhter Sauerstoffgehalt im Probeninnern gemessen werden kann.

Chemische Analysen der für die Voroxidation und die anschließenden Kriechversuche verwendeten Materialien zeigen deutlich einen Unterschied im O-Gehalt im Probeninnern. Um den O-Gehalt zu bestimmen, wurden aus den oxidierten Proben Stücke der Größe 15 x 15 x 2,5 mm ausgeschnitten. Anschließend wurde an den Flächen, an denen sich die SiO_2 -Deckschicht befand, eine dünne Schicht von $0,2 \pm 0,01$ mm * abgeschliffen, so daß die Deckschicht vollkommen entfernt war. Danach wurde die Probe im Hartmetall-Mörser zerstampft und der Sauerstoffgehalt bestimmt. Tabelle 18 zeigt den chemisch ermittelten Sauerstoffgehalt der Materialien HP-SiC (1976) und HP-SiC(1978), die 500 h bei 1573 K oxidiert wurden, im Vergleich zum Sauerstoffgehalt der Materialien im Anlieferungszustand. Hieraus ist deutlich zu erkennen, daß bei dem Material aus dem Jahre 1976 eine innere Oxidation stattgefunden hat.

* Durch rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen und mit Hilfe der Auger-Analyse konnten Schichtdicken ermittelt werden, die maximal $15\mu\text{m}$ betragen.

	HP-SiC (1976)	HP-SiC (1978)
Anlieferungszustand	0,04 %	0,04 %
500 h/1573 K voroxidiert	0,08 %	0,04 %

Tabelle 18 : Vergleich der Sauerstoffgehalte von HP-SiC im Probeninnern in Abhängigkeit von der Oxidationsbehandlung

Si-infiltriertes SiC:

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen an Si-infiltriertem SiC zur Ermittlung des Cristobalitgehaltes in der Oxiddeckschicht sind in Tabelle 19 dargestellt. Bezogen sind die Werte, wie schon genannt, auf die Probe, bei der ein maximaler Cristobalitgehalt ermittelt wurde.

Material	Oxid.-Behandlung vor Kriechversuch		Cristobalit-Anteil (%) *
	Zeit (h)	Temperatur (K)	
REFEL-SiC	---	---	17,3
	100	1273	17,3
	500	1273	21,1
	100	1573	58,1
	500	1573	100,0
S 100	---	---	25,6
	100	1273	22,7
	500	1273	24,2
	100	1573	50,7
	500	1573	74,8

* Erläuterungen siehe Text

Tabelle 19: Röntgenographisch ermittelte relative Cristobalit-anteile an Oberflächen von Kriechproben (Lastwechselversuche bis 100h bei 1473K) in Abhängigkeit von der Voroxidationsbehandlung.

Mit Hilfe dieser Werte kann die Abhängigkeit des Cristobalidgehaltes von Oxidationstemperatur- und Zeit, als Diagramm (Bild 28) dargestellt werden.

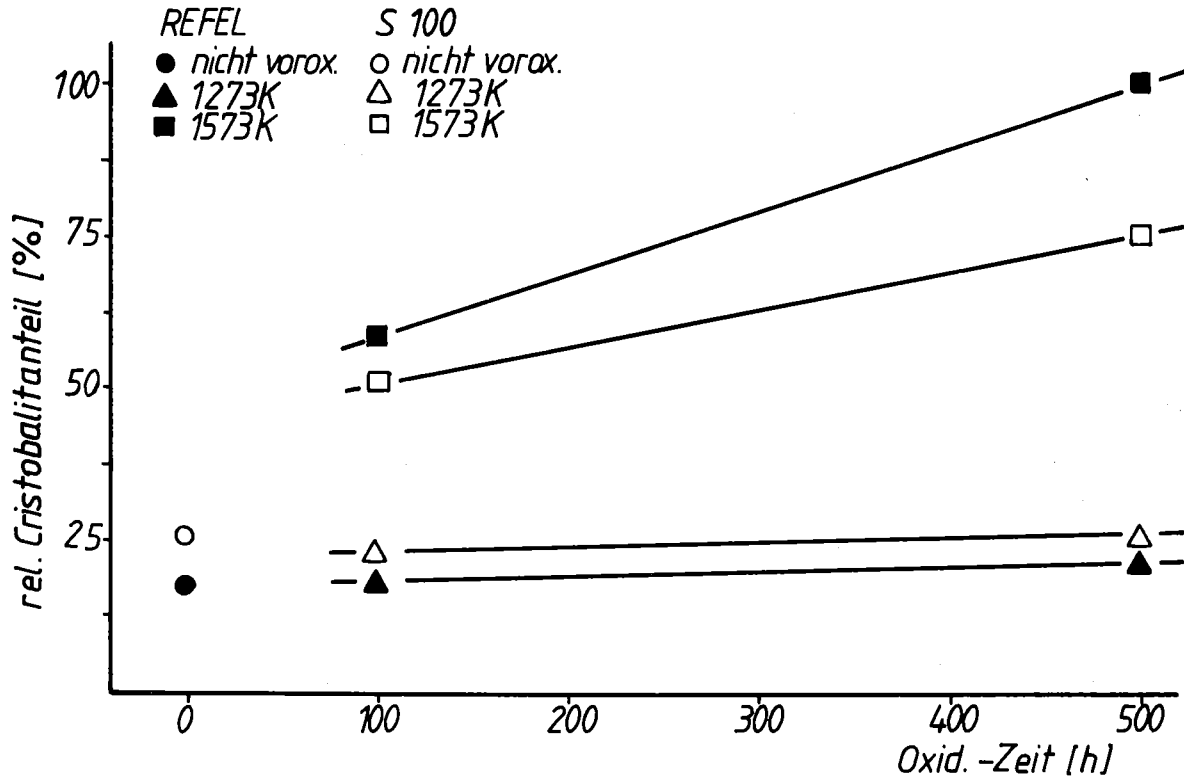


Bild 28 : Relative Cristobalitanteile an Oberflächen von Kriechproben (Lastwechselfersuche bis 100h bei 1473K), abhängig von Oxidationstemperatur- und Zeit.

Aus diesem Diagramm können folgende Erkenntnisse gewonnen werden :

- Die Cristobalitbildung bei 1273 K ist, unabhängig von der Oxidationszeit, sehr gering. Daraus, daß die Anteile an Cristobalit bei nicht voroxidierten Proben und Proben, die bei 1273 K voroxidiert wurden, nahezu gleich sind, ist zu schließen, daß die Cristobalitbildung während des Kriechversuchs bei 1473 K stattgefunden hat.
- Im Gegensatz zu den bei HP-SiC gewonnenen Ergebnissen, ist mit steigender Oxidationstemperatur eine erhöhte Cristobalitbildung festzustellen.

- Entsprechend dem Verhalten von HP-SiC nimmt mit zunehmender Oxidationszeit der Cristobalitgehalt zu.
- REFEL-SiC zeigt bei nicht voroxidierten Proben und solchen, die bei 1273 K voroxidiert wurden, ähnliche Cristobalitanteile wie S 100. Bei 1573 K ist der Cristobalitgehalt von REFEL-SiC deutlich höher gegenüber jenem von S 100.

Die Röntgenmikroanalyse der Oxidschicht offenbart auch bei diesen Materialien eine Anreicherung verschiedener Verunreinigungen in der Schicht, und entsprechend dazu eine Verarmung im Probeninnern (Bild 29).

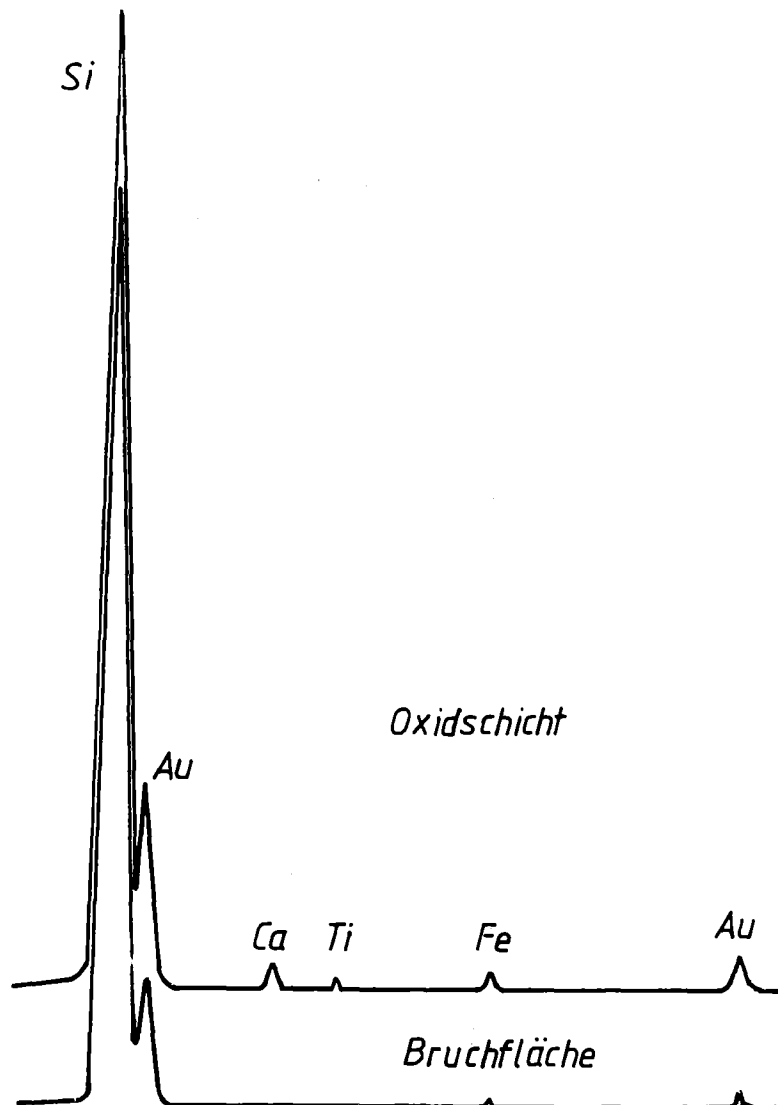


Bild 29 : Röntgenmikroanalyse von voroxidierten Kriechproben. Oben: Probenoberfläche. Unten: Probenbruchfläche, kalt gebrochen. Material : S 100

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen weisen auf das Vorhandensein von nadeligem Cristobalit in der Oxidschicht hin (Bild 30). Der Cristobalit ist jedoch nur lokal begrenzt vorhanden und nicht über die gesamte Probenoberfläche verteilt. Weite Bereiche der Schicht zeigen keinerlei Anzeichen für die Gegenwart von Cristobalit, so daß davon ausgegangen werden muß, daß die Schicht zu einem großen Teil aus amorphem SiO_2 besteht und nur zu einem kleineren Teil aus Cristobalit.

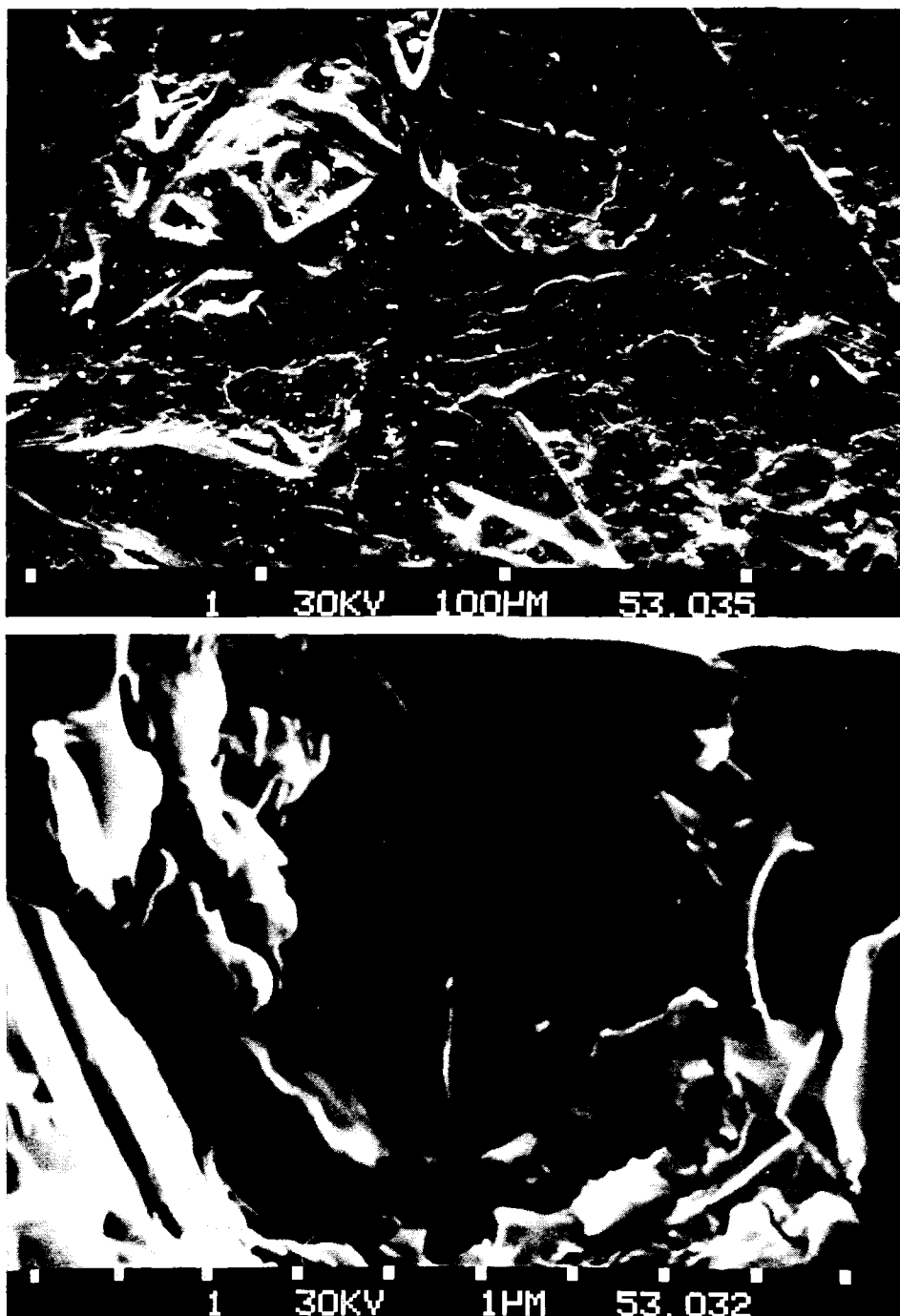


Bild 30 : Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Materials S 100. Oben : Oberfläche, unten : Bruchfläche einer 500 h/1573 K voroxidierten und im Kriechversuch bei 1473 K getesteten Probe.

Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes im Probeninnern auf chemischem Wege führt zu großen Unterschieden (Tab. 20).

	REFEL-SiC	S 100
Anlieferungszustand	0,03 %	0,04 %
500 h/1573 K voroxidiert	0,03 %	0,28 %

Tabelle 20: Vergleich der Sauerstoffgehalte im Probeninnern von reaktionsgesintertem, Si-infiltriertem SiC in Abhängigkeit von der Oxidationsbehandlung

Während bei REFEL-SiC kein erhöhter O -Gehalt durch Voroxidation im Probeninnern festgestellt werden kann, erhöht sich infolge einer 500-stündigen Voroxidation bei 1573 K der O -Gehalt bei S 100 um ein Vielfaches.

5. Diskussion der Ergebnisse

5.1 Kriechen im Vakuum

5.1.1 Kriechen von HP-SiC

Eingehende Untersuchungen des Kriechverhaltens von HP-SiC im Temperaturbereich von 2173 K bis 2473 K wurden von Coble und Farnsworth /49/ und Coble und Francis /50/ durchgeführt und durch Coble-Kriechen gedeutet. Aus diesem Grunde sollen zunächst die vorliegenden Ergebnisse mit denen der genannten Autoren verglichen werden.

Geht man davon aus, daß auch im Temperaturbereich von 1773 K bis 1973 K Coble-Kriechen stattfindet, so gilt:

$$\dot{\epsilon} = \frac{47 \sigma \Omega}{kT d^3} D_{gb} W, \text{ bzw.}$$

$$D_{gb} W = \frac{kT d^3}{47 \sigma \Omega} \dot{\epsilon} \quad (19)$$

Mit $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K (Boltzmannkonstante), $\Omega = 2,081 \cdot 10^{-23}$ cm³ (Leerstellenvolumen, $\Omega = A/\rho \cdot N$, mit A = Atomgewicht, ρ = Dichte, N = Loschmidtsche Zahl), T = abs. Temperatur, d = Korngröße (2µm).

Durch Einsetzen dieser Größen und den aus den vorliegenden Kriechversuchen bekannten Werten für $\dot{\epsilon}$, σ und T kann aus Gleichung (19) das Produkt $D_{gb} W$ ermittelt werden. Diese Werte sind in Bild 31 dargestellt (D_{gb} = Diffusionskoeffizient für Korngrenzendiffusion, W = Korngrenzendicke). Ausserdem gilt:

$$D_{gb} W = K e^{-Q/RT} \quad (20)$$

mit $K = D_{gb}^{\circ} W$.

Durch Einsetzen der ermittelten Werte von $D_{gb} W$, den entsprechenden Temperaturen und der aus den Kriechversuchen bestimmten Aktivierungsenergie Q besteht die Möglichkeit, die Konstante K zu berechnen. Es ergeben sich folgende Werte:

$$\begin{aligned} \text{Für HP-SiC (1976)} &: K = 1,31 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{sec} \\ \text{Für HP-SiC (1978)} &: K = 2,31 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{sec} \end{aligned}$$

Die Standardabweichung für diese Werte ist klein, sie beträgt nur $0,14 \cdot 10^{-9}$ (HP-SiC 1976), bzw. $0,19 \cdot 10^{-10}$ cm³/sec (HP-SiC 1978).

Die Bestimmung der Korngrenzendicke kann nur ungenau erfolgen. Setzt man einen Wert von $2a_0$ ($6 \cdot 10^{-8}$ cm) ein, wie dies von Farnsworth und Coble /49/ gemacht wurde, so ergibt sich für die Diffusionskonstanten:

$$\begin{aligned} \text{Für HP-SiC (1976)} &: D_{gb}^{\circ} = 2,18 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec} \\ \text{Für HP-SiC (1978)} &: D_{gb}^{\circ} = 3,85 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec} \end{aligned}$$

Diese Werte eingesetzt ergibt für den Diffusionskoeffizienten:

$$\begin{aligned} \text{Für HP-SiC (1976)} &: D_{gb} = 2,18 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec} e^{-386 \text{ kJmol}^{-1}/RT} & (21) \\ \text{Für HP-SiC (1978)} &: D_{gb} = 3,85 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec} e^{-363 \text{ kJmol}^{-1}/RT} & (22) \end{aligned}$$

Ein Vergleich der Aktivierungsenergie mit dem von Coble und Farnsworth ermittelten Wert von 306 ± 63 kJ/mol ergibt eine befriedigende Übereinstimmung. Größere Diskrepanzen zeigen sich beim Vergleich der Diffusionskonstanten. Die vorliegenden Werte sind ungefähr um den Faktor 100 bzw. 1000 kleiner als der in o.g. Arbeit zitierte Wert von 1,2. Untersuchungen über die Selbstdiffusion in SiC /85/ haben jedoch gezeigt, daß selbst kleinste Mengen von Verunreinigungen die Diffusionskonstante um mehrere Zehnerpotenzen verändern können. Insofern können die Unterschiede bei der Bestimmung von D_{gb}° zumindest teilweise auf die unterschiedlichen Mengen und Arten der Verunreinigungen in den verschiedenen Materialien zurückgeführt werden. Ein anderer Aspekt, der beachtet werden muß, ist die möglicherweise unterschiedliche Korngrenzendicke W .

Die Korngrenzendicke W liegt bei metallischen Werkstoffen meist im Bereich von einigen Å /12,86/. Bei Keramiken dagegen können Korngrenzendicken erreicht werden, die Werte von 10^2 Å bis über 10^4 Å betragen /12/. Aus Kornwachstumsuntersuchungen,

Sinterexperimenten, Kriechdaten und Messungen von Diffusionskoeffizienten werden z.B. für NaCl W -Werte berechnet, die in der Größenordnung von $1 \mu\text{m}$ liegen. Bei MgO können diese Werte sogar fast $3 \mu\text{m}$ betragen /87/.

Der große Einfluß von Verunreinigungen, die an Korngrenzen konzentriert sind und somit eine Zunahme der Korngrenzendicke W bewirken, ergibt sich aus Messungen an MgO. Während aus Diffusionsdaten von hochreinen MgO-Bikristallen eine Korngrenzendicke von 7 \AA berechnet wird, ergeben sich für weniger reines, polykristallines MgO Werte zwischen $2,3$ und $2,9 \mu\text{m}$ /87/.

In diesem Zusammenhang kann auch die Beeinflussung der Korngrenzendicke W für die HP-SiC-Materialien angenommen werden. Im SiC-Gitter können ungefähr $0,2\%$ Al eingebaut werden /88/. Bei höheren Al-Gehalten wird die Differenz an Korngrenzen zu finden sein, wodurch der Wert von W erhöht wird. Bei dem in /49/ untersuchten Material sind jedoch $1,65\%$ Al und $0,97\%$ Fe als Heißpresshilfe bzw. Verunreinigung vorhanden, so daß angenommen werden kann, daß sich ca. $1,45\%$ Al und ein großer Teil des Fe an Korngrenzen befindet, wodurch eine relativ hohe Korngrenzendicke bewirkt wird. Aus diesem Grunde scheint der von Coble und Farnsworth berücksichtigte Wert von $2a_0$ für die Korngrenzendicke W zu gering. Eine Erhöhung des Betrages von W um den Faktor 10 z.B., verringert entsprechend den Wert von D_{gb}° auf $1,2 \cdot 10^{-1}$. Es ist jedoch anzunehmen, daß der Betrag von W noch höher liegt, in Anbetracht des relativ großen Gehaltes von Al und Fe an den Korngrenzen.

Eine ähnliche Tendenz zeigt sich auch bei den hier untersuchten Materialien. Für HP-SiC (1976) mit einem Gehalt von $0,7\%$ Al ergibt sich (bei $W = 2a_0 = 6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$) für D_{gb}° der schon erwähnte Wert von $2,18 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec}$. Auch hier dürfte der Betrag von $W = 2a_0$ zu niedrig gewählt sein, aufgrund von ca. $0,5\%$ Al an den Korngrenzen. Anders bei dem heißgepressten Material aus dem Jahre 1978, das eine Al-Dotierung von $0,25\%$ hat und bei dem auch die Gehalte an Verunreinigungen sehr gering sind. Bei diesem Material sind die an Korngrenzen befindlichen Verunreinigungen minimal, so daß auch die Korngrenzendicke bei diesem Material einen Minimalwert erreichen dürfte.

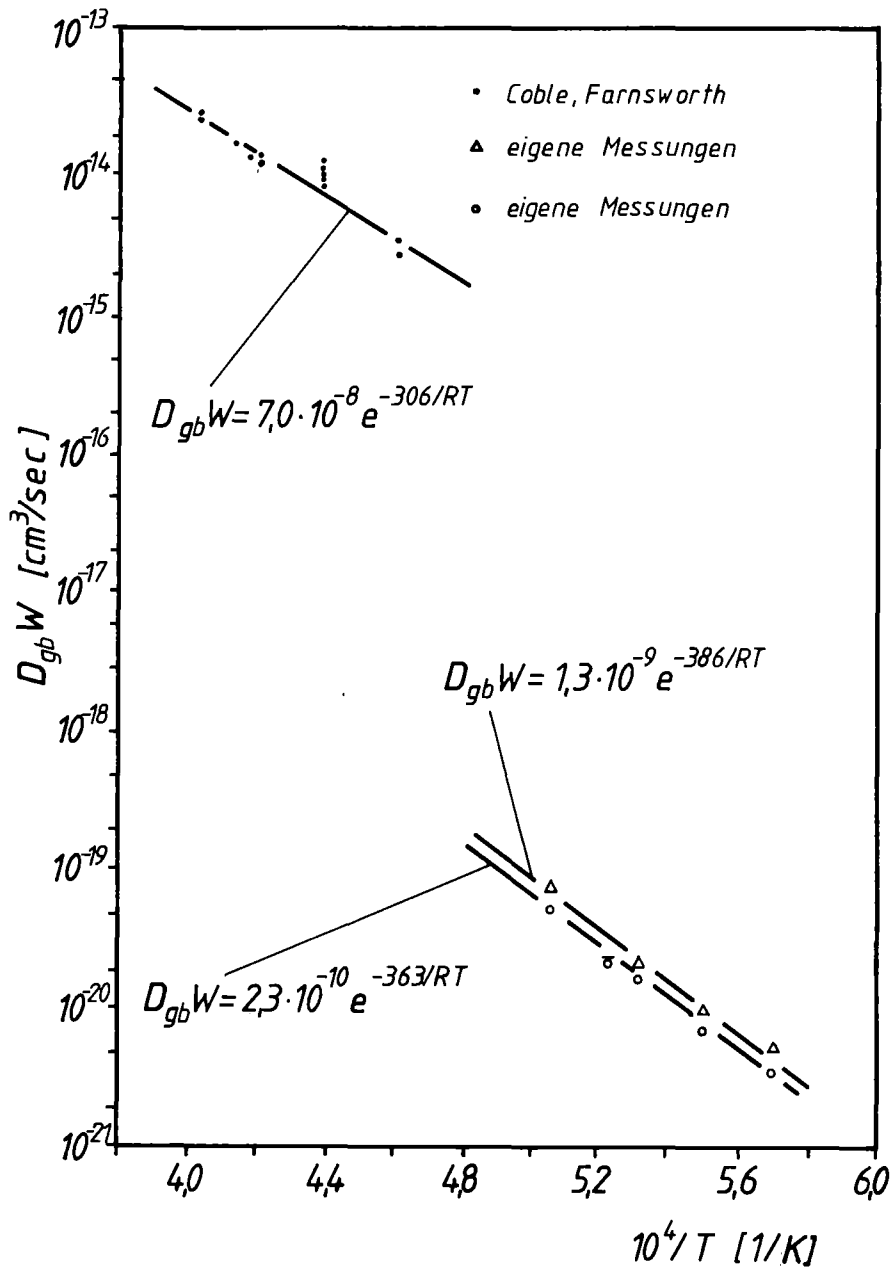


Bild 31: Vergleich des aus eigenen Messungen bestimmten Produkts $D_{gb}W$ mit in der Literatur angegebenen Werten.

Mit diesem Vergleich können die Ergebnisse aus Bild 31 gut interpretiert werden. Entsprechend den hohen Al- und Fe-Gehalten des in Arbeit /49/ untersuchten HP-SiC, die sich letztendlich in hohen Beträgen von W ausdrücken, resultiert ein hoher Betrag von $D_{gb}W$ (nicht auszuschließen ist jedoch

auch eine Änderung von D_{gb}^0). Dagegen sind die Beträge von D_{gb}^W für das Material HP-SiC (1976) entsprechend den niedrigeren Gehalten an Al und Fe niedriger. Für das Material HP-SiC (1978), das den geringsten Gehalt an Fremdmetallanteilen aufzuweisen hat, ergeben sich die geringsten Beträge für D_{gb}^W . Damit scheint die für dieses Material berechnete Diffusionskonstante dem wahren Wert für reines SiC am nächsten zu kommen. Bild 32 zeigt eine TEM-Aufnahme dieses Materials*. Die sichtbaren Korngrenzen lassen nicht auf das Vorhandensein einer Korngrenzenphase, bestehend aus einer Anreicherung von Al und Verunreinigungen, schließen.

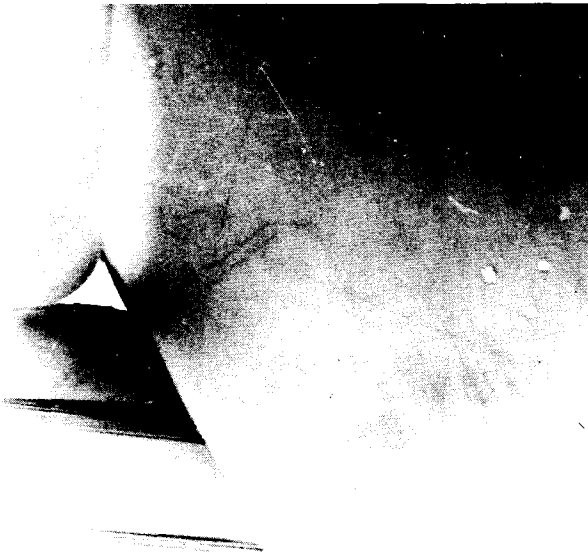


Bild 32 : TEM-Aufnahme eines Korngrenzentripelpunktes von HP-SiC. $V = 40.000$.

* Die Proben für die TEM-Untersuchungen wurden auf SiC-Schleifpapier auf eine Dicke von 1/10 mm vorgeschliffen und anschließend in einer Ionenstrahlätzanlage beidseitig gedünnt.

Mit Hilfe der D_{gb} -Werte lassen sich, unter der Annahme eines übereinstimmenden D_{gb}° ($D_{gb}^{\circ} = 3,85 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$, s.S. 88), die Beträge von W für die verschiedenen Materialien berechnen.

Es ergibt sich für das Material HP-SiC (1976) ein Betrag von $W = 3,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$, für das von Coble und Farnsworth untersuchte Material ergibt sich W zu $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$. Bei dem HP-SiC (1978) beträgt W , wie vorausgesetzt (s.S.88), $6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$.

Diese Werte können mit Literaturangaben verglichen werden /90/. Mikrosondenuntersuchungen einer Korngrenzenphase in Norton-HP-SiC, das mit Al_2O_3 heißgepresst wurde (Al-Gehalt der Probe: 1,5-2%), zeigen eine Al Anreicherung im Korngrenzenbereich, der einige Zehntel μm dick ist. Diese Dicke kann mit dem Wert, der für das von Coble und Farnsworth untersuchte Material ermittelt wurde, das ähnliche Al-Gehalte aufweist, in Einklang gebracht werden.

Vergleicht man die berechnete Aktivierungsenergie mit der in /85/ ermittelten Aktivierungsenergie für die Gitterdiffusion von C in SiC (600kJ/mol) für Al-verunreinigte SiC Einkristalle, so ergibt sich, daß dieser Wert nahezu doppelt so groß ist wie die hier bestimmten Werte. Aufgrund vorhandener Aussagen, wonach die Aktivierungsenergie für Korngrenzendiffusion ungefähr 0,5 bis 0,6 mal so hoch ist wie der Wert für die Gitterdiffusion /8,89/, läßt sich schließen, daß das Kriechverhalten dieser heißgepressten Materialien bestimmt wird durch einen Korngrenzendiffusionsmechanismus.

Zusammenfassend kann das Kriechverhalten von HP-SiC folgendermaßen beurteilt werden:

Das Kriechen von HP-SiC beruht auf einem Diffusionsprozeß und wird durch die Korngrenzendiffusion des C-Atoms gesteuert. Es kann als Coble Kriechen diskutiert werden.

5.1.2 Kriechen von Si-infiltriertem SiC

Betrachtet man das Kriechverhalten von S 100 im Temperaturbereich zwischen 1273 und 1473 K, so fällt die relativ niedrige Aktivierungsenergie von 124,5 kJ/mol auf. Ähnliche Werte wurden auch schon an KT-SiC mit einem Si-Gehalt von $\sim 5,1\%$ gemessen /53/. Es wurde vermutet, daß aufgrund dieser niedrigen Aktivierungsenergie nicht die C-Diffusion, wie Coble und Farnsworth /49/ an HP-SiC ermittelten, der geschwindigkeitsbestimmende Mechanismus ist, sondern die Si-Diffusion in SiC. Die hier und von Krishnamachari und Notis /53/ bestimmte niedrige Aktivierungsenergie scheint jedoch eher auf einem Einfluß des im Material vorhandenen freien Siliziums zu beruhen. Dies wird bei Betrachtung folgender Gegebenheit deutlich: Während HP-SiC bei 1673 K keinerlei Kriechverformung aufweist, kann bei den hier getesteten Si-infiltrierten Materialien ein Kriechen schon bei Temperaturen unter 1273 K festgestellt werden. Erste Vermutungen, daß das Kriechen dieser Materialien hauptsächlich durch das diffusionsgesteuerte Kriechen des freien Siliziums bestimmt wird, haben sich aber nicht bestätigt. Die von mehreren Autoren /91,92,93,94,95/ genannten Aktivierungsenergien von 460 bis 495 kJ/mol, weichen stark von dem hier ermittelten Wert ab. Daneben ist leicht einzusehen, daß die SiC-Matrix ($\sim 70\%$) bei einem Kriechprozeß unbedingt an der plastischen Verformung beteiligt sein muß, so daß angenommen werden kann, daß durch Wechselwirkung Si-SiC der Kriechwiderstand der SiC-Matrix so stark herabgesetzt wird, daß Kriechen schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen ($T < 1273 \text{ K}$) stattfindet. Daher kann davon ausgegangen werden, daß durch den Infiltrierungsprozeß während der Materialherstellung ein großer Teil der Korngrenzen der SiC-Matrix mit Silizium belegt ist, wodurch Kriechen bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen begünstigt wird. Für diese Annahme spricht die Feststellung, daß der Benetzungswinkel von Si auf SiC bei 1673 K ca. 40° beträgt und mit zunehmender Temperatur abnimmt auf ca. 25° bei 1823 K /96/. TEM-Untersuchungen bestätigen das Vorhandensein einer zweiten Phase an SiC-Korngrenzen. Bild 33 zeigt

zwei SiC-Körner, an deren Korngrenze deutlich Spuren einer anderen Phase (vermutlich Silizium) erkennbar sind. Betrachtet man die hier ermittelte Aktivierungsenergie (124,5 kJ/mol) so fällt auf, daß dieser Wert recht gut mit Werten für die Si-Diffusion an SiC-Korngrenzen übereinstimmt ($Q_{gb} \approx 1/2Q_1 = 161 \text{ kJ/mol}$) /53,85/.

Aus dem Betrag der Aktivierungsenergie sowie der Gegenwart von freiem Silizium an SiC-Korngrenzen, läßt sich schließen, daß das Kriechverhalten des Si-infiltrierten SiC (S 100) bestimmt wird durch die Diffusion des freien Siliziums entlang SiC-Korngrenzen.



Bild 33 : TEM-Aufnahme des Materials S 100 :
Korngrenze mit zweiter Phase. $V = 10.000$

Vergleicht man das Kriechverhalten des REFEL-SiC mit dem des Materials S 100, so treten folgende Unterschiede zutage :

- Bei niedrigen Spannungen werden aus Spannungswechselversuchen Spannungsexponenten berechnet, die in der Nähe von 1 liegen. Bei Spannungszunahme erfolgt eine Zunahme der Spannungsexponenten bis in die Gegend von 4.
- Bei Temperaturzunahme erfolgt eine "Verschiebung" dieser zwei Bereiche. Während bei niedrigen Temperaturen die Spannungsexponenten meist größer 1 sind ($\sigma = 100 \text{ MN/m}^2$) und dann mit zunehmender Spannung auf Werte von 4 ansteigen, liegen die Spannungsexponenten bei höheren Temperaturen leicht unter 1 (bei $\sigma = 100 \text{ MN/m}^2$) und erreichen mit zunehmender Spannung Werte zwischen 3 und 4.

Die Ursache dieses Verhaltens könnte im Gefüge des REFEL-SiC begründet liegen (s.S. 26ff). Der Unterschied zum Material S 100 liegt hauptsächlich in einer verschiedenen Korngröße und Kornform. Die Körner des primären SiC im REFEL-SiC sind oft langgestreckt, prismatisch und scharfkantig und berühren sich häufig an einzelnen Punkten oder Kanten. Dies ist beim S 100 nicht der Fall. Bei diesem Material sind die primären SiC-Körner über sekundäres SiC miteinander verbunden und haben meist keine direkten Berührungspunkte miteinander.

Diese Kontaktstellen der α -SiC-Körner müssen als kritische Bereiche im Material aufgefaßt werden. Wie bei S 100 gezeigt wurde, findet bei diesem Material ein Verformungsprozeß durch eine Si-geförderte Korngrenzendiffusion statt.

Dieser Verformungsmechanismus ist prinzipiell auch bei REFEL-SiC möglich, wie die Ergebnisse aus Tabelle 11b zeigen. Die Zunahme des Spannungsexponenten bei zunehmenden Spannungen deutet darauf hin, daß daneben jedoch noch ein weiterer Verformungsmechanismus auftritt, der auf Versetzungsbewegungen

beruht. Es muß daher angenommen werden, daß an den Kontaktstellen der primären SiC-Körner Spannungsspitzen entstehen, die durch Versetzungsbewegungen abgebaut werden können. Wegen der kovalenten Bindung des SiC, des hohen Schmelzpunktes sowie der geringen Anzahl von Gleitsystemen im hexagonalen Gitter ist Kriechen durch Versetzungsbewegungen zwar schwierig, doch kann es unter extremen Bedingungen eintreten.

Untersuchungen durch Röntgenbeugung und Ätzung /97/ ergeben eine Versetzungsdichte von ca. $10^4/\text{cm}^2$ und zeigen, daß aufgrund von Krümmungen der Ätzlinien von Versetzungsaufstauungen während plastischer Deformation u.U. Versetzungsklettern stattgefunden hat.

Griffiths findet ähnlich gekrümmte Aufstauungen von Stufenversetzungen, die nicht geradlinig verlaufen und schließt daraus, daß ein Kletterprozeß durch Leerstellenabsorption stattgefunden haben könnte /98/.

Bruchflächenuntersuchungen an reaktionsgebundenem SiC /99,100/ weisen auf eine Versetzungsdichte von $10^7/\text{cm}^2$ bis $10^8/\text{cm}^2$ hin und lassen auch deutlich sichtbare Gleitlinien erkennen. Daraus wird geschlossen, daß bei geeigneter Spannungskonzentration Versetzungserzeugung und Versetzungsbewegung in diesem Material möglich sein sollte.

TEM-Untersuchungen an HP-SiC offenbaren eine viel geringere Versetzungsdichte. Zwar können neben Stapelfehlern auch Versetzungsnetzwerke und Subkorngrenzen ermittelt werden, doch wird angenommen, daß Versetzungsbewegungen bei diesem Material ausgeschlossen sind /101/.

Diese Übersicht zeigt, daß im Extremfall, d.h. bei der Entstehung von Spannungsspitzen, Versetzungskletterprozesse stattfinden könnten, die ein Ansteigen des Spannungsexponenten auf Werte von $n \sim 4$ bewirken /102/.

Betrachtet man diese beiden Prozesse, die Si-Diffusion an SiC-Korngrenzen sowie das Versetzungsklettern infolge von Spannungskonzentrationen als parallel ablaufende, von einander unabhängige Prozesse, so kann damit das Kriechverhalten des REFEL-SiC erklärt werden.

Bei niedrigen Temperaturen (1273 K) wird das Kriechverhalten des Materials bei Spannungszunahme stark von Versetzungskletterprozessen bestimmt; die Diffusion spielt bei diesen Temperaturen eine untergeordnete Rolle. Dies zeigt sich durch eine starke Zunahme des Spannungsexponenten mit Spannungszunahme.

Bei Temperaturerhöhung jedoch tritt eine starke Zunahme der Si-Diffusion an SiC-Korngrenzen auf, die einen großen Einfluß auf das Versetzungsklettern in kritischen, d.h. stark spannungsbeaufschlagten Bereichen hat. Durch den zunehmenden Anteil, den der diffusionsgesteuerte Mechanismus an der Gesamtverformung mit Temperaturzunahme hat (dies zeigt sich durch die bei höheren Temperaturen niedrigeren Spannungsexponenten), kann dieser Mechanismus in verstärktem Maße zum Abbau von Spannungsspitzen beitragen, so daß dadurch eine Abnahme des zur Gesamtverformung beitragenden Anteils des Versetzungskletterns erfolgt.

Die Tatsache, daß die stationäre Kriechgeschwindigkeit infolgedessen mit steigender Spannung weniger stark ansteigt als bei tiefen Temperaturen, führt dazu, daß bei hohen Temperaturen und Spannungen die stationäre Kriechgeschwindigkeit unter den bei tieferen Temperaturen erreichten Werten bleibt.

Entscheidend für diese Unterschiede im Kriechverhalten zwischen REFEL-SiC und S 100 ist das unterschiedliche Gefüge dieser Materialien. Aufgrund des relativ geringen Gehaltes an freiem Silizium, der größeren Korngröße sowie der anderen Kornform wird das Kriechverhalten des REFEL-SiC nicht ausschließlich durch diffusionsgesteuerte Prozesse bestimmt, sondern es werden zusätzlich zu diesen Prozessen Versetzungsmechanismen wirksam.

5.2 Kriechen an Luft

5.2.1 Kriechen von HP-SiC

Das Kriechverhalten der beiden HP-SiC-Qualitäten an Luft unterscheidet sich stark. Während das Material älteren Herstellungsdatums einen deutlichen Einfluß der Voroxidationsbehandlung auf den anschließenden Kriechprozeß zu verzeichnen hat, der sich durch eine erhöhte Kriechgeschwindigkeit, ansteigende Spannungsexponenten und abnehmende Festigkeiten mit zunehmender Verschärfung der Voroxidationsbedingungen bemerkbar macht, können diese Einflüsse der Voroxidation auf das Kriechverhalten des Materials HP-SiC (1978) zwar nicht gänzlich ausgeschlossen werden, doch finden sie mit stark verminderter Intensität statt. Aufgrund der sehr niedrigen Kriechgeschwindigkeiten können keine Unterschiede hinsichtlich des Kriechverhaltens bei unterschiedlich voroxidierten Proben festgestellt werden.

Diese Veränderung des Kriechverhaltens des Materials HP-SiC (1976) infolge Voroxidation und der fehlende Einfluß der Voroxidation auf das Kriechverhalten des Materials HP-SiC (1978) sind zurückzuführen auf die unterschiedliche Oxidationsbeständigkeit beider Materialien. Wie aus Tabelle 13 (S.58) ersichtlich ist, erfährt das Material HP-SiC (1976) einen viel stärkeren Gewichtszuwachs als das Material aus dem Jahre 1978, der teilweise auf eine innere Oxidation zurückzuführen ist. Dies wird bestätigt durch Tabelle 18 (S. 82). Bild 34 zeigt die in Tabelle 14 (S. 67) aufgeführten Lastwechselversuche in einer doppelt logarithmischen Auftragung. Daraus ist zu entnehmen, daß bei einer Voroxidation von 500 h bei 1273 K sich das Kriechverhalten nicht wesentlich vom Kriechverhalten nicht voroxidierten Proben unterscheidet. Der Spannungsexponent aus diesen Versuchen liegt bei ca. 1,5. Eine Erhöhung der Oxidationstemperatur auf 1573 K jedoch bedingt einerseits eine Erhöhung der Kriechgeschwindigkeit, andererseits ein Ansteigen des Spannungsexponenten auf Werte von ca. 2.

Das Ansteigen des Spannungsexponenten mit Verschärfung der Oxidationsparameter wird oft mit einem zunehmenden Anteil von Korngrenzengleiten am Verformungsprozeß interpretiert / 9 ,

103, 104/. In Anbetracht des relativ hohen Sauerstoffgehaltes im Probeninnern bei einer Voroxidation von 500 h bei 1573 K muß angenommen werden, daß sich infolge Sauerstoffdiffusion entlang der Korngrenzen eine Glasschicht an den Korngrenzen gebildet hat, die als 2. Phase ein Korngrenzengleiten bewirkt. Wegen des relativ hohen Gehaltes von Al an Korngrenzen bei dem Material HP-SiC (1976) ist anzunehmen, daß die Bildung einer Aluminiumsilikatphase stattfindet. Zunehmende Dauer der Voroxidation sowie zunehmende Voroxidationstemperatur erhöhen den Gehalt der im Probeninnern an Korngrenzen gebildeten Oxidationsprodukte und führen im anschließenden Kriechversuch zu einer Zunahme der stationären Kriechgeschwindigkeit (Bild 22) /16/.

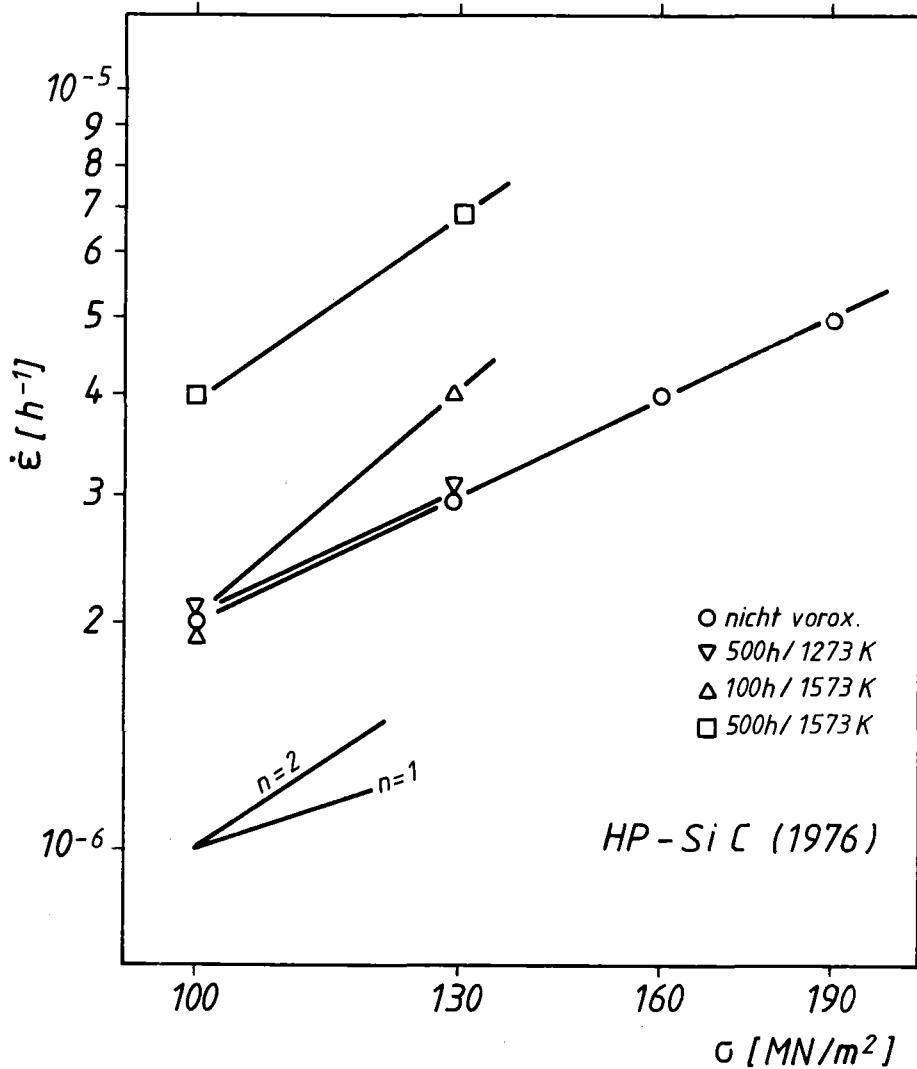


Bild 34 : $\log \sigma$ - $\log \dot{\epsilon}$ -Darstellung unterschiedlich vorbehandelter HP-SiC-Proben

Die Festigkeitsabnahme des Materials infolge Voroxidationsbehandlung muß im Zusammenhang mit der Bildung von Oxidationsprodukten an Korngrenzen gesehen werden. Infolge von Korngrenzengleiten in Gegenwart einer zweiten Phase, wie dies hier der Fall ist, können lokale Spannungsspitzen auftreten, die nur durch die Bildung von Rissen und Poren abgebaut werden. Durch Wachsen dieser so entstandenen Poren und Risse und auch durch das Zusammentreffen verschiedener Poren oder Risse, können kritische Fehlergrößen erreicht werden, die zum Bruch der Probe führen.

Die Ursache dieser stark unterschiedlichen Beständigkeit hinsichtlich einer inneren Oxidation beider HP-SiC-Materialien ist in der Höhe der Gehalte an Verunreinigungen bzw. Heißpreßhilfen zu suchen. Infolge fehlender Porosität findet eine innere Oxidation dadurch statt, daß Sauerstoff entlang SiC-Korngrenzen ins Probeninnere diffundiert. Der Antrieb für diese Diffusion ergibt sich durch ein Sauerstoffkonzentrationsgefälle, das zwischen der Probenoberfläche und dem Probeninneren besteht (in entgegengesetzter Richtung findet die Diffusion von Verunreinigungen und Al statt, siehe Bild 26, S.79). Der entscheidende, die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmende Einfluß rührt von der Korngrenzenbeschaffenheit her. Eine hohe Konzentration verschiedener Fremdmetalle an Korngrenzen, wie dies für HP-SiC (1976) zutrifft, führt zu einer starken "Störung" im Korngrenzenbereich, wodurch eine schnelle Diffusion entlang dieser Korngrenzen stattfinden kann. Geringere Fremdmetallkonzentrationen an Korngrenzen (dies ist bei HP-SiC (1978) der Fall) bewirken eine geringere Störung des Korngrenzenaufbaus und führen daher zu einer geringeren diffusionsbedingten inneren Oxidation.

5.2.2 Kriechen von Si-infiltriertem SiC

Ein ganz ähnliches Verhalten im Kriechversuch wie HP-SiC (1976) zeigt das Material S 100. Die Gewichtszunahmen infolge Oxidation sind sehr hoch, besonders bei hohen Voroxidationstemperaturen und langen Voroxidationszeiten (siehe Tab.13, S.58). Aus den im Anschluß an die Voroxidationsversuche durchgeführten Kriechversuchen resultieren Spannungsexponenten, die im

Bereich $n \approx 2$ liegen und auch eine Festigkeitsabnahme, die um so stärker ist, je schärfer die Voroxidationsbedingungen sind (Tabelle 16, S. 72).

Die Bestimmung des Sauerstoffgehalts im Probeninnern zeigt sehr hohe Werte, so daß auf eine starke innere Oxidation zu schließen ist. Die Bildung von Oxidationsprodukten führt bei diesem Material zu einer Abnahme der stationären Kriechgeschwindigkeit. Dies läßt vermuten, daß die gebildeten Oxidationsprodukte zumindest teilweise aus Cristobalit bestehen. * Zunehmende Oxidationszeit- und Temperatur bewirken eine zunehmende Bildung von Cristobalit aus amorphem SiO_2 an SiC-Korngrenzen. Die Bildung von SiO_2 kann einerseits durch Verringerung des Anteils an freiem Silizium die Si-Diffusion an SiC-Korngrenzen beeinflussen (dies ist der im Vakuumversuch geschwindigkeitsbestimmende Mechanismus), andererseits führt sie zu einer Abnahme der Fähigkeit des Korngrenzengleitens, da der Cristobalit bei den Temperaturen der Kriechversuche refraktären Charakter hat und somit nicht oder nur sehr wenig zu einem Korngrenzengleiten beitragen kann. Damit kann auch die Festigkeitsabnahme des Materials erklärt werden. Zunehmende Oxidationszeiten und Temperaturen bewirken eine Cristobalitzunahme im Probeninnern, was wiederum eine abnehmende Korngrenzengleitfähigkeit bewirkt. Dadurch bedingt, wird die Wahrscheinlichkeit, daß lokale Spannungsspitzen entstehen, die über Risse oder Poren abgebaut werden, erhöht.

Der Unterschied im Oxidationsverhalten und dem davon abhängigen Kriechverhalten zwischen REFEL-SiC und S 100 kann auch bei

* wegen des Fehlens höherer Al-Gehalte in S 100 findet bei diesem Material eher die Bildung von Cristobalit statt als dies bei HP-SiC (1976) der Fall ist.

dieser Materialsorte im Gehalt an Verunreinigungen zu finden sein. Im Gegensatz zum HP-SiC ist jedoch hier wohl der Gehalt an Fe der bedeutendste Unterschied hinsichtlich der Verunreinigungen. Während bei S 100 der relativ hohe Fe-Gehalt wohl zu einer starken inneren Oxidation beiträgt (ein Teil des Fe kann an Korngrenzen konzentriert sein, wodurch die Korngrenzenstruktur und somit die Sauerstoffdiffusion beeinflusst werden kann), ist dies bei REFEL-SiC nicht der Fall. Untersuchungen des Sauerstoffgehaltes im Probeninnern zeigen gegenüber nicht voroxidierten Proben keinen höheren Gehalt bei voroxidierten Proben. Ein weiterer, die innere Oxidation bestimmender Faktor ist in der unterschiedlichen Korngröße beider Materialien zu suchen. Ein Gefüge mit größeren Körnern, wie sie bei REFEL-SiC zu finden sind, besitzt weniger Korngrenzenbereiche, die durch Oxidation mit einer Oxidschicht belegt werden können. Diese Unterschiede zwischen beiden Si-infiltrierten Materialien äußern sich im Kriechverhalten des REFEL-SiC, das keine Abhängigkeiten vom Grad der Voroxidation erkennen läßt und im untersuchten Spannungsbereich nichts auf einen Festigkeitsabfall hinweist.

6. Zusammenfassung

Das Kriechverhalten von HP-SiC im Vakuum wurde im Temperaturbereich von 1773 K bis 1973 K untersucht bei Spannungen von 100 bis 190 MN/m². Ermittelte Spannungsexponenten liegen immer bei $n = 1$. Die aus Temperaturwechselversuchen bestimmte Aktivierungsenergie beträgt 363 kJ/mol (HP-SiC, 1976) bzw. 386 kJ/mol (HP-SiC, 1978). Aus diesen Daten läßt sich schließen, daß das Kriechverhalten dieser heißgepreßten Materialien bestimmt wird durch C-Korngrenzendiffusion. Die Kriechgeschwindigkeiten dieser Materialsorte liegen in dem genannten Temperaturbereich zwischen $1,8 \cdot 10^{-5}$ /h und $5,7 \cdot 10^{-4}$ /h. Die Kriechbeständigkeit im Vakuum ist außergewöhnlich gut, dies ist dadurch gekennzeichnet, daß bei Temperaturen unterhalb 1723 K kein Kriechen festzustellen ist.

Im Gegensatz zu diesen Materialien wird bei Si-infiltriertem SiC ein Kriechen schon bei Temperaturen ab 1073 K gemessen. Kriechgeschwindigkeiten die bei gleichen Spannungen mit denen von HP-SiC vergleichbar sind, werden bei diesen Materialien schon bei Temperaturen erreicht, die gegenüber den bei HP-SiC wirksamen Temperaturen um 400 K niedriger liegen. Dies ist zurückzuführen auf die Gegenwart des freien Siliziums. Das Kriechverhalten dieser Materialien wird bestimmt durch die Diffusion von freiem Silizium in SiC-Korngrenzen. Dies wird durch die relativ niedrige Aktivierungsenergie von 124,5 bzw. 157,5 kJ/mol nahegelegt.

Beim Kriechen von REFEL-SiC kommt ein anderer Mechanismus hinzu. Es werden Spannungsexponenten ermittelt, die mit zunehmender Spannung zunehmen bis zu einem Wert in der Gegend von $n = 4$. Daraus wird geschlossen, daß neben Diffusionsprozessen bei diesem Material auch Versetzungsmechanismen wirksam sind.

Unter dem Einfluß oxidierender Atmosphäre zeigen die HP-SiC-Materialien ein unterschiedliches Verhalten. Hohe Fremdmetallanteile bewirken eine erhöhte innere Oxidation, die den Kriechwiderstand stark herabsetzt und auch eine Festigkeitsminderung zur Folge hat. Bei dem schwach do-

tierten HP-SiC dagegen kann keine innere Oxidation festgestellt werden, entsprechend gut ist auch das Kriechverhalten. Ein Festigkeitsabfall dieses Materials im untersuchten Spannungsbereich ist ebenfalls nicht zu verzeichnen. Das Verhalten dieses Materials scheint herausragend zu sein aus dem Verhalten der bisher hergestellten heißgepreßten Materialien, die immer eine temperaturabhängige Festigkeit in Luft aufweisen. So ist selbst bei Werten bis hinab zu 0,5 % Al ein Festigkeitsabfall zu verzeichnen /105/. Deshalb muß der fehlende Abfall der Festigkeit durch Oxidation im Zusammenhang mit dem geringeren Gehalt von Aluminium als Heißpreßhilfe gesehen werden.

An Luft zeigt bei REFEL-SiC die Voroxidation keinen Einfluß auf das Kriechverhalten. Dies wird durch Sauerstoffanalysen des Probeninnern von voroxidierten Proben bestätigt, die gegenüber dem Ausgangsmaterial keinen erhöhten Sauerstoffgehalt aufweisen. Anders ist das Verhalten des Materials S 100. Infolge Voroxidation nimmt der Spannungsexponent zu auf Werte von $n > 1$, begleitet von einem starken Festigkeitsabfall, der zunimmt mit zunehmender Verschärfung der Voroxidation. Sauerstoffanalysen des Probeninnern weisen auf ein starke innere Oxidation hin, die diesen Festigkeitsabfall bewirkt.

Literaturverzeichnis

- /1/ P.T.B. Shaffer: Non-Electronic Applications of SiC. Proc. Third Int. Conf. on SiC, Miami Beach, Florida, 17-20 Sept. 1973 , 343-351
- /2/ J.E. Restall, C.R. Gostelow: A Limited Assessment of Selected Low-Expansion Coefficient Ceramic Materials with Potential for High-Temperature Applications. Proc. Brit. Ceram. Soc. 22 (1973) ed. D.J. Godfrey, 89-115
- /3/ P. Kennedy, J.V. Shennan: Engineering Applications of REFEL Silicon Carbide. in /1/, 359-366
- /4/ K. Garrett: Gas turbine. Eng. Mat. Design, Vol. 21, No.8 (1977), 27-28
- /5/ G.Q. Weaver, B.A. Olson: High Strength Silicon Carbide for Use in Severe Environments. in /1/, 367-374
- /6/ D.P. Stinton, W.J. Lackey: Effect of Deposition Conditions on the Properties of pyrolytic Silicon Carbide Coatings for High-Temperature Gas-Cooled Reactor Fuel Particles. ORNL/TM-5743, Okt.77
- /7/ O.D. Sherby, P.M. Burke: Mechanical Behaviour of Crystalline Solids at Elevated Temperature. Progr. Mat. Sci. 13 (1967) 325-389
- /8/ A.G. Evans, T.G. Langdon: Structural Ceramics. Progr. Mat. Sci. Vol.21 (1976), 181-441
- /9/ G. Grathwohl: Kriechen von reaktionsgesintertem Siliziumnitrid. Diss. Universität Karlsruhe(1978) und KfK-Bericht Nr.2675
- /10/ F.R.N. Nabarro: Deformation of Crystals by the Motion of Single Ions. Report of a "Conference on the Strength of Solids" 1948, London (Physical Society), 75-90
- /11/ C. Herring: Diffusional Viscosity of a Polycrystalline Solid. J. Appl. Phys., Vol.21 (1950), 437-445
- /12/ R.L. Coble: A Model for Boundary Diffusion Controlled Creep in Polycrystalline Materials. J. Appl. Phys., Vol.34 (1963), 1679-1682
- /13/ R.C. Gifkins: Diffusional Creep Mechanisms. J. Am. Ceram. Soc. Vol. 51 (1968), 69-72
- /14/ R. Raj, M.F. Ashby: On Grain Boundary Sliding and Diffusional Creep. Met. Trans. Vol.2 (1971), 1113-1127
- /15/ E. Orowan: The Creep of Metals. J. West Scotland Iron and Steel Inst. Vol.54 (1947), 45-96
- /16/ F.F. Lange: Non-Elastic Deformation of Polycrystals with a Liquid Boundary Phase. Deformation of Ceram. Mat. (ed. R.C. Bradt, R.E. Tressler) 1975, Plenum Press, New York, p.361
- /17/ H.C. Chang, N.J. Grant: Mechanism of Intercrystalline Fracture. J. Met. May 1956, 544-551
- /18/ G.W. Greenwood: Fracture under creep conditions. Mat. Sci. Eng. Vol.25 (1976), 241-245

- /19/ E. Smith, J.T. Barnby: Nucleation of Grain Boundary Cavities During High Temperature Creep. *Met. Sci. J.* Vol. 1 (1967), 1-4
- /20/ G.W. Greenwood: Cavity Nucleation in the Early Stages of Creep. *Phil. Mag.* Vol.XIX, Jan-June 1969, 423-427
- /21/ K. Tanaka, et al.: Cavity Formation at the Interface of a Spherical Inclusion in a Plastically Deformed Matrix. *Phil. Mag.* Vol. XXI, Jan-June 1970, 267-279
- /22/ R. Raj, M.F. Ashby: Intergranular Fracture at Elevated Temperature. *Acta Met.*, Vol.23 (1975), 653-666
- /23/ W.A. Rachinger: Relative Grain Translations in the Plastic Flow of Aluminium. *J. Inst. Met.* 81 (1952-53), 33-41
- /24/ W.R. Cannon, W.D. Nix: Models for Grain Rearrangement Resulting from Grain Boundary Sliding. *Phil. Mag.*, Vol.27 No.1 (1973), 9-16
- /25/ M. Lifshitz: On the Theory of Diffusion-Viscous Flow of Polycrystalline Bodies. *Soviet Phys.-JEPT*, Vol.17, No.4 (1963), 909-920
- /26/ B. Ilschner: *Hochtemperaturplastizität*. Springer-Verlag, 1973
- /27/ W. Blum: Umformung bei hoher Temperatur als Bilanz von mikroskopischen Verfestigungs- und Erholungsprozessen. *Berichte zum Symposium der DGM, Bad Nauheim, 1975*, 55-71
- /28/ J. Weertman: Steady-State Creep Through Dislocation Climb. *J. Appl. Phys.*, Vol. 28 (1957), 362-364
- /29/ W. Blum: Role of Dislocation Annihilation During Steady-State Deformation. *Phys. stat. sol.(b)* Vol. 45 (1971), 561-571
- /30/ S.F. Exell, D.H. Warrington: Sub-Grain Boundary Migration in Aluminium. *Phil. Mag.* Vol. 26 (1972), 1121-1136
- /31/ D. McLean: Resistance to Hot Deformation. *Trans. AIME*, Vol. 242 (1968), 1193-1203
- /32/ C.R. Barrett, W.D. Nix: A Model for Steady State Creep Based on the Motion of Jogged Screw Dislocations. *Acta Met.* Vol.13 (1965), 1247-1258
- /33/ G.S. Ansell, J. Weertman: Creep of a Dispersion-Hardened Aluminum Alloy. *Trans. AIME* Vol. 215 (1959), 838-843
- /34/ R.A. Alliegro et al.: Pressure-Sintered Silicon Carbide. *J. Amer. Ceram. Soc.* Vol.39 (1956), 386-389
- /35/ S. Prochazka: Investigation of Ceramics for High Temperature Turbine Vanes. *GE-Report No. SRD-72-035*, März 1972
- /36/ S. Prochazka, R.J. Charles: Strength of Boron-Doped, Hot-Pressed Silicon Carbide. *Ceram. Bull.* Vol. 52, No. 12 (1973), 885-891
- /37/ J.S. Nadeau: Very High Pressure Hot Pressing of Silicon Carbide. *Ceram. Bull.* Vol. 52, No. 2 (1973), 170-174
- /38/ F.F. Lange: Hot-pressing behaviour of silicon carbide powders with additions of aluminium oxide. *J. Mat. Sci.* Vol. 10 (1975), 314-320
- /39/ J.M. Bind, J.V. Biggers: Hot-Pressing of Silicon Carbide with 1% Boron Carbide Addition. *J. Amer. Ceram. Soc.* Vol. 58 (1975), 304-306

- /40/ C.W. Forrest et al.: The Fabrication and Properties of Self-bonded Silicon Carbide Bodies. Spec. Ceram. 5, ed. P. Popper, Stoke-on Trent, Brit.Ceram.Res.Ass.1972, 99-123
- /41/ J.R. McLaren et al.: The Relationship between Temperature and Environment, Texture and Strength of Self-bonded Silicon Carbide. Proc. Brit. Ceram. Soc., No.20(1972), 259-274
- /42/ C.W. Forrest, P. Kennedy: The Fabrication of REFEL Silicon Carbide Components by Isostatic Pressing. Spec. Ceram. 6, ed. P. Popper, Stoke-on-Trent, Brit.Ceram.Res.Ass.1974, 183-184
- /43/ S. Prochazka: Sintering of Silicon Carbide. GE-Report No. 73 CRD 325, Nov. 1973
- /44/ S. Prochazka: Sintering of Dense Silicon Carbide. GE-Report No. 74 CRD 067, März 1974
- /45/ S. Prochazka: The Role of Boron and Carbon in the Sintering of Silicon Carbide. GE-Report No. 74 CRD 186, Aug. 1974
- /46/ S. Prochazka, R.M. Scanlan: The Effect of Boron and Carbon on Sintering of SiC. GE-Report No. 74 CRD 226, Sept. 1974
- /47/ W. Böcker, H. Hausner: Observations on the Sintering Characteristics of Submicron Silicon Carbide Powders. Spec. Ceram. 9, ed. K.J. de Vries, Noordwijkerhout, 1977, 168-175
- /48/ E. Glenny, T.A. Taylor: The High-Temperature Properties of Ceramics and Cermets. Powder Met. 1958, No.1,2, 189-225
- /49/ P.L. Farnsworth, R.L. Coble: Deformation Behaviour of Dense Polycrystalline SiC. J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 49, No. 5 (1966), 264-268
- /50/ T.L. Francis, R.L. Coble: Creep of Polycrystalline Silicon Carbide. J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 51, No. 2 (1968), 115
- /51/ P. Marshall, R.B. Jones: Creep of Silicon Carbide. Powder Met. Vol. 12, No.23 (1969), 193-208
- /52/ N.J. Osborne: Creep Testing of High Temperature Engineering Ceramics. Proc. Brit. Ceram. Soc. Vol. 25 (1975), 263-280
- /53/ V. Krishnamachari, M.R. Notis: Interpretation of High-temperature Creep of SiC by Deformation Mapping Techniques. Mat. Sci. Eng. Vol.27 (1977), 83-88
- /54/ J.C.V. Rumsey, A.L. Roberts: Delayed Fracture and Creep in Silicon Carbide. Proc. Brit. Ceram. Soc. No.7 (1967)
- /55/ A. Addamiano: Speculations on the Origins of the Polytypism of SiC. Proc. Third Int. Conf. on SiC, Miami Beach, Florida, 17-20 Sept. 1973, 179-183
- /56/ C.A. Johnson, S. Prochazka: Microstructures of Sintered SiC. 6. Int. Mat. Symp. on Ceram. Microstructures, Berkeley, Calif. Aug. 24-27, 1976
- /57/ L.S. Ramsdell: Studies on Silicon Carbide. Am. Mineral. Vol. 32 (1947), 64-82
- /58/ G.A. Bootsma et al.: Phase Transformations, Habit Changes and Crystal Growth in SiC. J. Cryst. Growth, Vol.8 (1971), 341-353
- /59/ W.F. Knippenberg: Growth Phenomena in Silicon Carbide. Phillips Res. Repts. Vol. 18 (1963), 161-274

- /60/ J. Ruska et al.: Phase Transformation of Cubic SiC During Hot Pressing with Al- and Al₂O₃-Additions. Spec. Ceram. 9, ed. K.J. de Vries, Noordwijkerhout, 1977, 332-338
- /61/ A. Taylor, R.M. Jones: The Crystal Structure and Thermal Expansion of Cubic and Hexagonal Silicon Carbide. Proc. Conf. on SiC, Boston, 1959, Pergamon Press, 147-154
- /62/ P.T.B. Shaffer: Improved Etching Technique for SiC. J. Appl. Phys., Vol. 39(1968), 5332-5335
- /63/ S.F. Bartram: Quantitative Analysis of SiC Polytypes by X-ray Diffraction. GE-Report No. 75 CRD 022, März 1975
- /64/ K. Yvon et al.: A Fortran IV Program for the Intensity Calculation of Powder Patterns (1969 Version). Univ. Penn. Laboratory for Research on the Structure of Matter, Philadelphia, Pa. 19104
- /65/ W. Engel, F. Thümmel: Kriechverhalten von Reaktionsgesintertem Si₃N₄ bei 1200 bis 1400°C. Ber. Dt. Keram. Ges. 6 (1973), 204-210
- /66/ S. Timoshenko: Strength of materials. Part II. Advanced theory and problems. Princeton D. van Nostrand Co. 1968
- /67/ J.M. Birch et al.: The influence of stress distribution on the deformation and fracture behaviour of ceramic materials under compression creep conditions. J. Mater. Sci. Vol. 11 (1976), 1817-1825
- /68/ R. Kossowsky et al.: Tensile and Creep Strength of hot-pressed Si₃N₄. J. Mater. Sci. Vol. 10 (1975), 983-997
- /69/ H. Hertz: Über die Berührung fester elastischer Körper und über die Härte. Gesammelte Werke, Bd. I, Leipzig 1895
- /70/ R. Becker, Universität Karlsruhe, Inst. f. Werkstoffkunde II, persönliche Mitteilung
- /71/ F.F. Lange: Healing of Surface Cracks in SiC by Oxidation. J. Amer. Ceram. Soc. Vol. 53, No. 5 (1970), 290
- /72/ E. Gugel et al.: Zur Bildung der SiO₂-Schicht auf SiC. Ber. Dt. Keram. Ges. Bd. 46 (1969) Heft 9, 481-485
- /73/ K.K. Sharma et al.: Verhalten von Siliziumkarbid unter thermisch oxidativen und hydrothermalen Bedingungen. Sprechsaal, 107. Jahrgang, 418-424
- /74/ R.C.A. Harris, R.L. Call: Oxidation of 6H Alpha-Silicon Carbide. Proc. Third Int. Conf. on SiC, Miami Beach, Florida, 17-20 Sept. 1973
- /75/ W.W. Pultz: Temperature and Oxygen Pressure Dependence of Silicon Carbide Oxidation. J. Phys. Chem. Vol. 71, No. 13 (1967), 4556-4559
- /76/ P.J. Jorgensen et al.: Oxidation of Silicon Carbide. J. Amer. Ceram. Soc. Vol. 42, No. 12 (1959), 613-616
- /77/ E.A. Gulbransen et al.: The Oxidation of Silicon Carbide at 1150° to 1400°C and at 9x10⁻³ to 5x10⁻¹ Torr Oxygen Pressure. J. Electrochem. Soc. Vol. 113, No. 12 (1966), 1311-1314

- /78/ J.E. Antill, J.B. Warburton: Active to Passive Transition in the Oxidation of SiC. *Corr. Sci.* 1971, Vol.11, 337-342
- /79/ S.C. Singhal: Thermodynamic Analysis of the High-Temperature Stability of Silicon Nitride and Silicon Carbide. *Ceramurgia Int.* Vol.2 u.3, 1976, 123-130
- /80/ S.C. Singhal: Oxidation Kinetics of hot-pressed silicon carbide. *J. Mat. Sci.* Vol. 11 (1976), 1246- 1253
- /81/ S.C. Singhal: Effect of Water Vapor on the Oxidation of Hot-Pressed Silicon Nitride and Silicon Carbide. *J. Amer. Ceram. Soc.* Vol. 59, No. 1-2 (1976), 81-82
- /82/ S.C. Singhal, F.F. Lange: Effect of Alumina Content on the Oxidation of Hot-Pressed Silicon Carbide. *J. Amer. Ceram. Soc.* Vol. 58, No. 9-10 (1975), 433-435
- /83/ J.W. Hinze et al.: The High-Temperature Oxidation of Hot-Pressed Silicon Carbide. *Mat. Sci. Res.* Vol. 9, 409-419
- /84/ R. Ebi: Hochttemperaturoxidation von Siliziumkarbid und Siliziumnitrid in technischen Ofenatmosphären. *Diss. Uni. Karlsruhe* 1973
- /85/ R.N. Ghoshtagore, R.L. Coble: Self-Diffusion in Silicon Carbide. *Phys. Rev.* Vol. 143, No. 2, 1966, 623-626
- /86/ H. Gleiter: The Structure and Properties of High-Angle Grain Boundaries in Metals. *phys.stat.sol. (b)* 45,9 (1971), 9-38
- /87/ R.E. Mistler, R.L. Coble: Grain-boundary diffusion and boundary widths in metals and ceramics. *J. Appl. Phys.* Vol. 45, No. 4 (1974), 1507-1509
- /88/ K. Schwetz, Elektroschmelzwerk Kempten, pers. Mitteilung
- /89/ A.L. Ruoff: *Materials Science.* Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1973, 465
- /90/ R. Kossowsky, S.C. Singhal: Effects of Grain Boundaries on the Properties of Hot-Pressed Si₃N₄ and SiC. *Proc. Forth Bolton Landing Conf.* 9-12 June, 1974, Lake George, N.Y., D.A. Woodford. Claitors Publ. Div.
- /91/ R.F. Peart: Self Diffusion in Intrinsic Silicon. *Phys. Stat. Sol.* Vol. 15 (1966), K119-K122
- /92/ R.N. Ghoshtagore: Method for Determining Silicon Diffusion Coefficients in Silicon and in some Silicon Compounds. *Phys. Rev. Lett.* Vol. 16 (1966), 890-893
- /93/ J.M. Fairfield, B.J. Masters: Self-Diffusion in Intrinsic and Extrinsic Silicon. *J. Appl. Phys.* Vol. 38 (1967), 3148-3154
- /94/ C.F. Gibbon: *Diffusion in Silicon: Properties and Techniques.* Spec. Publ., Nat. Bureau of Standards, Washington, D.C. 1973
- /95/ H.J. Mayer et al.: Selfdiffusion in Silicon between 1320 and 1660K. *Rad. Effects in Semiconductors, Int. Conf. on Rad. Eff. in Semicond.,* Dubrovnik, 6-9 Sept 1976, 186-193

- /96/ T.J. Whalen, A.T. Anderson: Wetting of SiC, Si₃N₄ and Carbon by Si and Binary Si alloys. J. Amer. Ceram. Soc. Vol. 58, No. 9-10 (1975), 396-399
- /97/ S. Amelinckx et al.: Dislocations in Silicon Carbide. J. Appl. Phys. Vol. 31, No. 8 (1960), 1359-1370
- /98/ L.B. Griffiths: Defect Structure and Polytypism in Silicon Carbide. J. Phys. Chem. Sol. Vol.27(1966), 257-266
- /99/ R. Stevens: Dislocation Movement and Slip Systems in β -SiC. J. Mat. Sci. Vol. 5 (1970), 474-477
- /100/ R. Stevens: Temperature Dependence of Fracture Effects in Self-bonded SiC. J. Mat. Sci. Vol. 6 (1971), 324-331
- /101/ R. Stevens: Defects in Silicon Carbide. J. Mat. Sci. Vol. 7 (1972), 517
- /102/ J. Weertman: Theory of Steady-State Creep Based on Dislocation Climb. J. Appl. Phys. Vol. 26, No. 10 (1955), 1213-1217
- /103/ T.G. Langdon: The significance of grain boundaries in high-temperature creep. Can. Met. Quart. Vol.13, No. 1 (1974), 223-228
- /104/ T.G. Langdon: Grain Boundary Sliding as a Deformation Mechanism during Creep. Phil. Mag. Vol. 22 (1970), 689-700
- /105/ G.Q. Weaver, B.A. Olson: Sintered Silicon Carbide. US-PS 3,836,673 Norton Company, 17. Sept. 1974