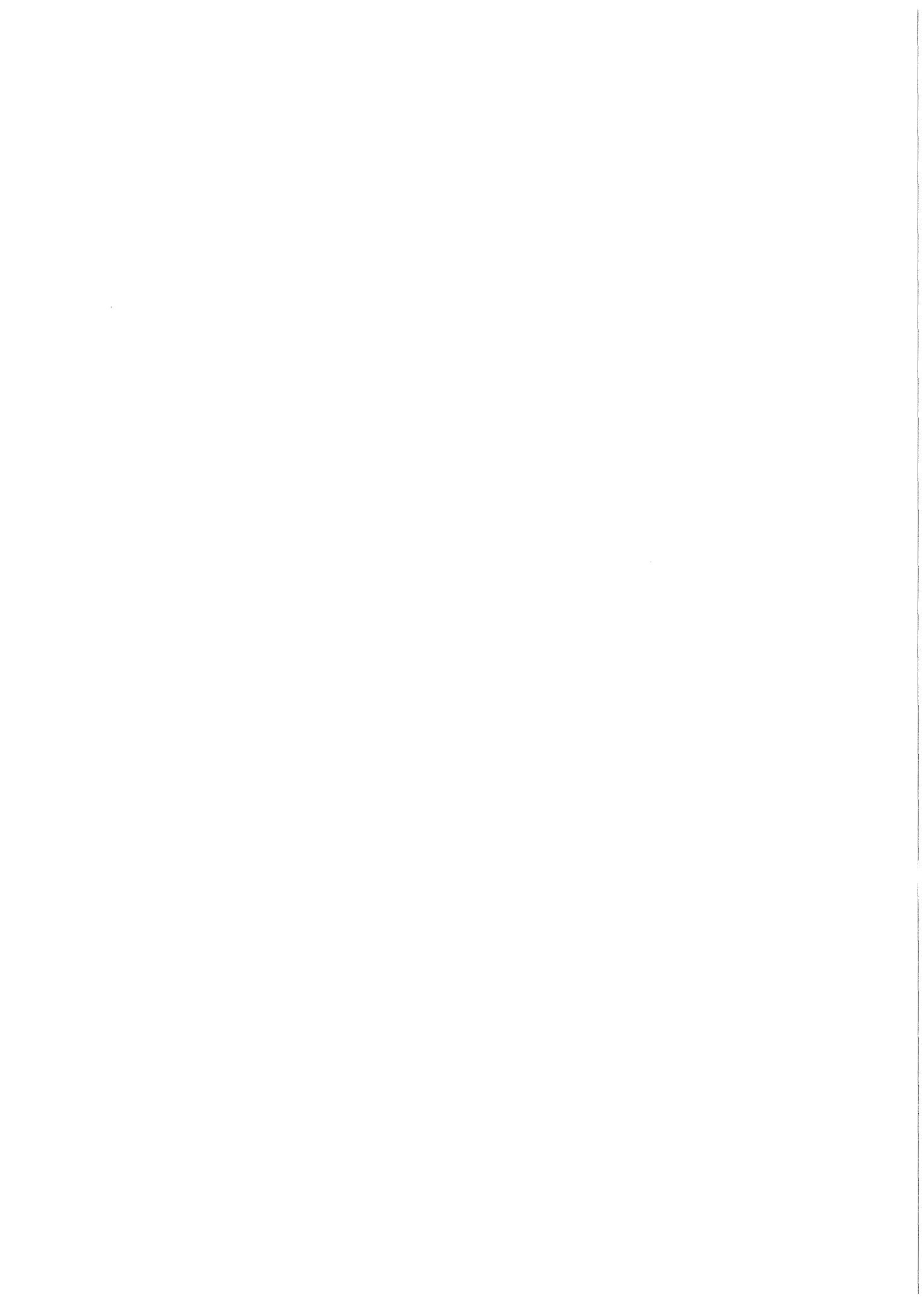


KfK 3731
April 1984

**Mechanik und Mechanismen des
Biegekriechens von
reaktionsgebundenem
Siliziumkarbid**

H. Cohrt
Institut für Material- und Festkörperforschung

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Material- und Festkörperforschung

KfK 3731

MECHANIK UND MECHANISMEN DES BIEGEKRIECHENS
VON REAKTIONS- GEBUNDENEM SILIZIUMKARBID^{*)}

Henri Cohrt

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

Abstract

Cohrt, Henri:

MECHANIK UND MECHANISMEN DES BIEGEKRIECHENS VON REAKTIONSGEBUNDENEM SILIZIUMKARBID

Reaktionsgebundenes siliziuminfiltriertes Siliziumkarbid (SiSiC) wird auf das Kriechverhalten und auf den Einfluß des Kriechens auf die Festigkeit untersucht. Für die Kriechkurve kann eine analytische Funktion angegeben werden. Das Kriechen von SiSiC ist überwiegend transienter Natur und gekennzeichnet durch das sogenannte "strain hardening".

Das Materialverhalten kann durch einen modifizierten Norton'schen Kriechansatz beschrieben werden, in dem die Kriechgeschwindigkeit von der Dehnung selbst exponentiell abhängt. Mechanistisch kann das Materialverhalten auf die Zunahme der Zahl und Verbreiterung von SiSi-SiC-Kontakten durch lokale plastische Verformung in den SiC-Körnern zurückgeführt werden. Als Verformungsmechanismus kommen entweder spannungsinduzierte Diffusionsprozesse oder Versetzungsbewegung in Betracht. Diese Prozesse führen zu einem Abbau von Spannungskonzentrationen im Biegebalken.

Stationäre Kriechgeschwindigkeiten treten nur bei extremen Belastungen auf und können auf die Bildung und das Wachsen von Poren zurückgeführt werden. Sie zeigen damit eine Materialschädigung an.

Nach der Kriechverformung bei nicht zu hoher Belastung zeigen SiSiC-Biegeproben eine deutlich höhere Festigkeit, als im Anlieferungszustand. Die Festigkeitssteigerung wird bei hohen Temperaturen genauso gemessen, wie nach Abkühlung der Proben auf Raumtemperatur. Durch die Berechnung der Zeitabhängigkeit der Spannungsverteilung im Biegebalken unter Kriechbelastung kann die Verfestigung auf Spannungsumverteilungsprozesse und damit auf die Erzeugung von Eigenspannungen während des Kriechens zurückgeführt werden.

Kennzeichnend für SiSiC ist seine außerordentliche Resistenz gegen Oxidationsangriff. Glühung an Luft unter extremen Bedingungen bleiben ohne wesentlichen Einfluß auf das Kriechen und die Festigkeit.

Die Arbeit hat gezeigt, daß reaktionsgebundenes siliziuminfiltriertes Siliziumkarbid sehr gute Voraussetzungen hat, um als Konstruktionswerkstoff für den Einsatz bei hohen Temperaturen erfolgreich eingesetzt zu werden.

Abstract

Cohrt, Henri:

MECHANICS AND MECHANISM OF BENDING CREEP OF REACTION-BONDED SILICON CARBIDE

Reaction-bonded siliconized silicon carbide (SiSiC) was tested with respect to its creep behaviour and to the effect of creep on strength. The creep curve can be described by an analytical function. Creep of SiSiC is mainly of transient nature and is characterized by "strain hardening".

The material behaviour can be described by a modified Norton creep law in which the strain rate depends on the strain itself exponentially. In terms of microstructure the material behaviour can be explained by an increase of the number and the widening of SiC-SiC-contacts by local plastic deformation in the SiC-grains. Deformation mechanism may be stress induced diffusion processes or movement of dislocation. These processes lead to a reduction of stress concentrations in the bending beam.

Stationary creep rates appear only under extreme test conditions and are due to cavitation and growth of pores. They indicate damaging of the material therefore.

After creep under limited test conditions SiSiC-bending specimens show a significant higher strength than in the as-received state. This strengthening is measured at high temperatures as well as after cooling down the specimen to room temperature. By calculation of the time dependence of the stress distribution in the bending beam it can be shown that strengthening during creep is due to stress redistribution and therefore due to the initiation of residual stresses in the bending beam.

A characteristic of SiSiC is its excellent oxidation resistance. Heat treatments in air under extreme conditions have only a little influence on creep and on strength.

In this work it is shown that reaction bonded siliconized silicon carbide has very good conditions for the successful use as structure material for high temperature application.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Herstellung, Aufbau und Mikrostruktur von SiSiC	7
2.1. Der Herstellungsprozeß von SiSiC	8
2.2. Die kristallographische Struktur des Siliziums	12
2.3. Die kristallographische Struktur des Siliziumkarbids	13
2.4. Die Mikrostruktur des SiSiC	17
3. Verformungsverhalten der Komponenten des SiSiC	18
3.1. Die Verformbarkeit des Siliziums	19
3.2. Die Verformbarkeit des Siliziumkarbids	21
4. Chemische und mikrostrukturelle Charakterisierung und Vergleich der untersuchten Materialien	22
4.1. Chemische Zusammensetzung der Proben	22
4.2. Gefügeaufbau	23
4.3. Gefügefehler	26
5. Oxidationsverhalten von SiSiC	29
5.1. Passive und aktive Oxidation von SiSiC	30
5.2. Innere Oxidation	35
5.2.1. Die Sauerstoffaufnahme des elementaren Siliziums	35
5.2.2. Die Sauerstoffaufnahme des Siliziumkarbids	36
5.2.3. Oxidation in der Grenzfläche Si-SiC	37
6. Kriechverhalten von SiSiC	37
6.1. Versuchsaufbau, -durchführung und -auswertung	37
6.2. Analytische Beschreibung der Kriechkurve	41
6.3. Die Reproduzierbarkeit der Kriechversuche	47
6.4. Die Spannungsabhängigkeit der Kriechkurve	49
6.5. Der Einfluß der Oxidation auf das Kriechverhalten	54

6.6. Der Einfluß der Kriechverformung auf das Gefüge	55
6.7. Der Einfluß der Kriechverformung auf die Festigkeit	58
6.8. Das Relaxationsverhalten von SiSiC	61
7. Berechnung der Zeitabhängigkeit der Spannungsverteilung in der Biegeprobe	64
7.1. Grundlagen und allgemeine Lösung	64
7.2. Numerische Lösungen und Vergleich mit den experimentellen Daten	67
7.2.1. Spannungsverteilung bei dehnungsunabhängigem Materialverhalten	67
7.2.2. Spannungsverteilung bei dehnungsabhängigem Materialverhalten	73
8. Diskussion der Ergebnisse	75
8.1. Einfluß der Oxidation auf das Materialverhalten	75
8.2. Das Kriechverhalten	76
8.2.1. Das Übergangskriechen	76
8.2.1.1. Mathematische Zusammenhänge	76
8.2.1.2. Mikrostrukturelle Interpretation des Übergangskriechens	79
8.2.1.3. Einflußfaktoren auf die Parameter des Übergangskriechens und auf die An- fangsdehnung	83
8.2.2. Das stationäre Kriechen und der Kriechbruch	84
8.3. Die Spannungsverteilung im Biegebalken und die Festig- keit nach der Kriechverformung	86
8.4. Die Relaxationsfunktion	90
9. Zusammenfassung und Bewertung	91
Literatur	94
Anhang 1: Formeln für die statistische Analyse der Kriechergebnisse	107

Anhang 2:	Einzelwerte der Parameter der Kriechkurven	111
Anhang 3:	Einzelwerte der Festigkeitsmessungen	114
Anhang 4:	Berechnung der Zeitabhängigkeit der Spannungsverteilung im Biegestab	120

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Im Bemühen um die Verbesserung des Wirkungsgrades herkömmlicher Energieumwandlungsanlagen und thermischen Antriebsaggregaten ist heute ein Stand erreicht worden, wo die Belastbarkeit herkömmlicher metallischer Werkstoffe nicht mehr wesentlich gesteigert werden kann. Die Erhöhung des thermischen Wirkungsgrades bekannter Anlagen und die Entwicklung neuer Konzepte der Energieumwandlung aus fossilen Brennstoffen, der Sonnen- und der Kernenergie macht es darüber hinaus erforderlich, nach völlig neuen Werkstoffen zu suchen. Keramische Werkstoffe haben aufgrund einer Reihe von günstigen Eigenschaften sehr gute Aussichten, Hochtemperaturlegierungen für bestimmte Anwendungsfälle als Konstruktionswerkstoff zu ersetzen.

Denkbare Anwendungsgebiete sind:

- Materialien für Bauteile im Einsatz unter extremen mechanischen und thermischen Belastungen in der Antriebstechnik (Rotoren, Statoren, Brennkammern, Kolben, Laufbuchsen, Dichtelemente u.a.m)
- korrosionsbeständige Materialien für Wärmetauscher und Verdampfer
- korrosionsbeständige Materialien für die Kohlevergasung
- Isolierwerkstoffe
- gegen Strahlenschäden unempfindliche Materialien in der Fusionstechnik
- Materialien für den Einsatz in MHD-Generatoren.

Neben dem Bedarf an neuen Hochtemperaturwerkstoffen in der Energie- und Antriebstechnik besteht aber auch ein großer Bedarf an neuen verschleiß- und korrosionsfesten Werkstoffen für verschiedene Anwendungen. Hier ist zu denken an keramische

Wälz- und Gleitlager, Dichtelemente, Rohre, Auskleidungen und Panzerungen in der chemischen und verfahrenstechnischen Industrie, um die Standzeit von Bauteilen im Einsatz in der Umgebung von aggressiven und abrasiven Medien zu erhöhen.

In der Formgebungstechnik ist der Einsatz als Ziehkonen- und Schneidplattenwerkstoffe interessant. Als weitere neue Einsatzgebiete sind die elektrochemische Energietechnik (Keramik für neue Batteriesysteme), Verfahrenstechnik (z.B. Membranen für chemische und physikalische Trennverfahren), Elektronik und Meßtechnik (z.B. Trägermaterialien für integrierte Schaltkreise, elektrische Isolierschichten, Sensoren) und in der Medizin (Bio-keramik) denkbar. Zusammenfassend sind die Möglichkeiten der Anwendung moderner Keramiken in [1,2] dargestellt.

Neben diesen technologischen Aspekten gibt es jedoch auch zwingende wirtschaftliche und strategische Gründe für die Suche nach geeigneten Substitutionswerkstoffen für Hochtemperaturlegierungen und verschleißfeste Werkstoffe auf metallischer Basis. Die für diese Legierungen notwendigen Metalle wie Nickel, Cobalt, Chrom und Niob sind zum einen sehr teuer, zum anderen sind ihre Vorkommen nicht sehr häufig. Dieser Nachteil wird noch verstärkt durch die Tatsache, daß die Lagerstätten zum Teil in politisch instabilen Regionen der Erde liegen.

Die Bereitstellung der Rohstoffe für die meisten keramischen Werkstoffe stellt dagegen kein Problem dar. Sie sind überall auf der Erde in ausreichendem Maße verfügbar.

Zur Entwicklung neuer keramischer Konstruktionswerkstoffe für extreme Anwendungsbedingungen wurden in den letzten Jahren weltweit intensive Forschungs- und Entwicklungsprogramme in Angriff genommen. In der Bundesrepublik Deutschland läuft seit 1974 ein vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) gefördertes Programm zur Entwicklung von "Keramischen Komponenten

für Fahrzeug-Gasturbinen". Die Ergebnisse aus den ersten beiden Teilabschnitten des Förderprogramms sind in [3,4] zusammen getragen. Im Rahmen des ebenfalls vom BMFT geförderten Programms zur Entwicklung eines Sonnenturm-Kraftwerkes (GAST) werden Wärmetauscher-Komponenten aus keramischen Werkstoffen (SiSiC) entwickelt [5,6]. Schon einige Jahre vor der Konzipierung des deutschen Förderprogramms "Keramische Bauteile für Fahrzeug-Gasturbinen" wurden in den USA umfangreiche, vom Staat geförderte Forschungsprogramme aufgelegt. Mit großem Kapitaleinsatz werden auch in Japan und Schweden Forschungsprogramme mit dem Ziel der Entwicklung keramischer Werkstoffe für den Hochtemperatureinsatz gefördert. Neuere Übersichtsartikel über die Aktivitäten in den genannten Ländern sind in [7,8] enthalten.

An einen guten Konstruktionswerkstoff für den Hochtemperatureinsatz sind eine Reihe von Anforderungen zu stellen, die er im allgemeinen gleichzeitig erfüllen muß. So muß eine hinreichende Festigkeit bis hin zu sehr hohen Temperaturen erhalten bleiben. Der Einsatz unter mechanischen und thermischen Wechselbelastungen erfordert eine gute mechanische Wechselfestigkeit und Thermoschockbeständigkeit. Der Einsatz in korrodierenden Atmosphären darf nicht zur Zerstörung des Werkstoffs führen. Das Bauteil muß über eine ausreichende Zeit hinweg formstabil bleiben. Hierfür ist eine gute Kriechfestigkeit erforderlich. Schließlich müssen komplizierte Formen hergestellt werden können. Aus ökonomischer Sicht spielt der Preis und die Verfügbarkeit der Rohstoffe eine entscheidende Rolle.

Von der unübersehbar großen Zahl der verschiedenen keramischen Werkstoffe haben die Siliziumkarbid- und Siliziumnitridwerkstoffe das größte Potential für den Einsatz als Hochtemperaturwerkstoff. Eine spezielle Variante der Siliziumkarbidwerkstoffe ist das reaktionsgebundene siliziuminfiltrierte Siliziumkarbid, im folgenden als SiSiC bezeichnet. Die Entwicklung dieses Werkstoffs hat heute einen Stand erreicht, der seine Verwendung als Konstruktionswerkstoff für den Einsatz bei hohen Temperaturen (1300-1350°C) als aussichtsreich erscheinen läßt. Mögliche Anwendungsgebiete (z.B. Brennkammern und Statoren für Fahrzeug-Gasturbinen, Wärmetauscherrohre, Verdampfer, Raketendüsen, Materialien für die Fusionstechnologie, verschleißfeste Werkstoffe für verschiedene Einsatzgebiete) sind in der Literatur beschrieben [9-21].

SiSiC ist ein zweiphasiger Werkstoff mit bis zu 95% SiC und zwischen 40 und 5% freiem Silizium. Seine Dichte beträgt zwischen 3,17 g/cm³ und 2,86 g/cm³ je nach Gehalt an freiem Silizium. Die heute erreichbaren Festigkeiten liegen zwischen 300 und 500 MN/m² im 4-Punktbiegeversuch. Vereinzelt sind schon wesentlich höhere Werte genannt worden [22]. Zusammen mit der guten Wärmeleitfähigkeit und der geringen thermischen Ausdehnung [23] ergeben sich für das Thermoschockverhalten sehr günstige Werte ($R_2 = \frac{\sigma \cdot R}{E \cdot \alpha} = 180 - 400 \text{ W/cm}$, im Vergleich: RBSN, $R_2 = 70-90 \text{ W/cm}$ [24]). Aus der inhärent guten Oxidationsbeständigkeit des freien Siliziums und des SiC resultiert auch für den Verbundwerkstoff SiSiC eine gute Oxidationsbeständigkeit.

Bei einer Durchsicht der Literatur hinsichtlich des Kriechverhaltens von SiSiC fällt ein Mangel an systematischen Arbeiten auf. Zudem kommen die Autoren zum Teil zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen. Eine zusammenfassende Darstellung bisher erschienener Arbeiten ist in Tab. 1 gegeben.

Autor	Jahr	Hersteller	Versuchsparameter		Atmosphäre	Ergebnis	Referenz
			Temperatur [°C]	Spannung [MN/m ²]			
P. Marshall	1967	Carborundum und BNFL	1000-1360	290	CO ₂	Primäres Kriechen ent- sprechend $\epsilon \sim t^{1/3}$. Korngrenzgleiten, von Si beeinflusst.	25
Rumsey und Roberts	1967	-	1200	140-170	Luft	Stationäres Kriechen Kriechmechanismus von Si beeinflusst.	26
P. Marshall und R.B. Jones	1969	BNFL	1000-1200	207-414	Luft	Primäres Kriechen ent- sprechend $\epsilon \sim t^k$, k = 0,2-0,5.	27
Adams	1972	-	-	-	-	Zugkriechversuche mit n = 1.	28
N.J.Osborne	1975	BNFL	1227-1370	77	Luft	Keine Angaben über Kriechmechanismus.	29
M. Seltzer	1976	Norton Co	1400	110-138	Luft	Keine Angaben über Kriechmechanismen. Kriechbruch bei 2% Dehnung.	30
V. Krishna- machari und M.R. Notis	1977	Carborundum	1300-1400	34-86	Luft	Sehr hohe Kriechge- schwindigkeiten, $\dot{\epsilon} > 10^{-3}$ 1/h. Korngrenzendiffusion des Si ist geschwin- digkeitsbestimmend.	31
D.C. Larsen et al.	1978	Norton Co	1200	240-275	Luft	Stationäres Kriechen. Keine Angaben über Kriechmechanismus.	32
G. Wirth et al.	1978	Annawerk	1200	1200	Luft	Keine Angaben über Kriechmechanismus.	33
K. Schnürer et al.	1979 1980	Annawerk und BNFL	810-1200	100-190	Luft und Vakuum	Si-Diffusion an SiC- Korngrenzen und Ver- setzungsmechanismus im SiC.	34 35
Gugel et al.	1981	Annawerk	1200-1350	130-190	Luft	Keine abschließende Bewertung.	17
C.H. Carter et al.	1983	Norton Co	1575-1650	110-220	Ar	Stationäres Kriechen. Spannungsexponent n=5,7. Aktivierungsenergie Q = 710 KJ/mol. Ver- setzungsklettern in SiC.	36

Tab. 1: Bisher erschienene Arbeiten zum Kriechverhalten von
SiSiC

In dieser Arbeit soll daher das Kriechverhalten von SiSiC eingehend untersucht werden. Neben den SiSiC-spezifischen Kriechmechanismen sollen die besonderen Probleme des Biegeversuchs und der daraus resultierenden inhomogenen Spannungsverteilung diskutiert werden. Die Auswirkung der Kriechverformung auf die Festigkeit und der Einfluß von Oxidationsbehandlungen auf das Kriechverhalten werden ebenfalls untersucht.

In der hier vorliegenden Arbeit sollen anhand einer Literaturübersicht grundsätzliche Aspekte der Herstellung, des Aufbaus und der Mikrostruktur des SiSiC, sowie des Verformungsverhaltens seiner Komponenten, Silizium und Siliziumkarbid, dargelegt werden. Diese Kenntnisse sind zum Verständnis des Kriechverhaltens unabdingbar notwendig. Die Darlegung der eigenen Arbeiten beginnt mit einer eingehenden Charakterisierung der untersuchten Materialien. Dem experimentellen Teil zum Kriechverhalten wird ein Kapitel zum Oxidationsverhalten, gestützt auf eigene Arbeiten und auf Literaturangaben, vorangestellt. In einem theoretischen Teil wird die Spannungsverteilung in der Biegeprobe berechnet und ein Vergleich der Lösungen mit experimentellen Ergebnissen gezogen.

Die anschließende Diskussion der Ergebnisse soll das Kriechverhalten von SiSiC darlegen, wobei die im Werkstoff ablaufenden Mikromechanismen und die Mechanik des Biegeversuchs gewürdigt werden. Die abschließende Bewertung der Ergebnisse soll ihre technologische Relevanz aufzeigen und damit zu einer Einschätzung der Verwendbarkeit von SiSiC als Konstruktionswerkstoff für den Hochtemperatureinsatz beitragen.

2. Herstellung, Aufbau und Mikrostruktur von SiSiC

Siliziumkarbid ist ein Mineral, das zum technischen Gebrauch ausschließlich synthetisiert wird. Als natürliches Mineral kommt es in der hexagonalen α -Modifikation in Meteoriten und in vulkanischen Gesteinen in Böhmen und in Sibirien vor. Die kubische β -Modifikation wird am Green River (Wyoming) gefunden [37,38]. Diese Vorkommen sind jedoch ohne technische Bedeutung. Die Synthese des SiC gelang Ende des 19. Jahrhunderts und wurde von E.G. Acheson, dem Begründer der "Carborundum Company", im Jahre 1891 erstmals großtechnisch betrieben [39]. Der größte Teil des heute produzierten SiC wird für Schleifmittel und in der Feuerfestindustrie verwendet. Zu diesem Zweck werden Formkörper aus SiC-Pulver hergestellt, wobei die Bindung zwischen den SiC-Teilchen meistens durch eine zweite Phase (z.B. Ton, Oxide, Silikate, Gläser, Si_3N_4 , Si_2ON_2 , Graphit) herbeigeführt wird [40].

Sehr dichte SiC-Körper hoher Festigkeit mit nur geringen Mengen an Zusätzen können durch Drucksintern (Heißpressen, Heißisostatpressen) [41-45] oder durch druckloses Sintern [46-55] hergestellt werden. Diese Materialien enthalten Heißpreß- und Sinterzusätze von weniger als 1%.

Beim reaktionsgebundenen siliziuminfiltrierten Siliziumkarbid handelt es sich um einen zweiphasigen Werkstoff, der in gewisser Weise eine Weiterentwicklung des rekristallisierten SiC darstellt.

Der Beginn der Entwicklung des rekristallisierten Siliziumkarbids läßt sich auf das Jahr 1904 datieren, als von der Prometheus GMBH [56] die Herstellung eines Werkstoffs aus selbstgebundenem Siliziumkarbid vorgeschlagen wurde. Dabei wurde dem SiC-Pulver freier Kohlenstoff zugegeben und zu Formkörper verpreßt. Durch die Reaktion mit Silizium, das von außen zugeführt wurde, entstand ein fester Formkörper. In einer zweiten

Variante können solche Formkörper durch Glühen von α -SiC-Grünlingen oberhalb 2000°C ohne jegliche Zusätze hergestellt werden [57]. Diese, als rekristallisiertes SiC bekannt gewordene Werkstoffe sind porös und enthalten kein freies Silizium. Das Festigkeitsniveau ist relativ gering. Eingesetzt werden solche Materialien für Heizleiter (Temperaturbereich bis 1650°C) und als Brennhilfsmittel in der keramischen Industrie [58].

Um 1956 setzte dann die Entwicklung des reaktionsgebundenen siliziuminfiltrierten Siliziumkarbids ein.

2.1. Der Herstellungsprozeß von SiSiC

Der Herstellungsprozeß wurde in der Literatur schon häufig beschrieben [59-73]. Die Herstellung von SiSiC-Formkörpern erfolgt, indem ein Grünling aus SiC-Pulver geformt wird, der einen gewissen Anteil an elementarem Kohlenstoff enthält. Die Formgebung kann nach allen in der keramischen Industrie üblichen Formgebungsverfahren vorgenommen werden. Während der anschließenden Reaktions-silizierung wird der Kohlenstoff mit Silizium zu SiC umgesetzt. Das so gebildete sekundäre SiC stellt den Verbund zwischen den einzelnen primären SiC Körnern her. Die noch verbleibende Porosität wird mit Silizium aufgefüllt. Man kann auf diese Weise Formkörper mit sehr komplizierter Geometrie ohne jegliche Porosität herstellen. Da die Reaktionssilizierung nahezu ohne Schwindung abläuft, können enge Fertigungstoleranzen eingehalten werden. Es ist damit nur noch eine geringe Nachbearbeitung erforderlich. Der SiC-Gehalt kann in einem weiten Bereich (zwischen 60% und 95%) variiert werden. Der Gehalt an Verunreinigungselementen ist sehr gering (< 0,5%).

Der Ablauf des Herstellungsprozesses ist in Abb. 1 schematisch dargestellt

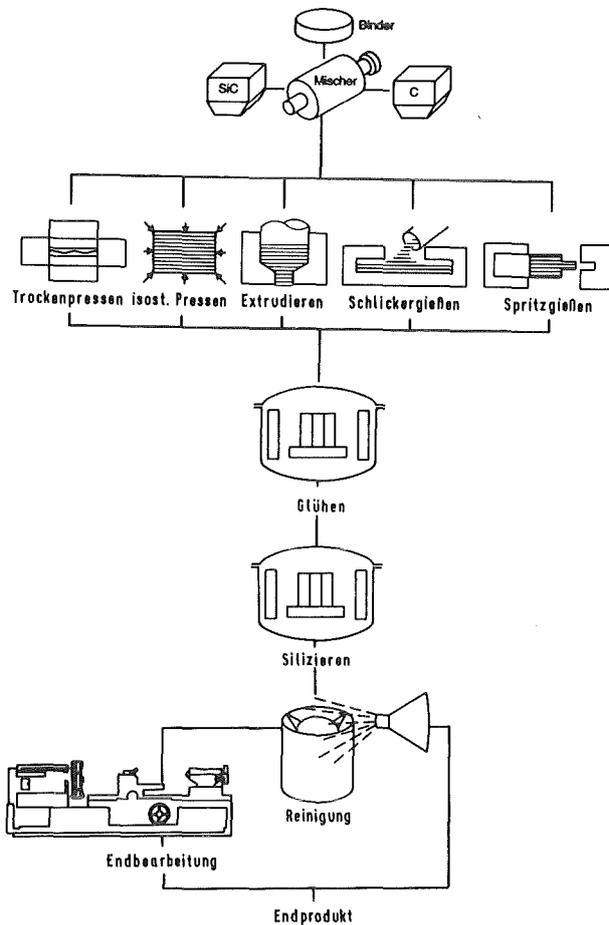


Abb. 1: Verfahrensschema zur Herstellung von SiSiC-Formteilen

Aus infiltrationstechnischen, aber auch aus thermodynamischen Gründen können bei der Herstellung von SiSiC-Teilen verschiedene Schwierigkeiten auftreten, die durch einen geeigneten Masseaufbau und eine sorgfältige Prozeßführung bewältigt werden müssen.

Beim Infiltrieren des Grünlings reagiert das Silizium mit dem Kohlenstoff und bildet das sekundäre SiC. Eine gewisse Porosität des SiC-Gerüsts muß also bis zur vollständigen Durchdringung des Körpers erhalten bleiben und nach dem Ablauf der Kohlenstoffumwandlung mit freiem Silizium aufgefüllt werden, damit ein porenfreier Körper entsteht.

Der Reaktionssinterprozeß läuft stark exotherm ab, so daß aufgrund der auftretenden Thermospannungen makroskopische Fehler auftreten können. Auf der anderen Seite begünstigen aber Temperaturgradienten, die aus der exothermen Reaktion resultieren, den Ablauf des Reaktionssinterprozesses in Form von Lösungs- und Wiederausscheidungs Vorgängen.

Die Reaktion des im Grünling enthaltenen festen Kohlenstoffs mit Silizium ist mit einer Volumenzunahme von ca. 100% verbunden. Sie muß durch die Porosität des Grünlings kompensiert werden. Bei nicht geeignetem Masseaufbau und ungünstigen Brennbedingungen kann sie zu einer Volumenzunahme zwischen den Primärkörnern bei gleichzeitiger Rißbildung führen.

Schließlich ist noch zu beachten, daß sich Silizium beim Erstarren anormal verhält, d.h. es erstarrt unter einer Volumenzunahme von ca. 10% [74]. Dies kann besonders bei dickwandigen Werkstücken zu Spannungen führen, die die Festigkeit des Werkstoffs überschreiten können.

Aus Gründen der Festigkeit sollte die Verwendung von feinen SiC-Pulvern angestrebt werden. Bei diesen Pulvern treten jedoch häufig Schwierigkeiten bei der Verdichtung auf, was zu hohen Gehalten an freiem Silizium im Formkörper führt. Weiter muß die Neigung zur Agglomeratbildung in Betracht gezogen werden. Die schlechte Homogenisierbarkeit der Masse ist z.B. ein wesentlicher Grund dafür, daß mit ultrafeinen β -SiC-Pulvern noch keine befriedigende mechanische Eigenschaften erzielt wurden [75].

Eine bessere Verdichtbarkeit erzielt man bei Pulvern mit einer bimodalen Teilchengrößenverteilung. Neben der besseren Verdichtbarkeit gegenüber den Feinstpulvern haben bimodal verteilte Pulver auch Vorteile bei der Herstellung von Gießschlicker. Es hat sich gezeigt, daß größere Teilchen im Schlicker besser in der Schwebe gehalten werden können, wenn in der Suspension

auch sehr kleine Teilchen enthalten sind. Mit einer geeigneten Pulverzusammensetzung erreicht man im Schlicker eine Feststoffkonzentration von 80 bis 85%. Der Schlicker wird in der Regel mit Wasser aufbereitet. Als Dispergierungsmittel werden Natriumdioctylsulphosuccinat ($C_{20}H_{37}NaO_7S$) oder Wasserglas verwendet [12].

Wird der Grünling durch Strangpressen oder Spritzgießen hergestellt, so wird ein Bindemittel benötigt. Hierzu dienen in der Regel Thermoplaste, die oberhalb $100^{\circ}C$ erweichen. Nach dem Aushärten des Binders kann eventuell noch eine mechanische Nachbearbeitung des Grünlings erfolgen.

Außer als Plastifizierer dient der Kunststoff häufig auch als Träger des Kohlenstoffs, der nach dem Formgebungsprozeß durch eine Glühung bei etwa $1200^{\circ}C$ in einem Stickstoffstrom durch Pyrolyse freigesetzt wird. Die Carbonisierungsglühung kann je nach Bauteilgröße bis 3 Tagen dauern [73]. Der Kohlenstoff liegt dann stark vernetzt im Formkörper vor und stellt eine relativ feste Verbindung zwischen den SiC-Teilchen her, so daß die Formkörper gut handhabbar sind.

Demeigentlichen Silizierungsprozeß werden noch Glühbehandlungen in verschiedenen Atmosphären vorgeschaltet, mit dem Ziel einer Reinigung des Grünlings von Fremdelementen und einer Verbesserung der Porenstruktur. Eine kurzzeitige Glühung (bis 5 Min) bei $370^{\circ}C$ bis $455^{\circ}C$ in einer sauerstoffhaltigen Stickstoffatmosphäre führt zur Entfernung von überschüssigem Kohlenstoff an der Oberfläche des Formkörpers und zu einer offenen Porenstruktur. Durch eine Glühung bei $1540^{\circ}C$ in einer sauerstofffreien Stickstoffatmosphäre mit 0-10% Wasserstoff wird dem Formkörper überschüssiger Kohlenstoff aus dem Inneren entzogen. Dadurch wird ausreichend freies Volumen für die nachfolgende Umwandlung des restlichen Kohlenstoffs in Siliziumkarbid geschaffen. Der Stickstoff bewirkt dabei eine Umwandlung von SiO_2 in Si_3N_4 . Es folgt eine Glühung in Vakuum, wobei das Siliziumnitrid wieder zersetzt wird [71].

Der so gereinigte und hochporöse Formkörper wird anschließend im Vakuum oder in stickstoffhaltiger Atmosphäre siliziert. Das Silizium kann dabei über die Dampfphase bei Temperaturen bis 2000°C zugeführt werden, wie beim KT-SiC der Carborundum Co [62] oder als Schmelze. Die Formteile werden dabei teilweise in das Si-Bad eingetaucht. Das flüssige Silizium dringt aufgrund der Kapillarwirkung (Benetzungswinkel zwischen Si und SiC am Si-Schmelzpunkt: $\theta = 40^{\circ}$ [76]) in den Formkörper ein und reagiert mit dem Kohlenstoff zu sekundärem SiC. Die Silizierung erfolgt dann bei Temperaturen zwischen 1425°C und 1750°C [73]. Das sekundäre SiC verbindet die primären SiC-Teilchen miteinander, so daß ein zusammenhängendes, festes SiC-Gerüst entsteht. Die noch verbleibende Porosität wird mit elementarem Silizium aufgefüllt.

Eine Reinigung von äußerlich anhaftendem Silizium und eventuell eine mechanische Nachbearbeitung mit Diamantwerkzeug schließen den Herstellungsprozeß ab.

2.2. Die kristallographische Struktur des Siliziums

Elementares Silizium hat nur eine Modifikation von technischer Bedeutung. Die kubische Diamantstruktur ist stabil bis zum Schmelzpunkt. Die Elementarzelle ist flächenzentriert mit 4 besetzten Tetraederlücken. Sie enthält somit 8 Atome. Die Grundelemente sind Tetraeder mit 4 Atomen auf den Tetraederecken und einem Zentralatom. Daraus ergibt sich die Koordinationszahl 4 [74]. In Abb. 2 ist die Elementarzelle wiedergegeben. Es sind noch einige Atome außerhalb der Elementarzelle ergänzt, damit der sogenannte "hexagonale Kanal" in der $[110]$ -Richtung gut erkennbar wird [77].

Eine zweite, hexagonale, sehr instabile Modifikation ist oberhalb etwa 700°C bekannt. Diese muß mit Fluoriden (im wesentlichen CaF_2) stabilisiert werden [74] und ist ohne technische Bedeutung.

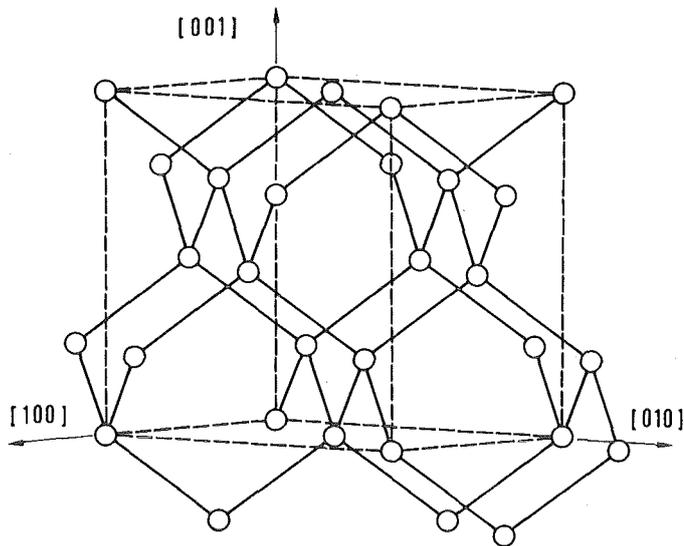


Abb. 2: Elementarzelle des Siliziums mit "hexagonalem" Kanal in [110]-Richtung (aus [77]).

2.3. Die kristallographische Struktur des Siliziumkarbids

SiC ist, ähnlich wie Diamant, Silizium und andere überwiegend kovalent gebundene Materialien aus tetraedrischen Grundeinheiten aufgebaut, wobei jeweils ein C-Atom von 4 Si-Atomen umgeben ist und umgekehrt. Die Koordinationszahl beträgt somit 4. Jedes Eckatom eines Tetraeders ist gleichzeitig Zentralatom eines anderen Tetraeders. Die Bindung im SiC ist überwiegend kovalent mit einem ionischen Anteil von etwa 9-12% [78].

Beim SiC unterscheidet man zwei Modifikationen. Die kubische Tieftemperaturmodifikation β -SiC kann schon bei Temperaturen um 525°C durch Glühen eines Gemisches aus Zink, Aluminium

Silizium und Kohlenstoff entstehen [79]. Aus Kohlenstoff und Silizium entsteht β -SiC oberhalb 1425°C [79]. Wird SiC bei höheren Temperaturen ($> 2200^{\circ}\text{C}$) erzeugt, so findet man die α -Modifikation mit der hexagonalen bzw. rhomboedrischen Struktur [79].

β -SiC wandelt sich bei 2100°C in die α -Phase um. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist jedoch gering. Bei 2400°C läuft die Umwandlung rasch und vollständig ab [79,80]. Knippenberg [81] betrachtet die β - α -Umwandlung als nicht reversibel. Die β -Phase wäre somit bei allen Temperaturen metastabil. Jepps und Page [82] stellten dagegen in Refel-SiSiC eine vollständige Umwandlung der 6H-Polytype in die kubische Modifikation bei einem Stickstoffdruck von 30 bar und einer Temperatur von 2500°C fest. Die Glühdauer betrug 30 min.

Neben der Polymorphie zeigt SiC eine ausgeprägte Polytypie, wie sie bei keinem anderen Material gefunden wird. Die Anordnung der Si- und C-Atome im SiC kann man sich vorstellen als eine alternierende Anordnung von Si- und C-Atomebenen. In diesen Ebenen ist die Anordnung der Si- bzw. C-Atome hexagonal. Die Elementarzelle hat entweder kubische, hexagonale oder rhomboedrische Symmetrie.

Die einzelnen Polytypen unterscheiden sich in der Zahl der übereinander geschichteten Doppelebenen bis zur Erreichung der Deckungsgleichheit zweier Doppelebenen. Bei der kubischen Modifikation ist nur eine Stapelfolge (ABCA..., Abb. 3) bekannt [83]. Die hexagonalen Doppelebenen liegen in der Raumdiagonalen ((111)-Ebene).

Entsprechend der Nomenklatur nach Ramsdell [84] werden die Polytypen des SiC mit einer Zahl und einem Großbuchstaben bezeichnet. Die Zahl gibt die Anzahl der hexagonalen Doppelebenen einer Elementarzelle an, während der Großbuchstabe die Symmetrie der Elementarzelle bezeichnet (z.B. 3C, 2H, 4H, 15R usw.; C = kubisch, H = hexagonal, R = rhomboedrisch).

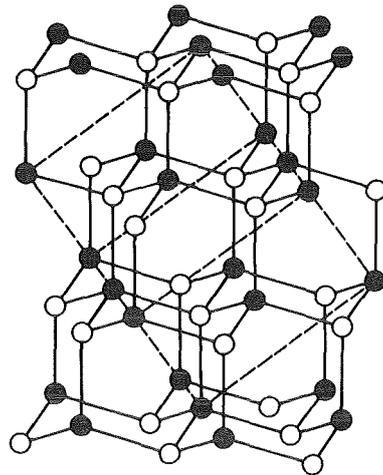


Abb. 3: Hexagonale Doppel­ebenen, Stapelfolge und Elementar­zelle des kubischen Siliziumkarbids (aus [83]).

Eine andere Betrachtung des Kristallaufbaus erklärt sehr einprägsam das Auftreten zahlreicher Polytypen. Die Anordnung zweier Tetraederebenen mit C-Atomen auf den Tetraederecken und Si-Atomen in den Tetraedermitten kann erfolgen, indem die Tetraeder parallel zueinander angeordnet, oder gegeneinander verdreht werden [85] (Abb. 4). In der Nomenklatur nach Wells [86] werden die Richtungen mit "a" bzw. "b" gekennzeichnet. Die Polytypen lassen sich dann durch die Angabe der Sequenzen der Tetraederanordnungen bezeichnen (Tab. 2).

Ramsdell (1947)		Wells (1950)
β	3C	a
	2H	ab
	4H	aabb
α	6H	aaabbb
	15R	(aaabb) ₃
	21R	(aaabbbb) ₃
	33R	(aaabbbaaabb) ₃

Tab. 2: Vergleich der Nomenklaturen für SiC nach Ramsdell [84] und Wells [86].

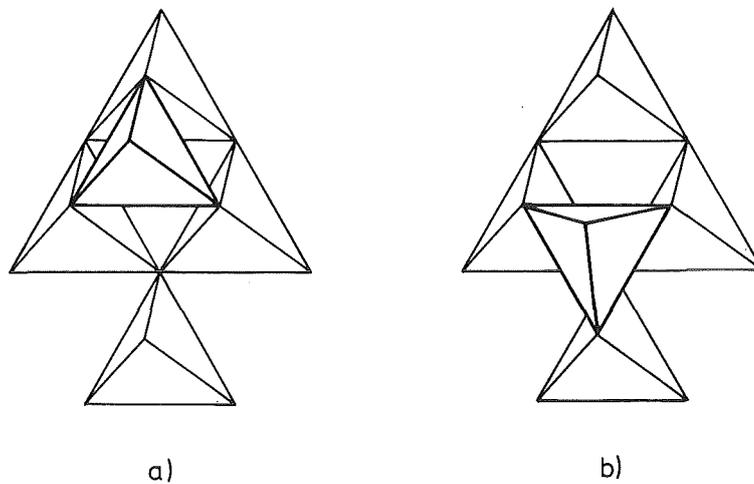


Abb. 4: Tetraederaufbau des SiC (aus [85])

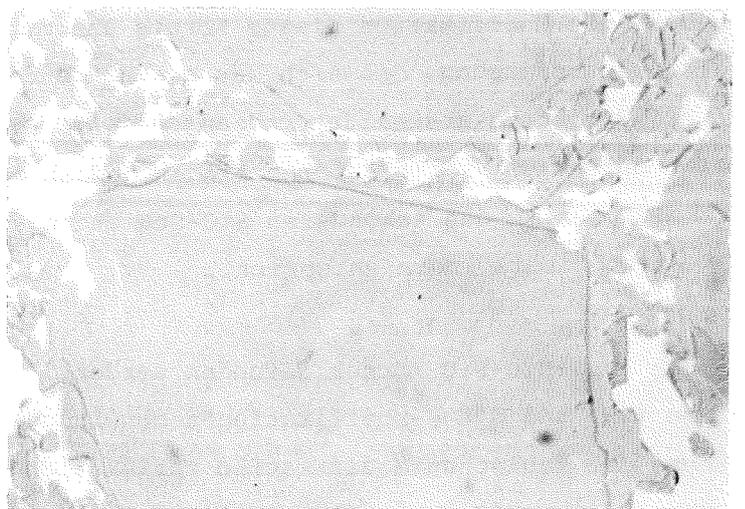
- a) parallele Anordnung der Tetraeder
- b) Tetraeder gegeneinander verdreht

Es ist nun sehr leicht einzusehen, daß sich durch die Anordnung der Tetraederebenen in verschiedenen Sequenzen eine sehr große Zahl von Polytypen konstruieren lassen.

Abschließend soll noch die Verwandtschaft der β -Modifikation zur Elementarzelle des Diamants bzw. des Siliziums herausgestellt werden, deren Elementarzellen analog aufgebaut sind. Tauscht man jeweils die Hälfte der C- bzw. Si-Atome gegen Si- bzw. C-Atome derart aus, daß ein Si-Atom von 4 C-Atomen umgeben ist und umgekehrt, so erhält man das kubische SiC-Gitter. Wegen der Analogie dieses Gitters zum Gitter der Zinkblende (Sphalerit, ZnS) spricht man auch vom Sphalerit Gitter.

2.4. Die Mikrostruktur des SiSiC

Das Gefügebild des SiSiC zeigt als helle Phase das elementare Silizium, während der graue Anteil das SiC darstellt (Abb. 5).



10 μm

Abb. 5: Gefüge von SiSiC, geätzt nach Murakami.

Durch Ätzen in einer siedenden Murakami-Lösung (100 ml H_2O , 10 g NaOH, 10 g Hexazyanoferrat) können Korngrenzen im SiC-Gerüst kontrastiert werden. Die Ätzung wird vorgenommen, nachdem die Lösung etwa 30 min gekocht wurde und ein Farbumschlag von gelb nach rotbraun erfolgte. Die Ätzdauer beträgt 5 bis 15 min. Damit ist es möglich, das sekundäre, bei der Herstellung entstandene SiC vom primären SiC zu unterscheiden. Das Erscheinungsbild der SiC-Phase ist dann ähnlich dem, das Sawyer et al. [87] im Rasterelektronenmikroskop mit Hilfe sekundärer Elektronen aufnehmen konnten. Bei den kommerziell erhältlichen SiSiC-Materialien besteht das primäre SiC überwiegend aus α -SiC, wobei die 6H-Polytype den größten Anteil stellt.

In den früheren Arbeiten über SiSiC [61,67,73] wurde davon ausgegangen, daß das sekundäre SiC aus der β -Phase besteht. Untersuchungen aus der jüngeren Zeit zeigen dagegen, daß die primären SiC-Körner von einer Schicht aus sekundärem SiC umgeben sind, die die gleiche Modifikation zeigt wie das primäre Korn. Sekundäre

SiC-Teilchen, die keinen Kontakt zu Primärteilchen haben, bestehen dagegen aus der β -Phase [87-89].

Über den Bildungsmechanismus des sekundären α -SiC besteht in der Literatur keine Einigkeit. Während Sawyer et al. zu der Auffassung kommen, daß das sekundäre SiC epitaktisch auf das primäre Korn aufwächst und so die Modifikation dieses Kornes annimmt, vertreten Ogbuji et al. die Auffassung, daß sich das sekundäre SiC als β -Phase auf Primärkörnern abscheidet und anschließend eine Phasentransformation durchmacht. Alle Autoren finden jedoch eine Verteilung der Polytypen in den sekundären SiC-Schichten, die der Verteilung in den Primärkörnern entspricht.

Manchmal können in SiSiC SiC-Körner gefunden werden, in denen die α -Modifikation (6H) und die β -Modifikation nebeneinander existieren. Die (111)-Ebene der kubischen Modifikation verläuft dann parallel zur (1000)-Ebene des α -SiC [90]. Eine ähnliche Erscheinung findet man auch in gesintertem und in heißgepreßtem SiC, wenn die β - α -Umwandlung nicht vollständig abgeschlossen ist [91].

Die Dichte von SiSiC hängt aufgrund der unterschiedlichen Dichte von Si und SiC von der Zusammensetzung des Materials ab. Aus der Bilanz der Massenanteile erhält man die Dichte ρ_{SiSiC} als Funktion des Gehaltes V_{Si} an elementarem Silizium

$$\rho_{\text{SiSiC}} = \rho_{\text{SiC}} + V_{\text{Si}} (\rho_{\text{Si}} - \rho_{\text{SiC}}).$$

Die Dichte des elementaren Siliziums beträgt $\rho_{\text{Si}} = 2,33 \text{ g/cm}^2$. Die Röntgendichte des SiC wird mit $\rho_{\text{SiC}} = 3,208$ bis $3,219 \text{ g/cm}^2$ angegeben [74] und ist nur schwach von der Polytype abhängig.

3. Verformungsverhalten der Komponenten des SiSiC

Da im Verbundwerkstoff SiSiC beide Komponenten (Si und SiC) die Verformung des Materials beeinflussen, wird das Gesamtverformungsverhalten des Materials von der Verformbarkeit der einzelnen Komponenten bestimmt. Im folgenden soll daher das Verformungsverhalten von Silizium bzw. Siliziumkarbid dargestellt werden.

3.1. Die Verformbarkeit des Siliziums

Silizium ist als kovalent gebundenes Material bei Raumtemperatur sehr spröde und erlaubt hier keine makroskopische plastische Deformation. Bei Temperaturen oberhalb 500°C wird es jedoch plastisch verformbar. Siliziumeinkristalle ertragen oberhalb 1100°C eine plastische Verformung im Zugversuch von etwa 30%. Die Verformung bei diesen Temperaturen ist versetzungskontrolliert, wobei nur sehr geringe Schubspannungen ($\tau < 10 \text{ MN/m}^2$) erforderlich sind [92-99].

Der Übergang von sprödem zu duktilem Werkstoffverhalten ist stark von der Verformungsgeschwindigkeit und von der Temperatur abhängig. Bei einer vorgegebenen Verformungsgeschwindigkeit vollzieht sich der Übergang in einem sehr engen Temperaturbereich [100].

Hornstra [77] untersuchte die Möglichkeiten der Versetzungsbildung in der Diamantstruktur und fand nur Burgersvektoren vom Typ $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$. Der Vektor bezeichnet den kürzesten Abstand zwischen zwei hexagonalen Doppellebenen im Si-Einkristall. Andere Burgersvektoren sind für die plastische Verformung bedeutungslos. Bei experimentellen Untersuchungen wurden nur Gleitebenen vom Typ $\{111\}$ gefunden. Theoretisch sind noch Gleitebenen vom Typ $\{100\}$, $\{110\}$ und $\{311\}$ möglich. Sie spielen jedoch für die plastische Verformung des Siliziums keine Rolle.

Die Linienvektoren der Versetzungen sind vom Typ $\langle 110 \rangle$. Aus der Kombination der Burgersvektoren mit den Linienvektoren erhält man 3 verschiedene Versetzungstypen: die Stufenversetzung, die Schraubenversetzung und eine gemischte Versetzung mit einem Winkel zwischen Burgers- und Linienvektor von 60°. Letztere wird daher als 60°-Versetzung bezeichnet.

Beweglich sind jedoch nur Schrauben- und 60°-Versetzen. Häufig werden Versetzungsschleifen gefunden, in denen beide Typen existieren (Abb. 6, [96-98]). Die Versetzungsgeschwindigkeit v im Temperaturbereich $580^\circ\text{C} < T < 800^\circ\text{C}$ und im Schubspannungsbereich $1 \text{ MN/m}^2 < \tau < 30 \text{ MN/m}^2$ wurde von A. George et al. [97] mit Hilfe der Röntgentopographie gemessen. Sie folgt der Funktion

$$v(\tau, T) = C \tau^n \cdot \exp\left(-\frac{Q(\tau)}{kT}\right) \quad (1)$$

Hierin sind C und n Konstanten, τ = Schubspannung, $Q(\tau)$ = Aktivierungsenergie für die Versetzungsbewegung, k = Boltzmannkonstante und T = Temperatur.

Für die Schraubenversetzungen wurden Spannungsexponenten n von etwa 1,1 und Aktivierungsenergien von 212 kJ/mol gemessen. Die Werte waren im Bereich der Versuchsparameter konstant.

Für 60° -Versetzung ergeben sich leichte Abhängigkeiten der Aktivierungsenergien von der Schubspannung. Sie fallen von $Q = 242$ kJ/mol bei $\tau = 4$ MN/m² auf 193 kJ/mol bei $\tau = 30$ MN/m². Der Spannungsexponent variiert ebenfalls leicht mit der Temperatur und liegt zwischen 1,6 bei 580°C und 0,88 bei 800°C.

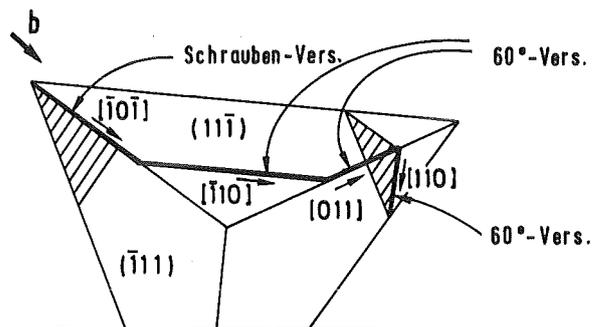


Abb. 6: Schematische Darstellung von Schrauben- und 60° -Versetzung in Si.(aus [99])

Kriechuntersuchungen an Si-Einkristallen wurden von Reppich et al. [94] durchgeführt. Diese Messungen zeigen sehr gute Übereinstimmung der Aktivierungsenergien und der Spannungsexponenten mit den von George bestimmten Werten. Die in [94,97] angegebenen Spannungsexponenten bedeuten, daß die Verformung des Siliziums versetzungsgesteuert abläuft. Diffusionsprozesse spielen bei der Kriechverformung von Si-Einkristallen offensichtlich keine Rolle.

3.2. Die Verformbarkeit des Siliziumkarbids

Siliziumkarbid mit einer Härte von 9 nach Mohs (Diamant 10) gehört zu den härtesten Materialien überhaupt. Die Vickers-Mikrohärte beträgt $HV = 3000$ bei Raumtemperatur und fällt bis etwa 700°C nur leicht ab. Oberhalb dieser Temperatur ist der Härteabfall größer [101].

Eine makroskopische plastische Verformung von SiC-Einkristallen durch Versetzungsbewegung ist im Biegeversuch erst oberhalb 2000°C möglich. Die Versetzungsbewegung erfolgt durch reine Gleitprozesse. Eine Spannungsrelaxation durch Kletterprozesse ist selbst bei diesen hohen Temperaturen nicht möglich. Kletterprozesse haben daher keinen merklichen Einfluß auf die plastische Verformung von SiC [102,103].

Die plastische Verformbarkeit durch Versetzungsbewegung bei niedrigeren Temperaturen im mikroskopischen Bereich ist in der Literatur beschrieben. Die Untersuchungen wurden alle an 6H-Einkristallen durchgeführt [104-108]. Die zur Überwindung des hohen Peierls-Potentials im SiC notwendigen Schubspannungen können ohne Bruch der Probe nur aufgebracht werden, wenn im Spannungstensor eine ausreichend hohe hydrostatische Druckkomponente vorhanden ist. Diese Randbedingung wird nur durch Härteeindruck-

verfahren erfüllt [109]. Mit dieser Versuchstechnik wurden Gleitsysteme vom Typ $\{1100\} \langle 1120 \rangle$ bzw. vom Typ $(0001) \langle 1120 \rangle$ beobachtet.

Eine Quantifizierung der Versetzungsbewegung, etwa durch die Angabe der Versetzungsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur und der Spannung, ist nicht bekannt.

Kriechuntersuchungen an polykristallinem SiC mit nur geringen Verunreinigungen, wie es durch Heißpressen oder Sintern hergestellt wird, deuten ebenfalls nicht auf eine Verformung im Volumen der SiC-Körner hin. Bei diesen Materialien werden als Verformungsmechanismen meistens viskoses Gleiten in der Korngrenzphase oder Korngrenzendiffusion angegeben [34,35,54].

4. Chemische und mikrostrukturelle Charakterisierung und Vergleich der untersuchten Materialien

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden an drei verschiedenen Materialien durchgeführt. Es handelt sich dabei um 2 Qualitäten (Material 1 und 2) der Fa. Annawerk. Bei diesen Materialien wurden die Grünlinge durch Schlickergießen hergestellt. Das dritte Material wurde von der Fa. Sigri geliefert. Die Grünlingsherstellung erfolgte durch Strangpressen. Als Binder wurde ein thermoplastischer Kunststoff verwendet, der gleichzeitig als Lieferant eines Teiles des Kohlenstoffes diente.

4.1. Chemische Zusammensetzung der Proben

Die untersuchten Materialien enthalten als Hauptbestandteile nur SiC und elementares Si und nur geringe Mengen an Verunreinigungen. Den größten Anteil an Verunreinigungen stellt meistens der elementare Kohlenstoff, der bei der Silizierung des Grünlings nicht vollständig zu SiC umgesetzt wurde. Der Gehalt ist jedoch immer

geringer als 0,5%. Andere Verunreinigungen liegen ebenfalls nur in Spuren vor (z.B. Fe < 0,1%, Ca < 0,05%, Mg < 0,01%, Al < 0,1%, B < 0,1%).

Die Sauerstoffgehalte wurden zu 0,05 bis 0,08% bestimmt. Es handelt sich dabei jedoch um Sauerstoff, der als dünne Schicht im Sinne einer Kontamination durch Luftsauerstoff vom zur Analyse verwendeten Pulver adsorbiert wurde. Die extreme Abhängigkeit des nachgewiesenen Sauerstoffs von der Teilchengröße des zur Heißextraktion eingesetzten Pulvers ist ein deutliches Merkmal für diesen Befund. Die Analyse mit der Auger-Elektronenspektroskopie ergibt keinen Sauerstoffnachweis, wenn die Analyse bei gleichzeitigem Abspüttern mit Argon-Ionen durchgeführt wird.

4.2. Gefügebau

In Abb. 7 sind Aufnahmen vom ungeätzten und geätzten Gefüge der drei untersuchten Materialien wiedergegeben. Die Unterschiede hinsichtlich des Gehaltes an freiem Silizium sind bei Material 1 und 2 nur gering. Die aus Tab. 3 ersichtliche, große Differenz zwischen gemessener und errechneter Dichte bei Material 1 rührt von den dunklen Einschlüssen her, bei denen es sich um porösen Kohlenstoff handelt. In Material 3 ist der Gehalt an elementarem Silizium etwas höher als in den beiden anderen Qualitäten.

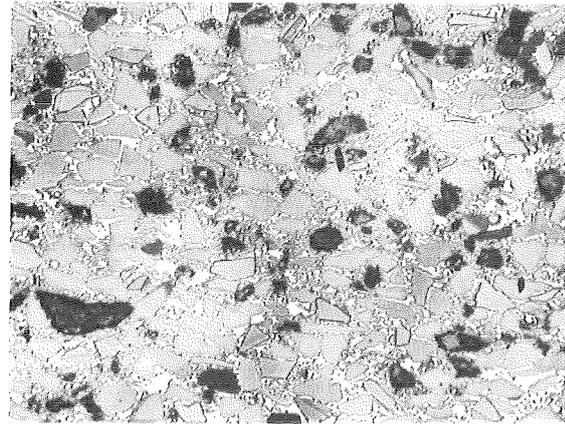
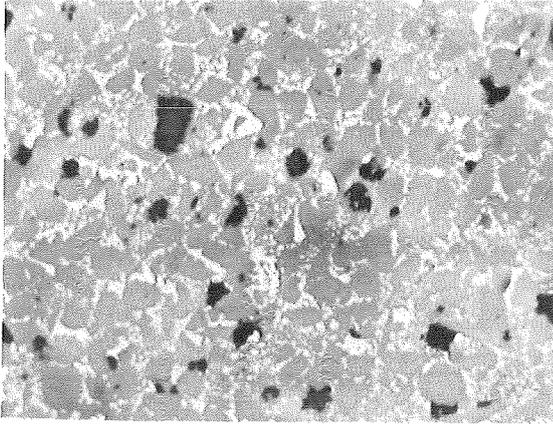
Material	Si _{frei}		Dichte ρ [g/cm ³]	
	[Vol.-%]	[Gew.-%]	$\rho_1^{*)}$	$\rho_2^{**)}$
1	15,5	11,7	3,03	3,08
2	14,5	11,0	3,08	3,09
3	21,3	16,3	3,03	3,04

Tab. 3: Gehalt an freiem Silizium und Dichte verschiedener SiSiC-Materialien

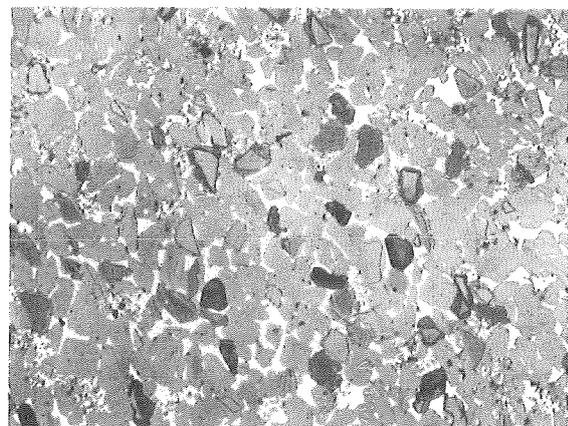
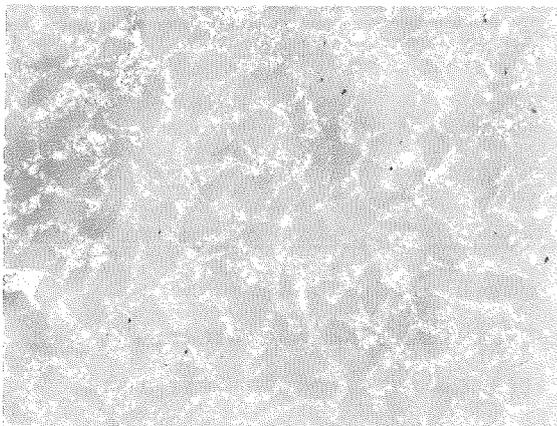
*) nach der Auftriebsmethode bestimmt

***) Berechnet aus dem stereologischen bestimmten

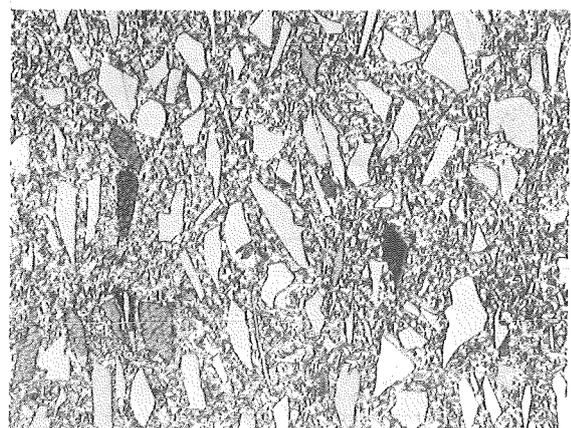
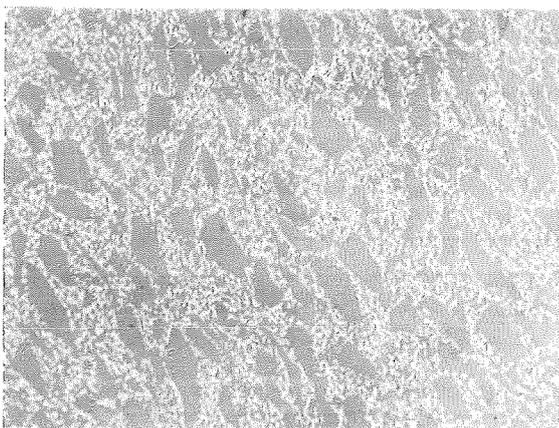
Si_{frei}-Gehalt



Material 1



Material 2



ungeätzt

Material 3

geätzt

100 μ m

Abb. 7: Lichtmikroskopische Gefügebildungen der untersuchten Materialien (Ätzung nach Murakami)

Nach Angaben beider Hersteller wurde als Ausgangsmaterial ein SiC-Pulver mit bimodaler Teilchengrößenverteilung verwendet. Die großen SiC-Körner im Gefüge werden dabei im wesentlichen von der grobkörnigen Fraktion gebildet. Eine Unterscheidung zwischen SiC-Körnern, die aus der feinkörnigen Fraktion herrühren, und sekundärem, bei der Herstellung entstandenem SiC, ist nicht ohne weiteres möglich. Material 3 zeigt eine langgestreckte Form der großen SiC-Körner. Diese sind zudem orientiert, was auf das Formgebungsverfahren zurückzuführen sein dürfte.

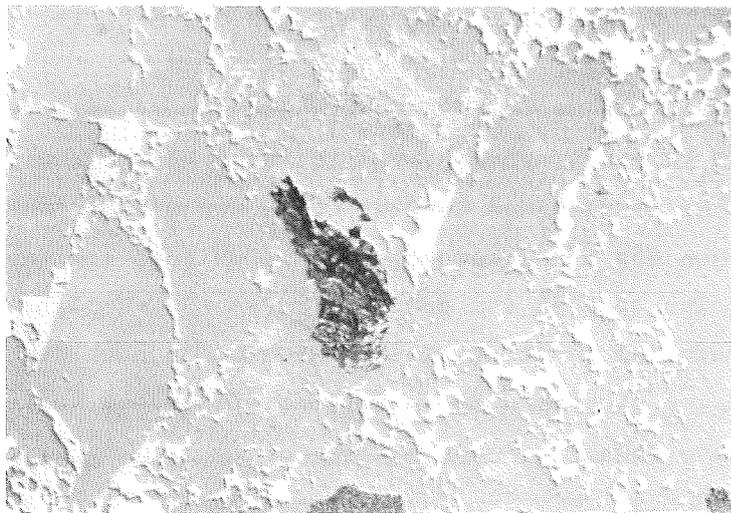
Durch die Ätzung nach Murakami kann die grobe Kornfraktion vom übrigen SiC im Gefüge gut unterschieden werden (Abb. 7). Bei Material 1 und 2 erkennt man, daß die ursprünglich kantigen Körner der groben Fraktion vom primären Feinanteil und vom sekundären SiC umgeben sind und dadurch abgerundet wurden. Durch die Ätzung wird auch bei diesen Materialien eine Orientierung der groben primären SiC-Körner sichtbar. Sie ist jedoch wesentlich schwächer ausgeprägt als bei Material 3.

Bei Material 3 ist das sekundäre SiC und der primäre Feinanteil gleichmäßig in der Si-Phase verteilt. Hier spiegelt sich offensichtlich der Einfluß des Kunststoffbinders wieder. Während sich beim Trocknen des schlickergegossenen Grünlings Kohlenstoff und primärer Feinanteil an den großen primären SiC-Teilchen anlagert, sind bei Material 3 die feinen Primärteilchen nach der Pyrolysebehandlung gleichmäßig im Kohlenstoffskelett verteilt. Das Kohlenstoffskelett führt bei der Silizierung dann zu dem feinen SiC-Gerüst zwischen den großen SiC-Körnern.

4.3. Gefügefehler

In einer Reihe von Proben wurden bei der keramographischen Untersuchung herstellungsbedingte Gefügefehler verschiedener Art beobachtet.

Als häufigster Fehler wurde in den Proben elementarer Kohlenstoff gefunden. Diese Erscheinung war bei Material 1 besonders ausgeprägt. Aus Abb. 8 ist zu erkennen, daß die Einschlüsse von einer dichten SiC-Schicht umgeben sind. Sie wurde beim Silizierungsprozeß gebildet und stellt eine Diffusionsbarriere dar, so daß der Kohlenstoff nicht vollständig zu SiC umgesetzt werden konnte. Die Kohlenstoffteilchen sind sehr porös. Ihre Härte war nicht meßbar, da die Mikrohärteeindrücke nicht vermessen werden konnten. Aus dem chemisch bestimmten Kohlenstoffgehalt von maximal 0,5% und dem Volumenanteil der Teilchen von 2,6% läßt sich ihre Dichte zu maximal $0,6 \text{ g/cm}^3$ abschätzen.



—
20 μm

Abb. 8: Kohlenstoffeinschluß im SiSiC (Material 1, ungeätzt
Differential-Interferenzkontrast)

Manchmal findet man sehr große Bereiche von elementarem Silizium (Abb. 9). Sie sind möglicherweise auf Luftbläschen in der Masse zurückzuführen, die während der Verarbeitung nicht entweichen konnten. Diese Gefügefehler treten nicht sehr häufig, aber in allen drei Materialien auf.

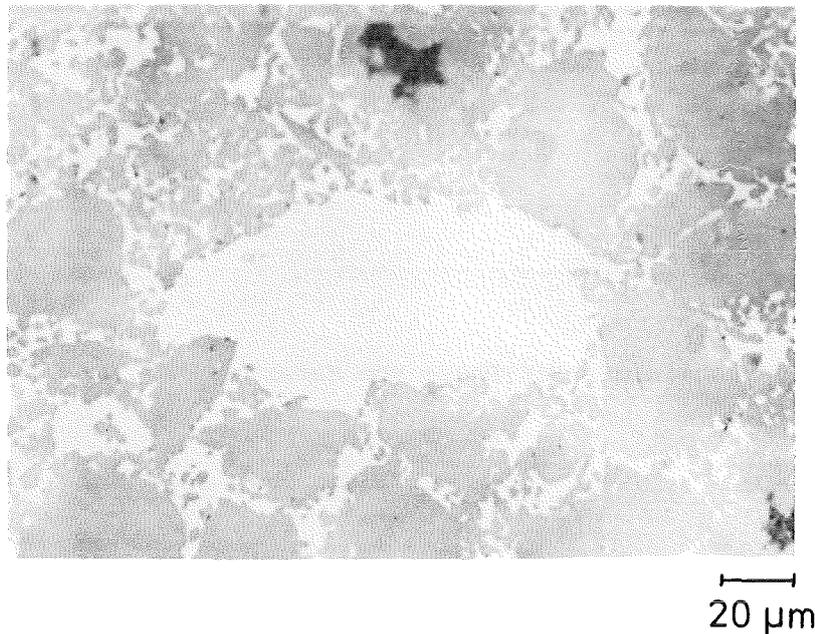


Abb. 9: Mit Si aufgefüllte Pore im Gießschlicker (Material 1).

Verstärkt bei Material 2 auftretende Fehler sind Risse in der SiC-Phase (Abb. 10). Sie haben sicherlich einen gravierenden Einfluß auf die Festigkeit und auf das Kriechverhalten der Proben. Solche Risse können auf das anormale Verhalten des Si bei der Abkühlung zurückgeführt werden. Durch die Ausdehnung des Si bei der Erstarrung werden örtlich Zugspannungen im SiC-Gerüst aufgebaut, die zur Zerstörung des SiC-Gerüsts führen können. Bemerkenswert ist, daß solche Risse selbst durch große SiC-Körner verlaufen. Sie sind zum Teil mehrere Millimeter lang.

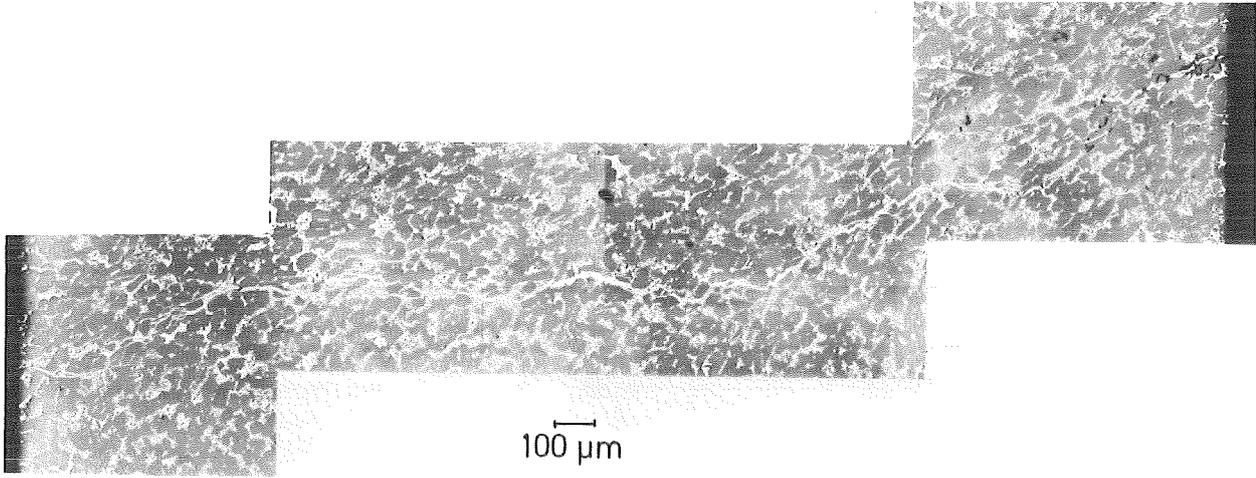


Abb. 10: Bruch in der SiC-Phase von Material 2.

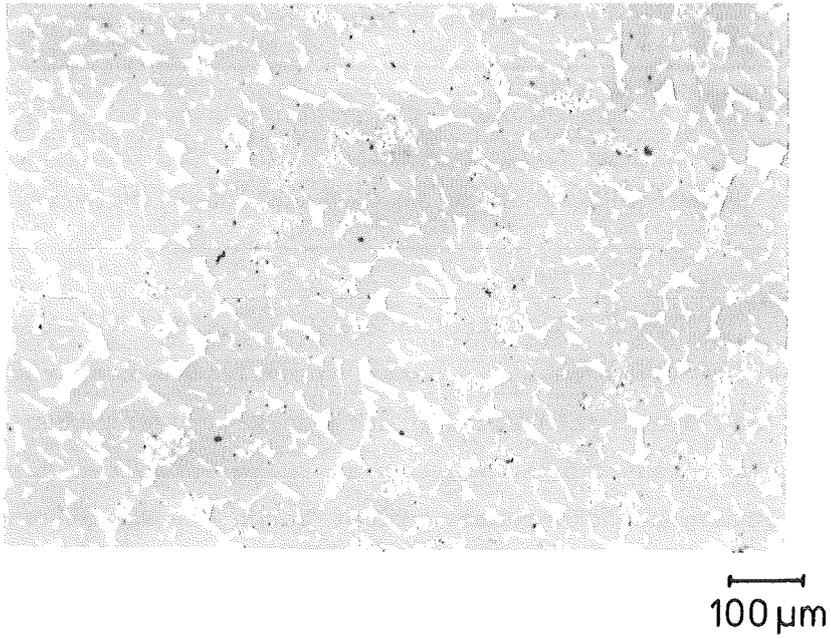


Abb. 11: Inhomogene Verteilung des SiC-Feinanteiles

In allen Fällen war der Riß mit elementarem Si aufgefüllt.

Als schwerer Gefügefehler muß auch die inhomogene Verteilung des SiC-Feinanteiles angesehen werden. Besonderes bei Material 2 war dieser Fehler häufig zu beobachten (Abb. 11). Nach [110] werden durch Strangpressen in der Regel homogenere Gefüge erreicht als durch Schlickergießen.

5. Oxidationsverhalten von SiSiC

Das Oxidationsverhalten von Silizium und Siliziumkarbid und der mögliche Einfluß auf das mechanische Hochtemperaturverhalten soll anhand von Literaturdaten dargestellt werden. Die angeführten thermogravimetrischen Untersuchungen an SiSiC wurden im Rahmen einer Diplomarbeit von U. Ernstberger am Institut für Werkstoffkunde II der Universität durchgeführt und sind in [111] veröffentlicht.

Sowohl Silizium als auch Siliziumkarbid bilden bei hinreichendem Sauerstoffpartialdruck eine passivierende SiO_2 -Deckschicht aus, die das Material vor weiterem Angriff schützt. Grundlegende Untersuchungen zum Oxidationsverhalten von Silizium sind in [112-119] dargestellt. Die Oxidation von Si ist durch ein parabolisches Geschwindigkeitsgesetz gekennzeichnet, wobei als geschwindigkeitsbestimmender Mechanismus meistens die Sauerstoffdiffusion durch die SiO_2 -Deckschicht angenommen wird [120,121].

Oxidationsuntersuchungen an SiC werden z.B. in [122-127] behandelt. Eine zusammenfassende Literaturübersicht erstellte Schlichting in [127]. Beim SiC liegen die Verhältnisse ähnlich wie beim reinen Silizium. Die Oxidation verläuft ebenfalls nach einem parabolischen Geschwindigkeitsgesetz mit der Sauerstoffdiffusion durch die Deckschicht als geschwindigkeitsbestimmender Mechanismus.

Eine zusammenfassende Übersicht über bisher gemessene Aktivierungsenergien für die Oxidation von Silizium und Siliziumkarbid, sowie der ablaufenden Mechanismen ist in [120,121] gegeben.

Sowohl bei Si als auch bei SiC schlägt die passive Oxidation bei niedrigen O_2 -Partialdrücken in eine aktive Oxidation um. Dabei kann es zu erheblichen Massenverlusten durch eine Zersetzung der SiO_2 -Deckschicht oder durch die direkte Reaktion von Sauerstoff aus der Atmosphäre mit Silizium bzw. Siliziumkarbid kommen [112,128-130].

5.1. Passive und aktive Oxidation von SiSiC

Zur Untersuchung von SiSiC auf sein Oxidationsverhalten wurden rechteckige Proben mit den Maßen 3,5 mm x 4,5 mm x 22,5 mm hergestellt. Die Probenoberfläche wurde anschließend poliert. Nach der Reinigung im Ultraschallbad mit Aceton wurden die Proben im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

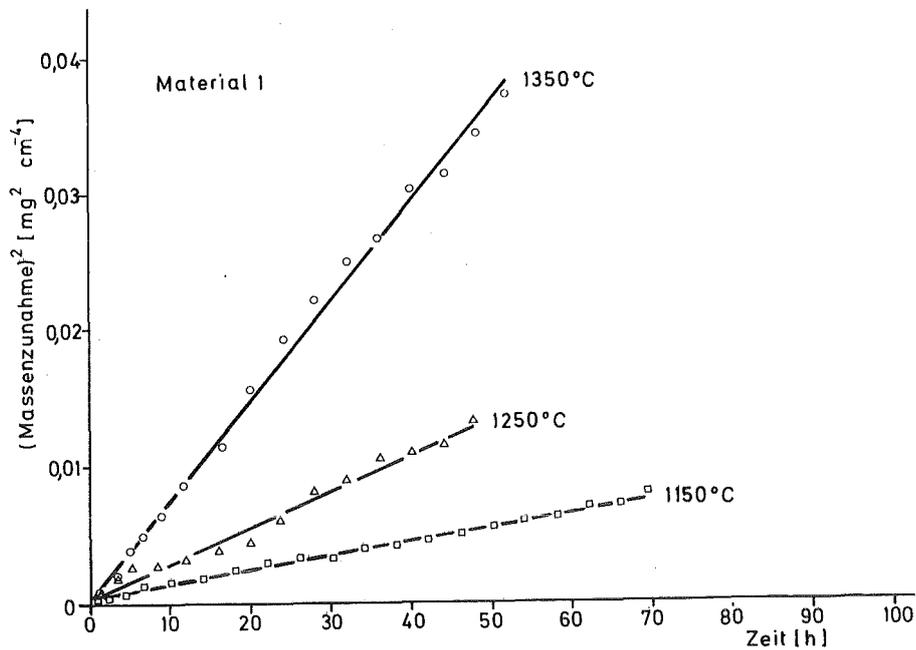


Abb. 12: Massenzunahme während der Oxidationsglühung von SiSiC an Luft bei verschiedenen Temperaturen

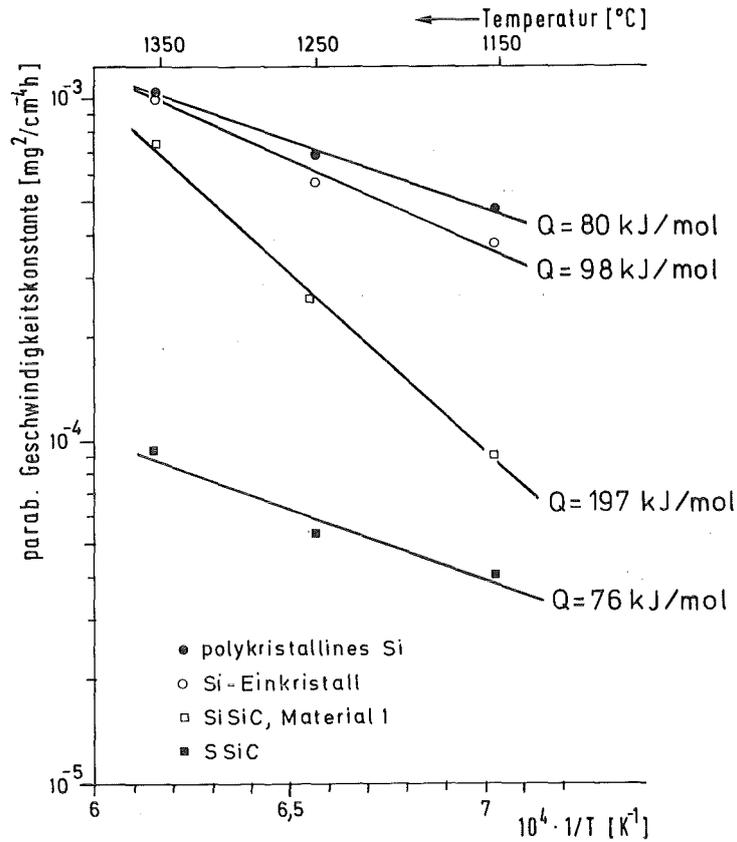


Abb. 13: Parabolische Geschwindigkeitskonstanten als Funktion der Temperatur für SiSiC, polykristallines Si, Si-Einkristalle und gesintertes SiC (SSiC).

Die thermogravimetrischen Untersuchungen an Material 1 ergaben nur geringe Massenzunahmen während der Oxidationsglühung an Luft bei Umgebungsdruck. Die Oxidationsgeschwindigkeit zeigte einen parabolischen Verlauf (Abb. 12). In Abb. 13 ist die parabolische Geschwindigkeitskonstante in Form eines Arrheniusdiagramms über den Kehrwert der absoluten Temperatur aufgetragen. Zum Vergleich sind die Geschwindigkeitskonstanten für technisch

reines, polykristallines Silizium, für Si-Einkristalle aus der Produktion elektronischer Bauelemente, sowie polykristallines gesintertes SiC (SSiC) mit eingezeichnet. Die Vorbereitung der polykristallinen Si- und SiC-Proben erfolgten ebenfalls wie oben beschrieben. Die Si-Einkristalle waren rund und hatten eine glatte Oberfläche. Eine Bearbeitung der Oberfläche erfolgte hier nicht.

Die $\log k_p - 1/T$ -Auftragung ergibt im untersuchten Temperaturbereich Geraden, aus deren Steigung die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_p in Form einer Aktivierungsenergie Q in der Arrheniusgleichung

$$k_p = C \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (2)$$

bestimmt werden kann. Da für die Bildung einer passivierenden Deckschicht der Zusammenhang zwischen Massenzunahme Δm , Schichtdicke x_s Diffusionskoeffizient D und der Zeit t

$$\Delta m^2 \propto x_s^2 = \text{const} \cdot D \cdot t = k_p \cdot t \quad (3)$$

gilt, stellt Q in diesem Falle die Aktivierungsenergie für die Diffusion dar. Auf die Herleitung dieser Beziehungen soll an dieser Stelle verzichtet werden. Sie ist in [115,121] wiedergegeben.

Die gemessenen Aktivierungsenergien für Si bzw. SiC liegen im Bereich der aus der Literatur bekannten Werte, womit auch für diese Materialien die bekannten Oxidationsmechanismen bestätigt werden.

Anders liegen die Verhältnisse beim Verbundwerkstoff SiSiC. Bei diesem Material war die Oxidschicht nicht mehr glatt. Im Bereich des freien Silizium war die Oxidschicht wesentlich dicker als

auf dem SiC. Außerdem war die Oxidschicht hier stark zerklüftet. Da ein eindeutiger Oxidationsmechanismus nicht festzulegen ist, ist es besser, von einer scheinbaren Aktivierungsenergie zu sprechen. Ihr Wert liegt über doppelt so hoch wie die Aktivierungsenergie bei Si und SiC.

Hier wird die Sauerstoffdiffusion durch die Oxidschicht offensichtlich noch durch andere Effekte überlagert. Es ist bekannt, daß Aluminium, Calcium und Eisen in der Oxidschicht die scheinbaren Aktivierungsenergien schon bei geringen Konzentrationen zum Teil erheblich erhöhen können [120,127]. Diese Elemente wurden bei Nachuntersuchungen von SiSiC-Proben, die bei 1350°C 430 h an Luft einem Kriechversuch unterzogen wurden, in der Oxidschicht gefunden [111]. Es ist also damit zu rechnen, daß Verunreinigungen während der Oxidation aus dem Material herausdiffundieren und auf diese Weise das Oxidationsverhalten beeinflussen. Die Gesamtmassenzunahmen bleiben jedoch gering.

Zur Untersuchung des aktiven Oxidationsverhaltens wurden Glühungen in einer Argonatmosphäre durchgeführt. Die Reinheitsklasse betrug 5,0 (\cong 99,999 % Ar). Bei Umgebungsdruck betrug der Sauerstoffpartialdruck $4 \cdot 10^{-6}$ bar. Vor der Glühung wurde der Ofenraum gespült, bis der Sauerstoffpartialdruck dem Verunreinigungsgrad des Argons entsprach. Der Gasdurchsatz durch den Ofen wurde auf den maximal möglichen Wert von 38 l/min eingestellt, damit gasförmige Oxidationsprodukte so schnell wie möglich von der Probe weggetragen wurden. Der Gasdurchsatz war nach oben begrenzt durch die Instabilität des Wägesystems.

Das Ergebnis der Untersuchungen ist in Abb. 14 dargestellt. Nach Gulbranson [130] sollte Si bei dem gegebenen Sauerstoffpartialdruck bei Temperaturen oberhalb 1150°C aktiv oxidieren, während bei SiC die aktive Oxidation erst oberhalb 1250°C einsetzen sollte. Die SiSiC-Proben zeigten bei 1150°C eine kaum meßbare Massenzunahme. Bei 1250°C und 1350°C wurde dagegen eine deutliche Massen-

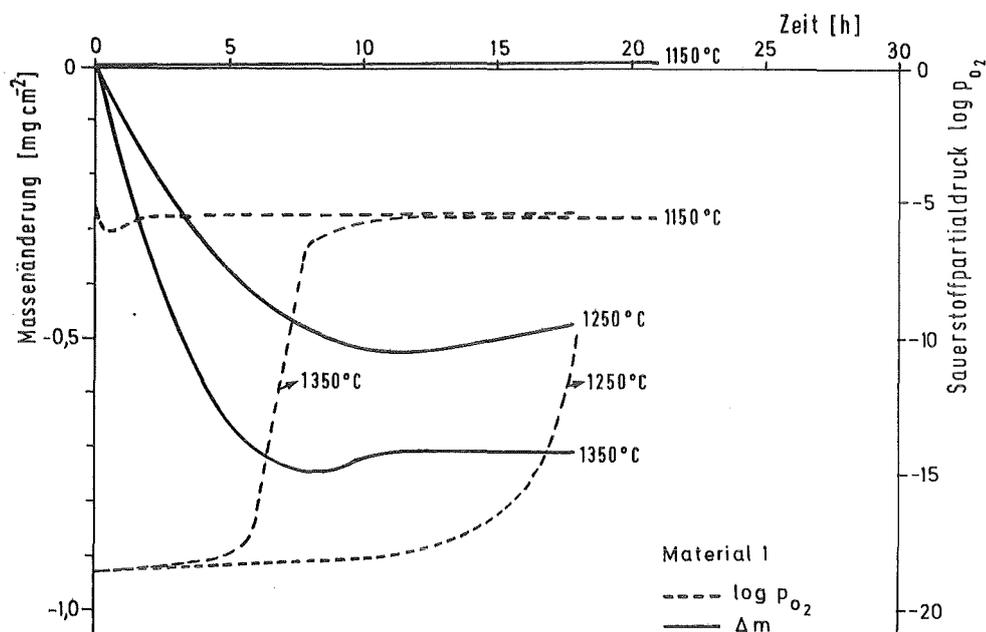


Abb. 14: Massenänderung von SiSiC (Material 1) während der Glühung in Argon und Verlauf des Sauerstoffpartialdruckes in der Argonatmosphäre

verringering registriert, die im Anfangsstadium des Versuchs einen mit der Zeit linearen Verlauf nahm. Anschließend wurde eine geringe Massenzunahme, die einer Sättigung zustrebte, registriert.

Die Messung des Sauerstoffpartialdruckes ergab bei 1150°C einen geringen Sauerstoffverbrauch, bevor sich der Sauerstoffpartialdruck wieder auf den Wert der Argonflasche einstellte. Bei $T = 1250^{\circ}C$ und $T = 1350^{\circ}C$ sank der Sauerstoffdruck rapide auf 10^{-19} bar ab, was auf einen großen Verbrauch hindeutet.

Im SiSiC wird bevorzugt das freie Silizium angegriffen, was dazu führt, daß am Rand der Proben das freie Si herausgelöst wird und das SiC-Gerüst stehen bleibt. In den Poren kann sich nun ein SiO-Partialdruck aufbauen, da der Abtransport des SiO-Gases durch die Verlängerung der Diffusionswege behindert wird. Die Oxidationsrate vermindert sich erheblich. Gleichzeitig wird das SiO am Außenrand der Probe weiter zu SiO₂ aufoxidiert, das sich an den Porenwänden niederschlägt und so die Poren verengt. Auf diese Weise wird ein weiterer Angriff mehr und mehr verhindert. Der Sauerstoffverbrauch geht gegen Null und der O₂-Partialdruck der Atmosphäre nimmt seinen ursprünglichen Wert an.

Insgesamt führt die aktive Oxidation zu einer Verringerung des tragenden Probenquerschnittes und zu einer zerklüfteten Oberfläche.

5.2. Innere Oxidation

Die sehr geringen Oxidationsraten des SiSiC und die damit verbundene Ausbildung sehr dünner Oxidationsschichten lassen den Schluß zu, daß das Kriechen und die Festigkeit der Proben durch die Bildung der äußeren Oxidschicht nicht nennenswert beeinflusst wird. Im folgenden soll daher noch die innere Oxidation anhand der Literatur und eigenen Untersuchungen behandelt werden.

5.2.1. Die Sauerstoffaufnahme des elementaren Siliziums

Durch Untersuchungen mit Hilfe der energiedispersiven Mikroanalyse konnten in den SiSiC-Proben im Bereich des elementaren Siliziums geringfügige Mengen an Sauerstoff nachgewiesen werden. Es handelte sich dabei jedoch eindeutig um adsorbierten Sauerstoff, wie Untersuchungen mit der Auger-Elektronenspektroskopie zeigten. Nach dem Abspüttern mit Argonionen konnte mit diesem Verfahren kein Sauerstoff mehr nachgewiesen werden (siehe auch Kap. 4.1.).

Aus der Literatur sind Daten über die Sauerstofflöslichkeit in Si bekannt [131-133]. Danach liegt die Gleichgewichtskonzentration am Schmelzpunkt bei $1,8 \cdot 10^{18}$ Atome/cm³, oder etwa 0,01 At. %.

Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit wird durch die Gleichung

$$\begin{aligned} \log [O] &= -4,83 \cdot 10^3 T^{-1} + 21,2 \\ [O] &\text{ in [Atome/cm}^3\text{]} \\ [T] &\text{ in K} \end{aligned} \quad (4)$$

angegeben. Brewer und Green [134] untersuchten das System Si-SiO₂ mit Hilfe der Differential-Thermoanalyse und fanden keine Reaktionen zwischen SiO₂ und festem Silizium bis hin zum Siliziumschmelzpunkt. Da die Gleichgewichtskonzentration des Sauerstoffs im Silizium mit fallender Temperatur abnimmt, kann der durch die Herstellung bedingte, im Si enthaltene Sauerstoff im Prinzip einen Einfluß auf das Kriechverhalten haben. Bei langsamer Abkühlung sollte es zur Bildung von SiO- oder SiO₂ Ausscheidungen kommen. Sie sind von Batavin et al. in versetzungsfreien Si-Einkristallen nachgewiesen worden [135]. Patel et al. zeigten, daß sich Sauerstoff in der Umgebung von Versetzungen anreichern und Cluster bilden kann [136-139]. Zusammenfassend kann vermutet werden, daß der gelöste Sauerstoff aufgrund der abnehmenden Löslichkeit einen von der Temperatur abhängigen Effekt auf die Viskosität des elementaren Siliziums haben kann. Der Einfluß auf das Kriechverhalten von SiSiC dürfte jedoch sehr gering sein, da er kleiner sein wird im Vergleich zu den Effekten, die vom zusammenhängenden SiC-Gerüst herrühren.

5.2.2. Die Sauerstoffaufnahme des Siliziumkarbids

Quantitative Angaben über die Löslichkeit von Sauerstoff in SiC sind nicht bekannt. Die Löslichkeit dürfte jedoch noch wesentlich geringer sein als bei elementarem Silizium. Hamminger et al. lokalisierten den Sauerstoff in gesintertem SiC in Form von oxidischen Einschlüssen [55]. Die Sauerstoffaufnahme des SiC wird daher für das Kriechverhalten von SiSiC vernachlässigbar sein.

5.2.3. Oxidation in der Grenzfläche Si-SiC

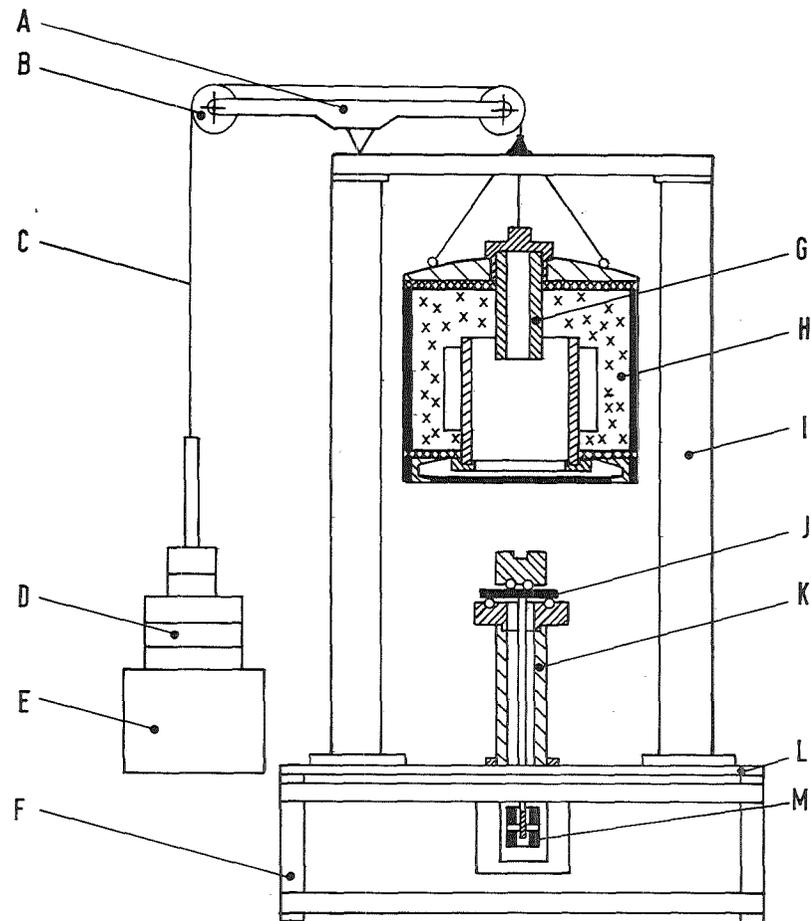
Von großem Interesse wären die Veränderungen in den Grenzflächen Si-SiC und in den SiC-Korngrenzen. Die bevorzugte Anreicherung möglicher Verunreinigungen in diesen Gefügebereichen, so wie die im allgemeinen niedrigere Aktivierungsenergie für die Diffusion in Grenzflächen gegenüber der Volumendiffusion lassen sie als mögliche Diffusionswege für Sauerstoff erscheinen. Genaues über Veränderungen in diesen Gefügebereichen ist jedoch nicht bekannt.

6. Kriechverhalten von SiSiC

6.1. Versuchsaufbau, -durchführung und -auswertung

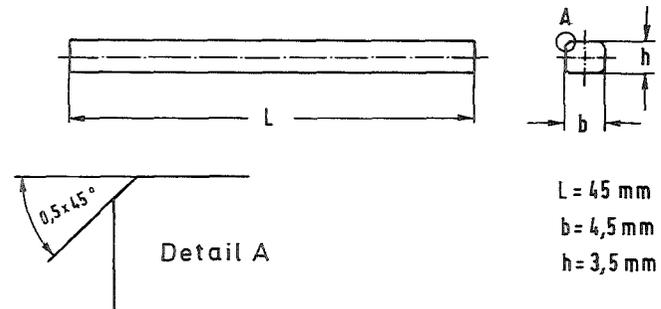
Die Kriechversuche wurden im 4-Punkt-Biegeversuch durchgeführt. Die Lagergeometrie entsprach den im Rahmen des BMFT-Forschungsvorhabens "Keramische Komponenten für die Fahrzeug-Gasturbine" vereinbarten Abmessungen für den Biegeversuch. Die Probe wurde über Gewichtsscheiben belastet. Die Temperaturmessung erfolgte mit Thermoelementen, wobei die Temperatur auf $\pm 2^{\circ}\text{C}$ genau geregelt werden konnte. Abb. 15 zeigt eine Schemazeichnung der Versuchsanordnung, sowie die Lager- und Probengeometrie. Die Biegeproben waren feingeschliffen mit der Schleifrichtung in Richtung der Probenachse. Zur Vermeidung von schädlichen Einflüssen von Kantenfehlern waren die Proben mit einer 45° -Phase versehen.

Die Wegmessung erfolgte induktiv, wobei die Durchbiegung der Probe in der Probenmitte abgetastet wurde. Das Biegelager, wie auch der Meßstift waren aus heißgepreßtem SiC gefertigt. Der Wegaufnehmer hatte eine Empfindlichkeit von 180 mV/mm, so daß eine Wegänderung von 1 μm noch gut gemessen werden könnte, was einer Auflösung in

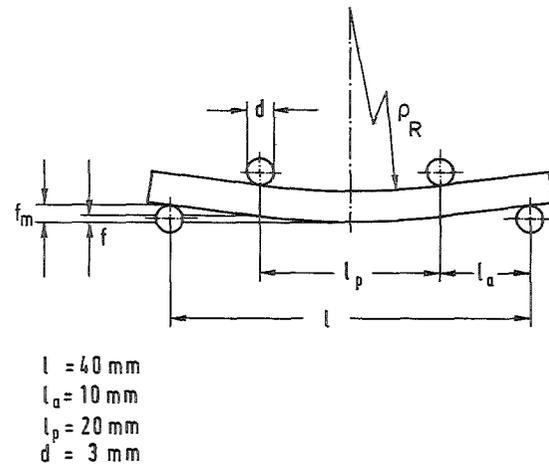


- | | |
|---------------------------|-----------------|
| A=Hebelarm | G=Druckstempel |
| B=Seilrolle | H=Haubenofen |
| C=Drahtseil | I = Säule |
| D=Gewichtsscheiben | J = Probe |
| E=Behälter mit Bleischrot | K=Unterstempel |
| F= Gestell | L= Grundplatte |
| | M= Wegaufnehmer |

Probengeometrie



Lagergeometrie



- | |
|-----------------------|
| $l = 40 \text{ mm}$ |
| $l_a = 10 \text{ mm}$ |
| $l_p = 20 \text{ mm}$ |
| $d = 3 \text{ mm}$ |

Abb. 15: Prinzipskizze der Biege-Kriechapparatur, sowie Proben- und Lagergeometrie.

der Dehnung von $0,01 \text{ } ^\circ/\text{oo}$ entspricht. Zur Unterdrückung von Wärmedehnungen aufgrund von Schwankungen der Umgebungstemperatur war das Wegmeßsystem sorgfältig thermostatisiert. Die Durchbiegung wurde kontinuierlich mit einem x-t-Schreiber aufgezeichnet. Die so gewonnenen Durchbiegungs-Zeit-Schriebe wurden über eine Digitalisiereinrichtung auf einen Tischrechner übertragen und mit diesem weiter verarbeitet.

Der besondere Vorteil bei der 4-Punkt-Biegung ist in dem günstigen Verlauf der Querkraft- und Momentenverteilung in der Biegeprobe zu sehen (Abb. 16). Im Bereich zwischen den inneren Lagerröllchen ist die Biegeprobe frei von Querkraften und das Biegemoment hat einen konstanten Verlauf. Aufgrund des konstanten Moments zwischen den inneren Auflagern ergibt sich hier eine Biegelinie mit konstantem Krümmungsradius.

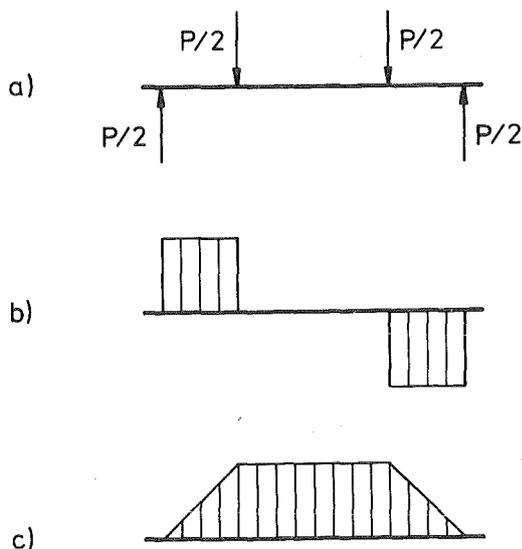


Abb. 16: Statik des 4-Punkt-Biegeversuchs.

- a) Am Biegebalken angreifende Kräfte
- b) Querkraftverteilung
- c) Momentenverteilung

Für die Berechnung der Spannungen und Dehnungen im Biegebalken zur Darstellung der Kriechkurven wurden linearelastische Ansätze benutzt. Dies erscheint sinnvoll, da aufgrund der inhomogenen Spannungsverteilung in der Biegeprobe die Spannungsverteilung während des Kriechversuchs bei nicht-linearen Materialgesetzen zeitlich nicht konstant und nicht bekannt ist. Sie kann erst berechnet werden, wenn man die Stoffgesetze kennt.

Nach der Elastizitätstheorie erhält man die Randspannung aus dem Widerstandsmoment W der Biegeprobe und dem Biegemoment M zu

$$\sigma_n = \frac{M}{W} = \frac{3P l a}{b h^2}. \quad (5)$$

Sie wird im folgenden als Nennspannung bezeichnet. Die Randdehnung ergibt sich für kleine Durchbiegungen (diese Bedingung ist bei den Kriechversuchen an SiSiC stets erfüllt) zu

$$\epsilon = \frac{2\rho_R}{h} = \frac{4 h}{l_p^2} f. \quad (6)$$

Da im Biegeversuch jedoch die Gesamtdurchbiegung f_m gemessen wird (Abb. 15), muß das Verhältnis

$$\frac{f}{f_m} = 1 - 4 \frac{l a}{l} \frac{1 - \frac{4}{3} \frac{l a}{l}}{1 - \frac{4}{3} \left(\frac{l a}{l}\right)^2} \quad (7)$$

berücksichtigt werden [140].

Die Berechnung des zeitlichen Verlaufs der Spannungsverteilung in der Biegeprobe während des Kriechversuchs erfolgt in Kapitel 7.

6.2. Analytische Beschreibung der Kriechkurve

In den durchgeführten Kriechversuchen zeigten alle SiSiC Materialien auch bei sehr hohen Belastungen und sehr langen Standzeiten noch abnehmende Kriechgeschwindigkeiten, die bei den kriechfestesten Materialien gegen Null strebten. Diese Beobachtung deckt sich zum Teil mit den in der Literatur schon beschriebenen Ergebnissen [25,27]. Die Charakterisierung der im Werkstoff ablaufenden Kriechprozesse mit Hilfe stationärer Kriechgeschwindigkeiten und daraus berechneter Spannungsexponenten und Aktivierungsenergien ist daher auf einfachem Wege nicht möglich. Im folgenden soll eine analytische Funktion vorgestellt werden, die die Verformung von SiSiC bei konstanter Last in Abhängigkeit von der Zeit sehr gut beschreibt.

Für das transiente Kriechen von Metallen fand Andrade [141] 1911 den Ansatz

$$l(t) = l_0 \left(1 + \beta' t^{\frac{1}{3}} \right) \exp(kt). \quad (8)$$

Hierin sind β' und k Konstanten, l die Probenlänge und t die Zeit. Dieser Ansatz wurde von Cottrell und Aytakin [142] so abgeändert, daß die Dehnung $\varepsilon(t)$ eine zeitproportionale Komponente enthält:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + \beta' t^{\frac{1}{3}} + \dot{\varepsilon}_s t. \quad (9)$$

Führt man eine dimensionslose Zeit $\left(\frac{t}{t_0}\right)$ ein, so erhält man aus (9) mit Hilfe eines allgemeinen Zeitexponenten m

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + \beta \left(\frac{t}{t_0}\right)^m + \dot{\varepsilon}_s t. \quad (10)$$

Die Normierung der Zeit erscheint deshalb sinnvoll, weil dadurch β die Dimension einer Dehnung erhält.

Die Bestimmung der Parameter ϵ_0 , β , m und $\dot{\epsilon}_s$ aus der gemessenen Kriechkurve erfolgt mit Hilfe der linearen Regressionsanalyse auf iterativem Wege. Dazu wird $\epsilon(t)$ in die Komponenten

$$\epsilon_I = \epsilon_0 + \beta \left(\frac{t}{t_0}\right)^m \quad (11a)$$

und

$$\epsilon_{II} = \dot{\epsilon}_s t \quad (11b)$$

zerlegt. Die Berechnung der Parameter erfolgt entsprechend dem Flußdiagramm in Abb. 17 mit einem Tischrechner.

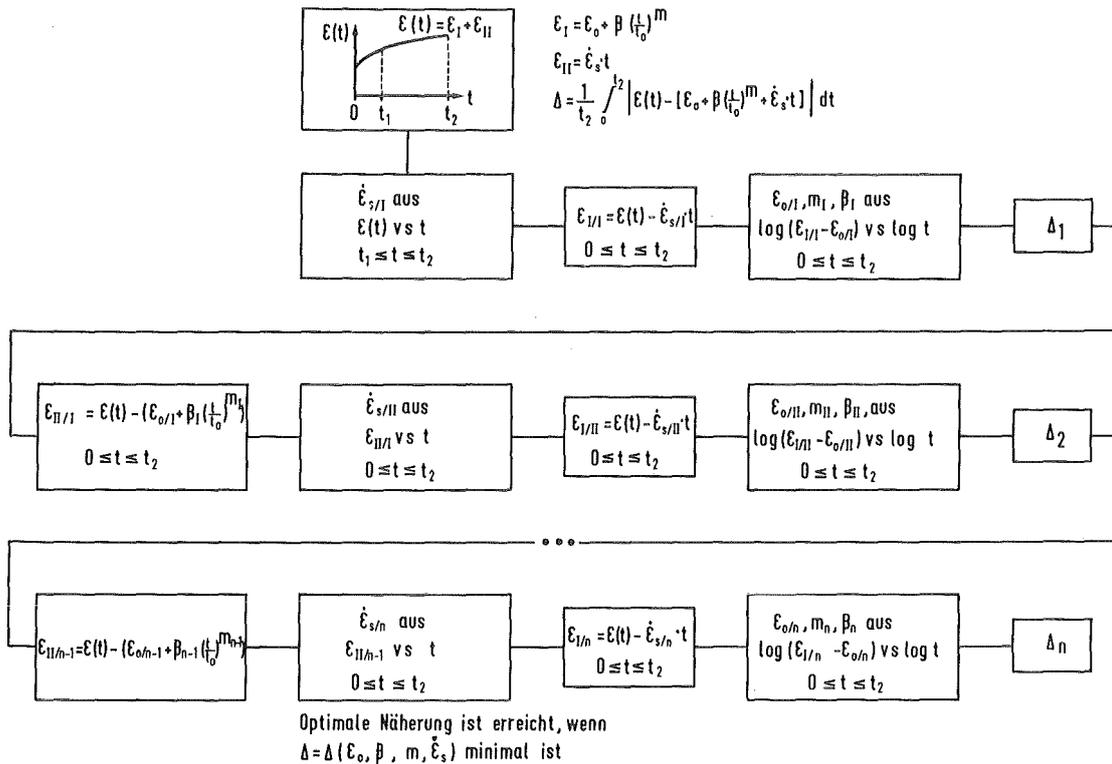


Abb. 17: Flußdiagramm zur Berechnung der Parameter der Kriechkurve.

Im Bereich $t_1 < t < t_2$ wird mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate eine Ausgleichsgerade berechnet, deren Steigung die erste Näherung für die stationäre Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_{s/I}$ darstellt. Aus der Differenz $\epsilon(t) - \dot{\epsilon}_{s/I} \cdot t = \epsilon_{I/I}$ im Bereich $0 < t < t_2$ wird dann die erste Näherung für ϵ_0 , β und m berechnet. Gleichung (11a) stellt in der Auftragung $\log(\epsilon_I - \epsilon_0)$ vs $\log(t/t_0)$ eine Gerade mit der Steigung m dar. β ergibt sich als Ordinatenabschnitt bei $(t/t_0) = 1$. Die Bestimmung von ϵ_0 aus der Kriechkurve ist jedoch nur sehr ungenau möglich. ϵ_0 muß daher ebenfalls durch eine Regressionsanalyse ermittelt werden. Ausgehend von einem Anfangswert wird eine Ausgleichsgerade wiederum mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und der zugehörige Korrelationskoeffizient r bestimmt. Durch Variieren von ϵ_0 erhält man eine Folge von Korrelationskoeffizienten, aus deren Maximum man die optimale Parameterkombination in der 1. Näherung findet. Aus der Differenz

$$\epsilon(t) - [\epsilon_{O/I} + \beta_I \left(\frac{t}{t_0}\right)^{m_I}] = \dot{\epsilon}_{s/II} \cdot t \quad (12)$$

wird dann die zweite Näherung für die stationäre Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_{s/II}$ bestimmt und so weiter. Man erhält so eine optimierte Ausgleichskurve mit den Parametern ϵ_0 , β , m und $\dot{\epsilon}_s$. Als Optimierungskriterium wird der mittlere senkrechte Abstand Δ der gemessenen Kriechkurve von der Ausgleichskurve gewählt, d.h. der Ausdruck

$$\Delta = \frac{1}{t_2} \int_0^{t_2} (\epsilon(t) - [\epsilon_0 + \beta \left(\frac{t}{t_0}\right)^m + \dot{\epsilon}_s t]) dt \quad (13)$$

soll minimal sein. Die Formeln für die Regressionsanalyse sind in allgemeinen Koordinaten in Anhang 1 zusammengestellt. Abb. 18 zeigt den Vergleich von gemessenen Kriechkurven mit berechneten Ausgleichskurven der 3 untersuchten SiSiC-Materialien bei verschiedenen Temperaturen und Spannungen. Die entsprechenden Parameter sind in Tab. 4 wiedergegeben.

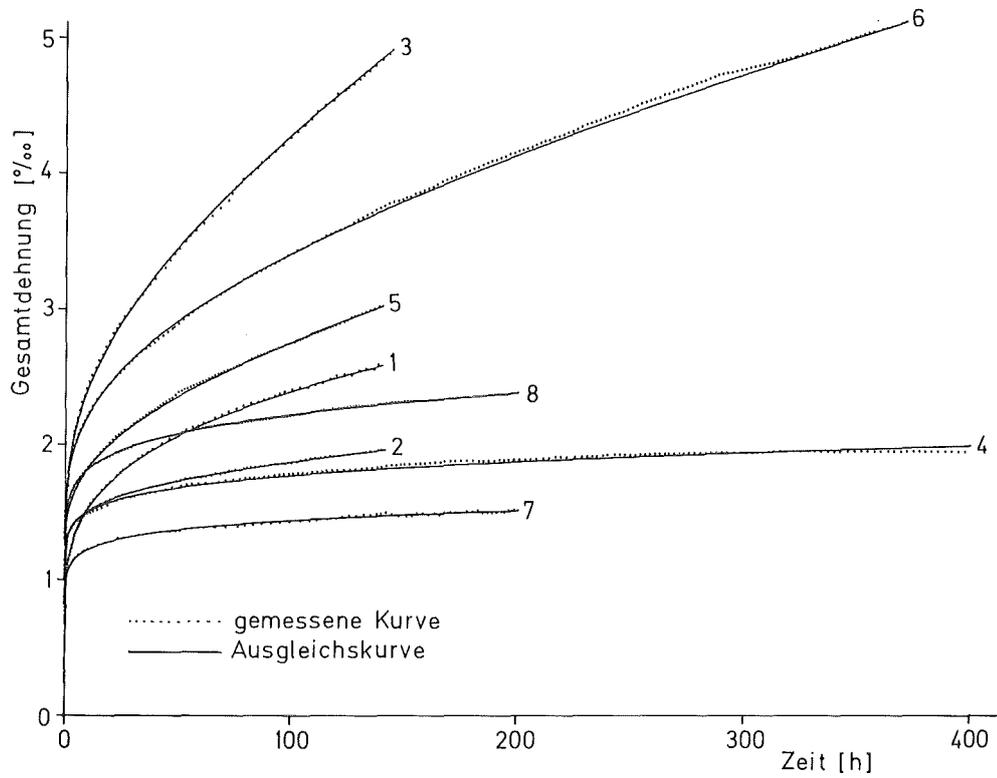


Abb. 18: Vergleich der gemessenen Kriechkurven mit den Ausgleichskurven (Parameter der Ausgleichskurven sind in Tab. 4 aufgeführt).

Lfd.Nr.	Material	σ_n [MN/m ²]	T [°C]	ϵ_0 [°/∞]	β [°/∞]	m [1]	$\dot{\epsilon}_s$ [10 ⁻⁶ h ⁻¹]
1	1	130	1300	0,680	0,123	0,301	0,268
2	1	160	1300	0,826	0,258	0,150	0,935
3	1	190	1300	1,023	0,235	0,268	8,482
4	2	160	1350	0,875	0,232	0,155	→ 0
5	2	190	1350	1,143	0,096	0,299	3,208
6	2	220	1300	1,263	0,133	0,303	2,922
7	3	130	1350	0,247	0,563	0,086	→ 0
8	3	190	1350	1,010	0,260	0,177	→ 0

Tab. 4: Parameter der Ausgleichskurven in Abb. 18

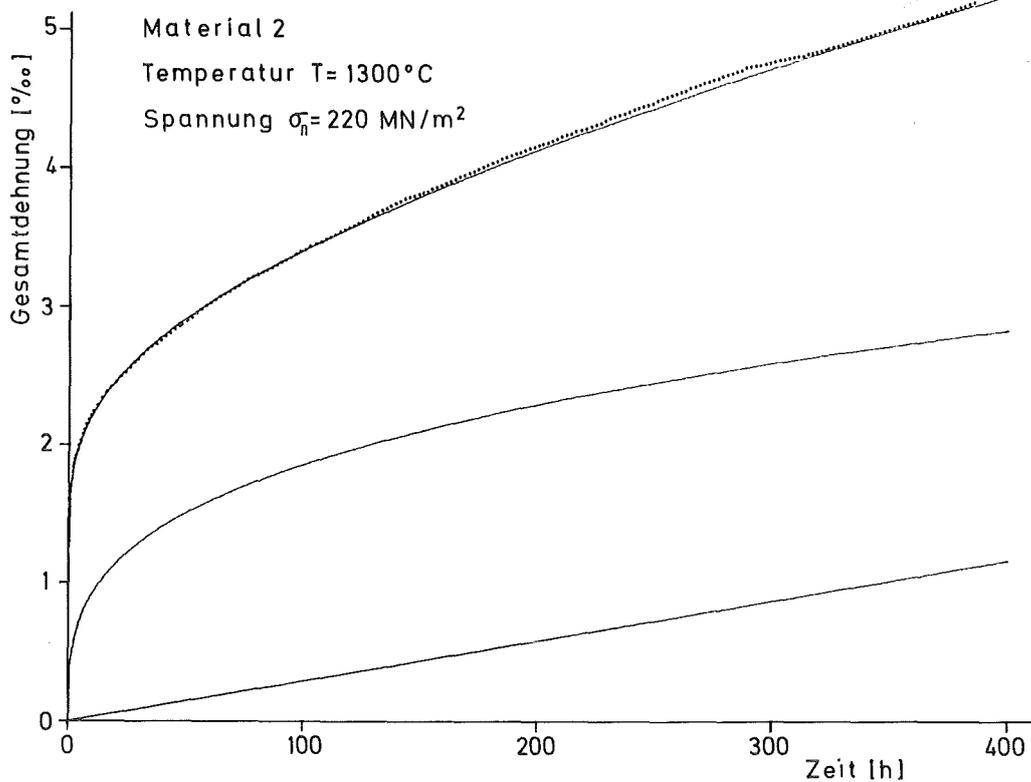


Abb. 19: Vergleich der Anteile von transienter und stationärer Komponente an der Gesamtdehnung.

Abb. 19 gibt einen Eindruck von der Größenordnung der transienten und stationären Geschwindigkeitskomponente. Trotz der sehr hohen Belastung von $\sigma_n = 220 \text{ MN/m}^2$ ist die Geschwindigkeit (Steigung der Kurve) der transienten Komponente nach $t = 400 \text{ h}$ nur geringfügig kleiner als die der stationären.

Für die Auswertung und Interpretation der Kriechkurven mit Hilfe von stationären Kriechgeschwindigkeiten, die zur Berechnung von Spannungsexponenten nach dem Norton'schen Ansatz ($\dot{\epsilon}_s \sim \sigma^n$) und Aktivierungsenergien für das Kriechen benötigt werden, ist dieser Sachverhalt sehr wichtig. Es ist daher bei der Auswertung von Kriechkurven zu prüfen, welcher Anteil an der Gesamtgeschwindigkeit transienter und welcher Anteil stationärer Natur ist. Die

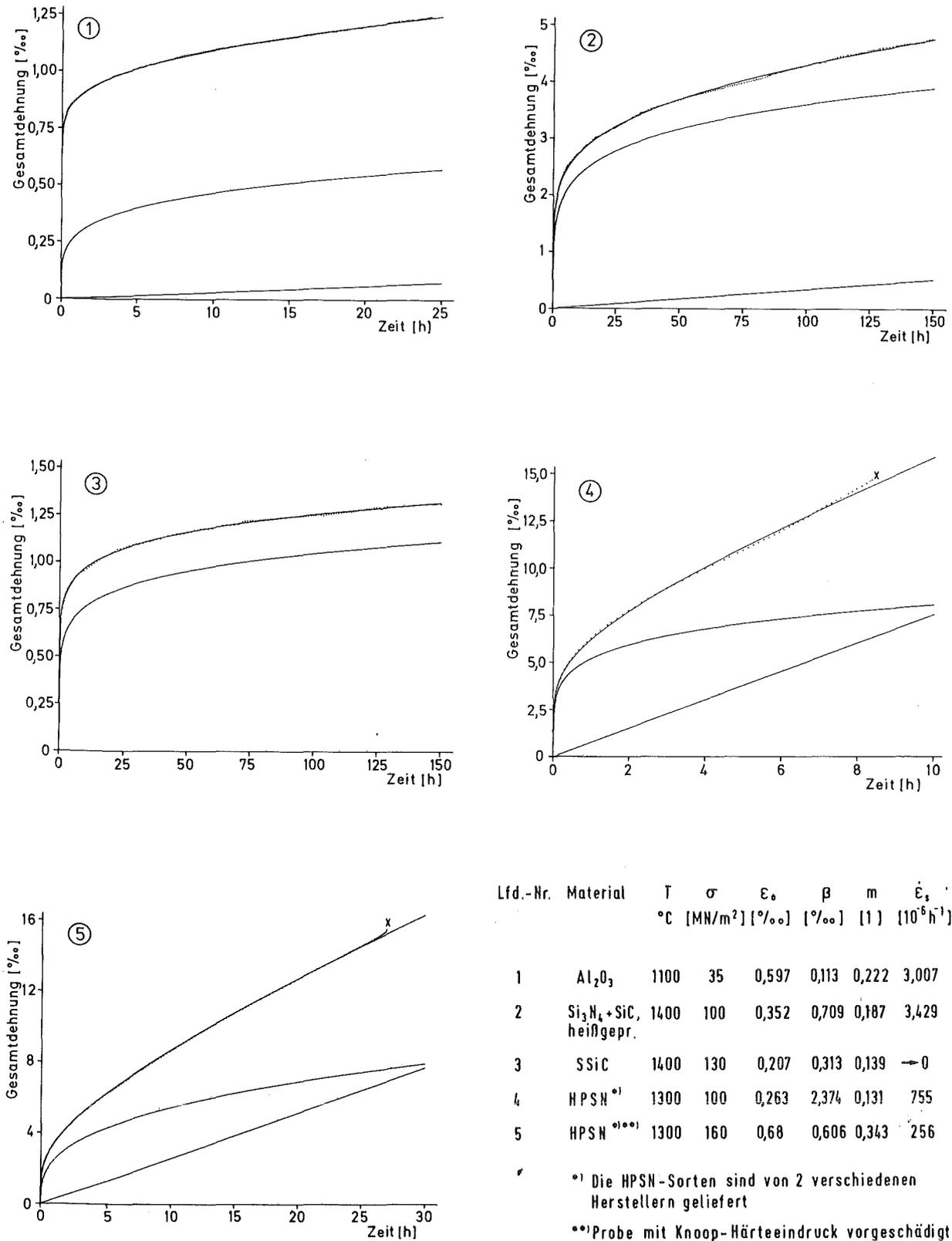


Abb. 20: Vergleich von gemessenen Kriechkurven mit den Ausgleichskurven und Darstellung der transienten und stationären Komponenten verschiedener keramischer Werkstoffe.

Gleichsetzung der Gesamtgeschwindigkeit mit der stationären Geschwindigkeit kann insbesondere bei sehr kleinen Gesamtdehnungen zu großen Fehlern führen, weil sie unter Umständen wesentlich oder ganz von der transienten Kriechgeschwindigkeit bestimmt wird.

Bei den untersuchten SiSiC-Materialien traten meßbare stationäre Kriechgeschwindigkeiten von $\dot{\epsilon}_s > 10^{-6} \text{ h}^{-1}$ nur bei Material 1 auf, während bei Material 2 und 3 diese Komponente im allgemeinen gegen Null strebte. Nur in Fällen, wo die Proben schwere Gefügefehler in Form von Rissen in der SiC-Phase aufwiesen, oder unter sehr scharfen Testbedingungen, traten bei diesen Materialien stationäre Kriechgeschwindigkeit auf.

Die hier vorgeführte Parameterisierung der Kriechkurve gelingt auch bei anderen, für die Hochtemperaturanwendung interessanten Keramiken, und auch dann, wenn die Probe mit einem Knoop-Härteindruck vorgeschädigt wurde. In Abb. 20 sind Kriechkurven analysiert, die am Institut für Werkstoffkunde II der Universität Karlsruhe gemessen wurden.

6.3. Die Reproduzierbarkeit der Kriechversuche

Die Prüfung der Reproduzierbarkeit der Kriechversuche ergab große Streuungen in den Kriechkurven (Abb. 21). Die Streuungen in den Wiederholungsversuchen sind dabei wesentlich größer als der Fehler, der bei der Meßwerterfassung auftreten kann. Sie müssen daher in den Gefügefehlern begründet sein, wie sie in Kap. 4.3. beschrieben sind. Diese Auffassung wird auch durch Messungen von Charter et al. [36] bestätigt. Sie konnten Schwankungen der stationären Kriechgeschwindigkeit bei konstanten Versuchsbedingungen auf Dichteschwankungen der Proben zurück führen.

Zur Interpretation der Ergebnisse ist deshalb eine statistische Analyse notwendig. Die hierzu erforderlichen Formeln sind in allgemeinen Koordinaten in Anhang 1 zusammengestellt.

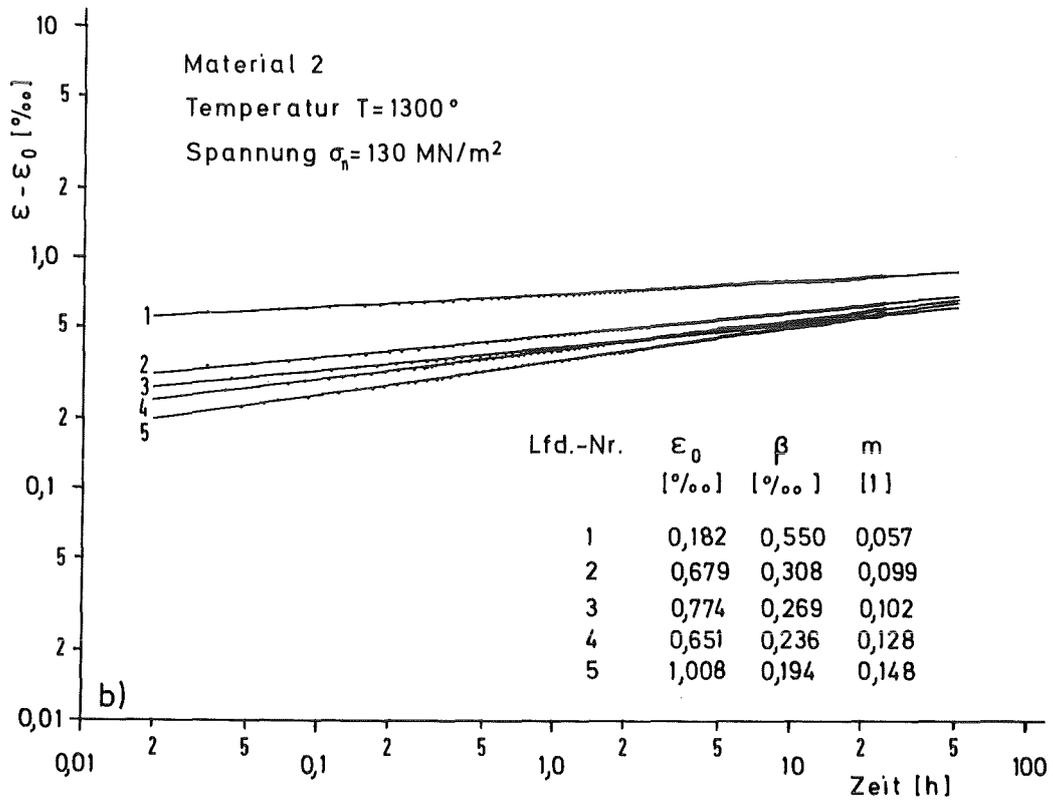
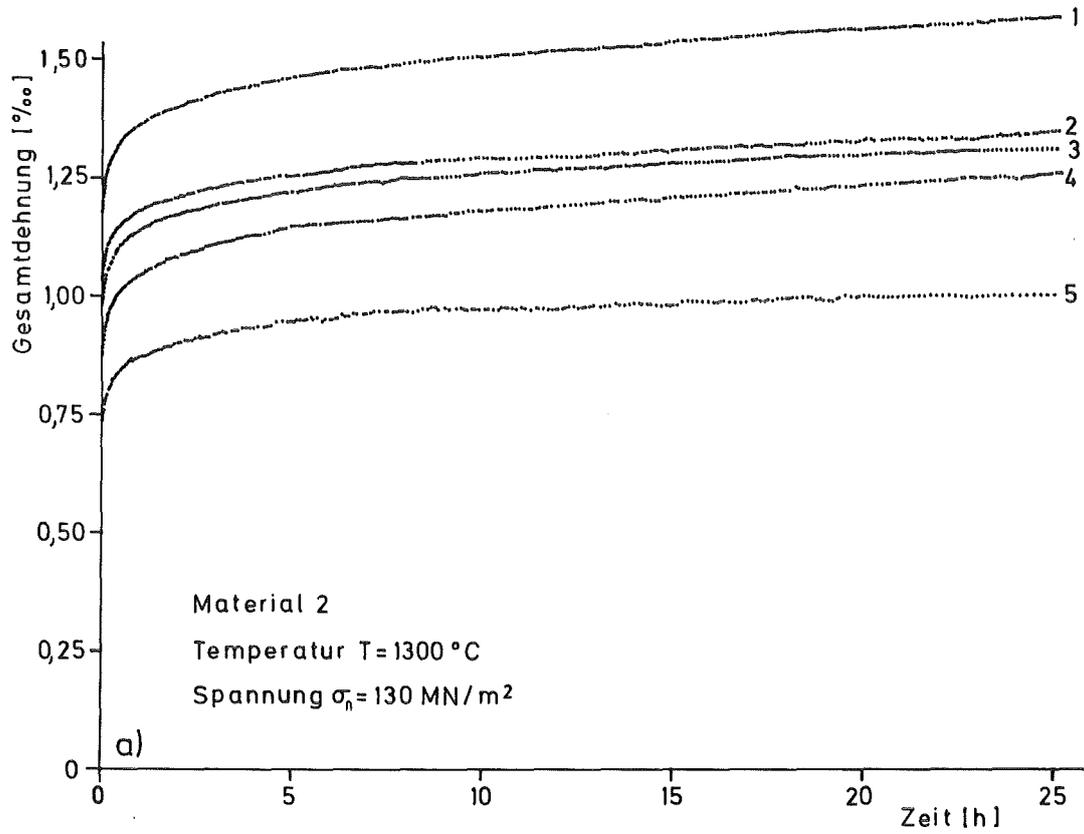


Abb. 21: Reproduzierbarkeit der Kriechkurve von SiSiC

a) lineare Koordinaten

b) doppeltlogarithmische Koordinaten

Zur Bestimmung der Spannungsabhängigkeit der Parameter in Gleichung (10) wurde bei den Materialien 1 und 2 jede Versuchsbedingung durch 5 Einzelversuche belegt. An Material 3 wurden nur Einzelversuche durchgeführt, um die Tendenz der Parameter im Vergleich zu den beiden ersten Materialien zu bestimmen.

Angesichts der großen Streuung in den Einzelwerten erscheint es sinnvoll, die Parameter ϵ_0 , β und m als in erster Näherung linear von der Spannung abhängig anzunehmen. Eine kompliziertere Abhängigkeit wäre nicht zu erkennen. Zur Charakterisierung der Streuung werden sogenannte Konfidenzintervalle l berechnet. Durch sie werden Bereiche festgelegt, in denen die Meßwerte mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit (Konfidenzzahl γ , im folgenden immer $\gamma = 90\%$) liegen. Die Parameter werden dann in ihrer Spannungsabhängigkeit durch die Zahlenwertgleichung

$$y = (a \pm l_a) + (b \pm l_b) x \quad (14)$$

angeben.

6.4. Die Spannungsabhängigkeit der Kriechkurve

Die in den vorhergehenden Kapiteln vorgestellten Instrumentarien erlauben es nun, die Spannungsabhängigkeit der Parameter in Gleichung (10) durch Zahlenwertgleichungen darzustellen. Durch die Angabe von Vertrauensbereichen können statistische Schwankungen quantifiziert werden. Die Einzelwerte der Messungen sind in Anhang 2 tabellarisch wiedergegeben.

Abb. 22 gibt die Abhängigkeit der Parameter ϵ_0 , β und m für Material 1 und 2 von der Nennspannung wieder. Deutlich ist zu erkennen, daß alle drei Parameter für Material 1 größere Werte im untersuchten Spannungsbereich annehmen, als die entsprechenden Parameter für Material 2. Beachtet man noch, daß die sta-

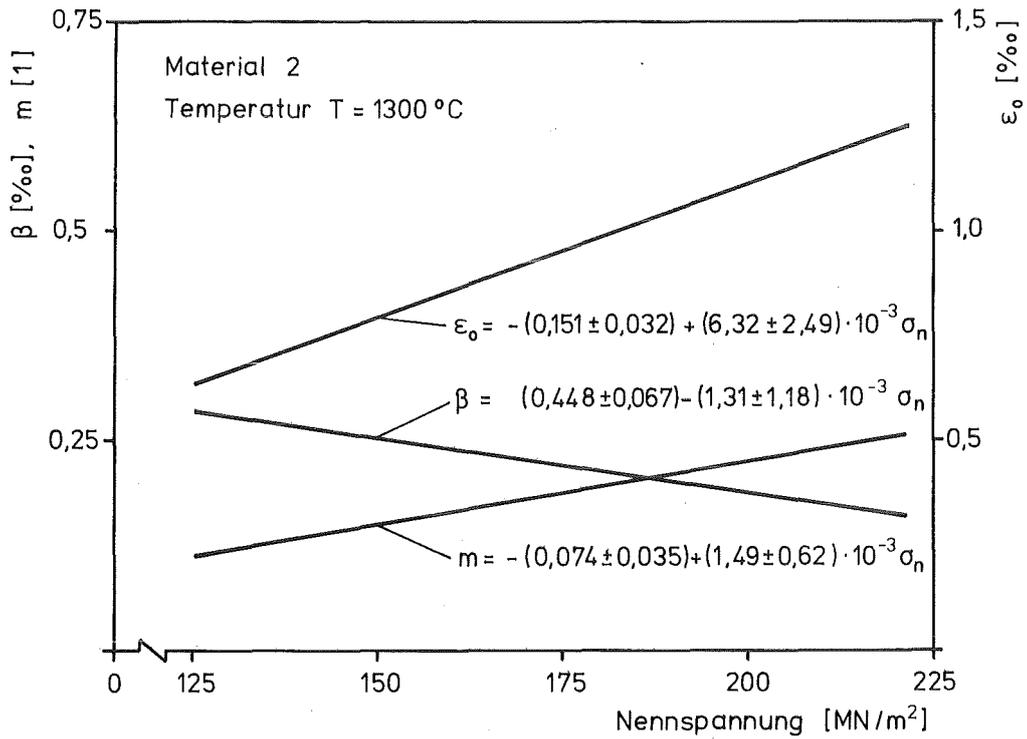
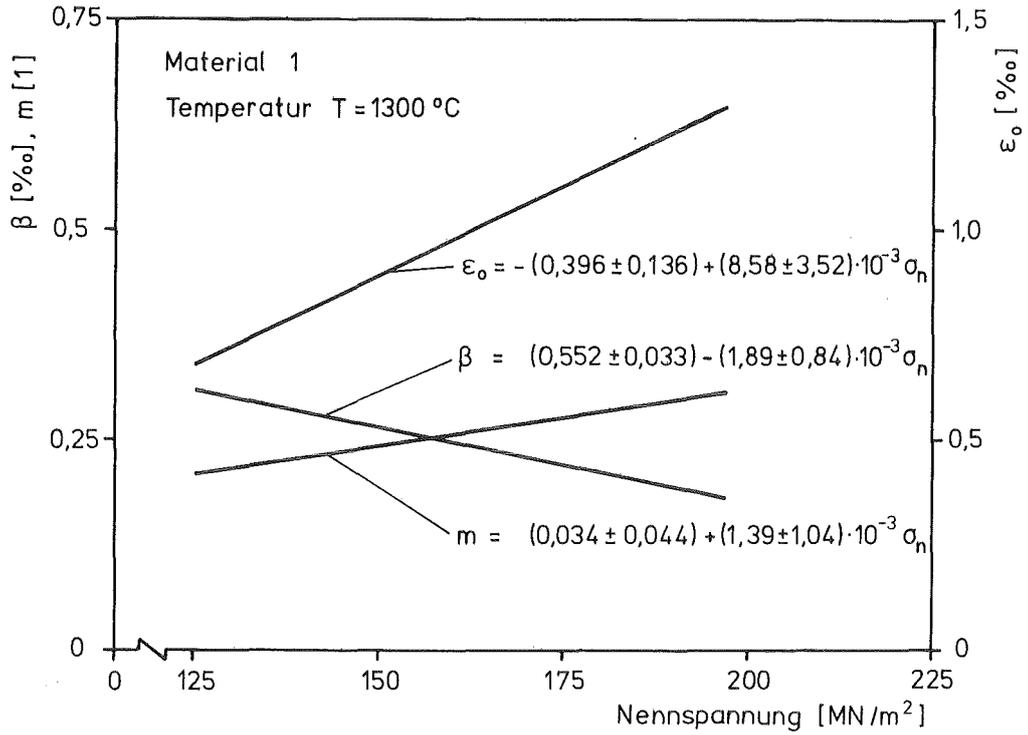


Abb. 22: Spannungsabhängigkeit der Parameter des Übergangskriechens für Material 1 und 2.

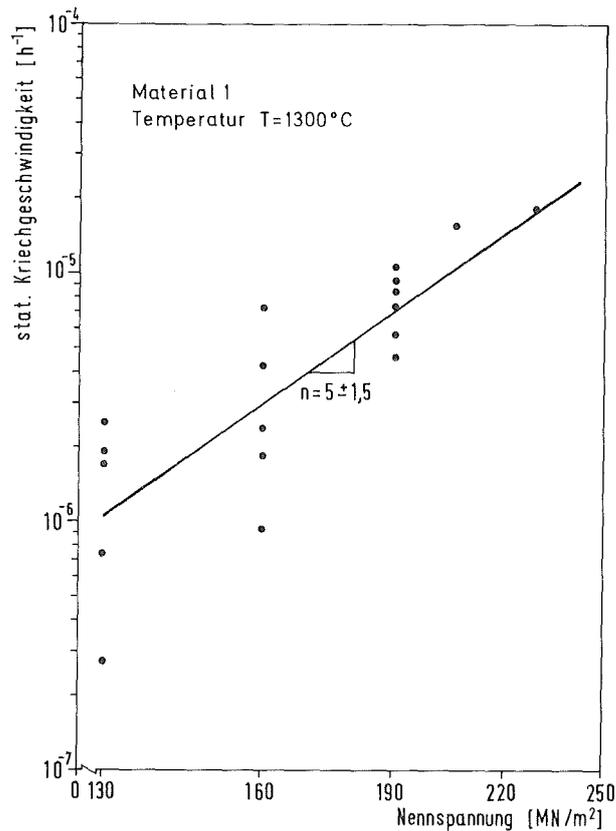


Abb. 23: Spannungsabhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit für Material 1.

tionäre Kriechgeschwindigkeit im untersuchten Spannungsbereich für Material 2 vernachlässigbar klein ist, so erkennt man sofort die im Mittel größeren Kriechdehnungen bei Material 1 im Vergleich zu Material 2 bei gleichen Versuchsbedingungen.

Abb. 23 gibt in doppeltlogarithmischer Auftragung die stationäre Kriechgeschwindigkeit für Material 1 wieder. Die lineare Regressionsanalyse ergibt eine Spannungsabhängigkeit, die durch den Spannungsexponenten $n = 5 \pm 1,5$ ($\dot{\epsilon}_s \sim \sigma^n$) charakterisiert ist. Für Material 2 ist ein solches Diagramm nicht sinnvoll, da nur bei sehr hoher Belastung stationäre Kriechgeschwindigkeiten bestimmt werden konnten (Anhang 2, Tab. A2).

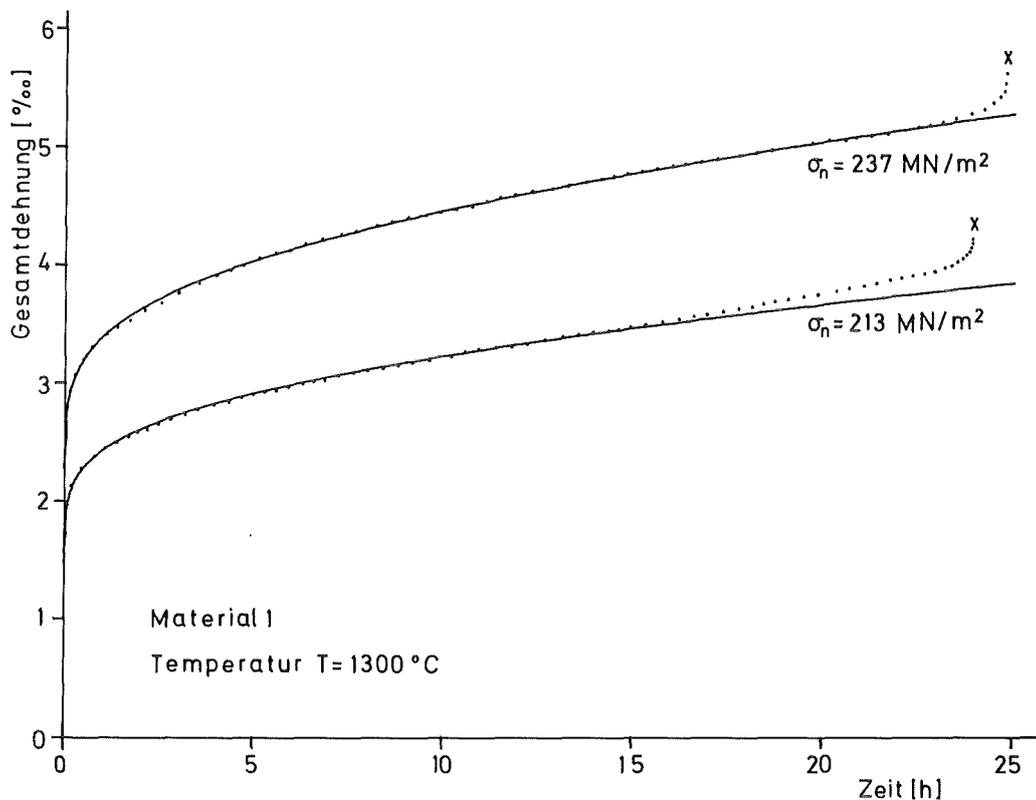


Abb. 24: Kriechkurven für SiSiC (Material 1) bei sehr hohen Belastungen. Kriechbruch nach tertiärer Kriechdehnung.

Die Frage erhebt sich, unter welchen Versuchsbedingungen die Proben einen Kriechbruch erleiden. Während Material 1 bei einer Temperatur von 1300°C und einer Nennspannung von 190 MN/m^2 nach 200 h Standzeit noch nicht zu Bruchging, ertrug es eine Nennspannung oberhalb 213 MN/m^2 ($\approx 70\%$ der RT-Biegefestigkeit) nur noch etwa 24 h (Abb. 24). Die Kriechkurve zeigt dann einen ausgeprägten Tertiärbereich.

Bei den Materialien 2 und 3 konnte die Nennspannung aus anlagentechnischen Gründen nicht so weit gesteigert werden, daß der Kriechbruch nach kurzer Zeit eintrat. Material 2 ertrug bei 1300°C eine Nennspannung $\sigma_n = 220 \text{ MN/m}^2$ noch 400 h ohne Anzeichen eines tertiären Kriechens (Abb. 18) und selbst bei einer Steigerung der Temperatur auf 1350°C (60°C unterhalb des Si-Schmelzpunktes) konnte die Nennspannung $\sigma_n = 190 \text{ MN/m}^2$ noch sehr lange ertragen werden (Abb. 18).

Die Parameterisierung der Kriechkurven aus Abb. 24 ergibt stationäre Kriechgeschwindigkeiten von $\dot{\epsilon}_s \approx 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ h}^{-1}$. Diese Punkte sind in Abb. 23 mit eingetragen. Sie liegen ebenfalls innerhalb des Streubandes, was als Zeichen dafür gewertet werden kann, daß eine Extrapolation zu höheren Spannungen möglich ist.

Eine wichtige Frage ist noch, ob bei einer gegebenen Temperatur eine kritische Spannung existiert, bei der die Kriechverformung einsetzt. Um dieser Frage nachzugehen wurde eine Biegeprobe im zügigen Versuch bei 1300°C bis zum Bruch belastet. Die Belastung erfolgte spannungskontrolliert mit einer Belastungsgeschwindigkeit von $\dot{\sigma}_n = 0,7 \text{ MN/m}^2 \text{ sec}$. Zum Vergleich wurde der gleiche Versuch bei Raumtemperatur durchgeführt. Das Ergebnis ist als Spannungs-Dehnungsdiagramm in Abb. 25 wiedergegeben. Die Raumtemperaturkurve ergibt, wie erwartet, eine Gerade, während der Versuch bei 1300°C von Anfang an eine gekrümmte Kurve ergab, die bei $\sigma_n = 0 \approx t = 0$ mit der Raumtemperaturkurve eine gemeinsame Tangente hat. Die plastische

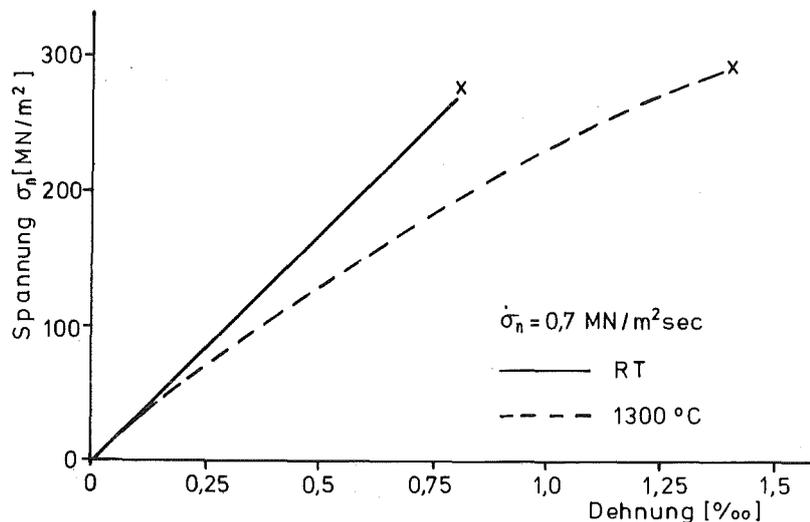


Abb. 25: Spannungs-Dehnungsdiagramm für SiSiC bei Raumtemperatur und bei $T = 1300^\circ\text{C}$ (Material 2)

Deformation setzt bei 1300°C also schon bei sehr geringen Nennspannungen ein, und die Probe erfährt bis zum Bruch eine plastische Verformung von etwa $0,65 \text{ ‰}$.

Als Nebenprodukt aus diesem Versuch fällt der Elastizitätsmodul bei Raumtemperatur ($E_{\text{RT}} = 330 \text{ GN/m}^2$) als Steigung der Raumtemperaturkurve an. Der dynamische E-Modul bei Raumtemperatur, bei einer Frequenz von 4 MHz gemessen, ergab mit $E_{\text{RT, dyn}} = 335 \text{ GN/m}^2$ eine sehr gute Übereinstimmung.

6.5. Der Einfluß der Oxidation auf das Kriechverhalten

Um den Einfluß der Oxidation auf das Kriechverhalten von SiSiC zu untersuchen, wurden 5 Proben von Material 2 nach einer scharfen Voroxidationsglühung (1350°C , 200 h an Luft bei Umgebungsdruck) einem Kriechversuch bei 160 MN/m^2 und 1300°C unterzogen. Der Vergleich der Kriechergebnisse mit den nicht voroxidierten Proben unter gleichen Versuchsbedingungen zeigt nur unwesentliche Unterschiede (Abb. 26).

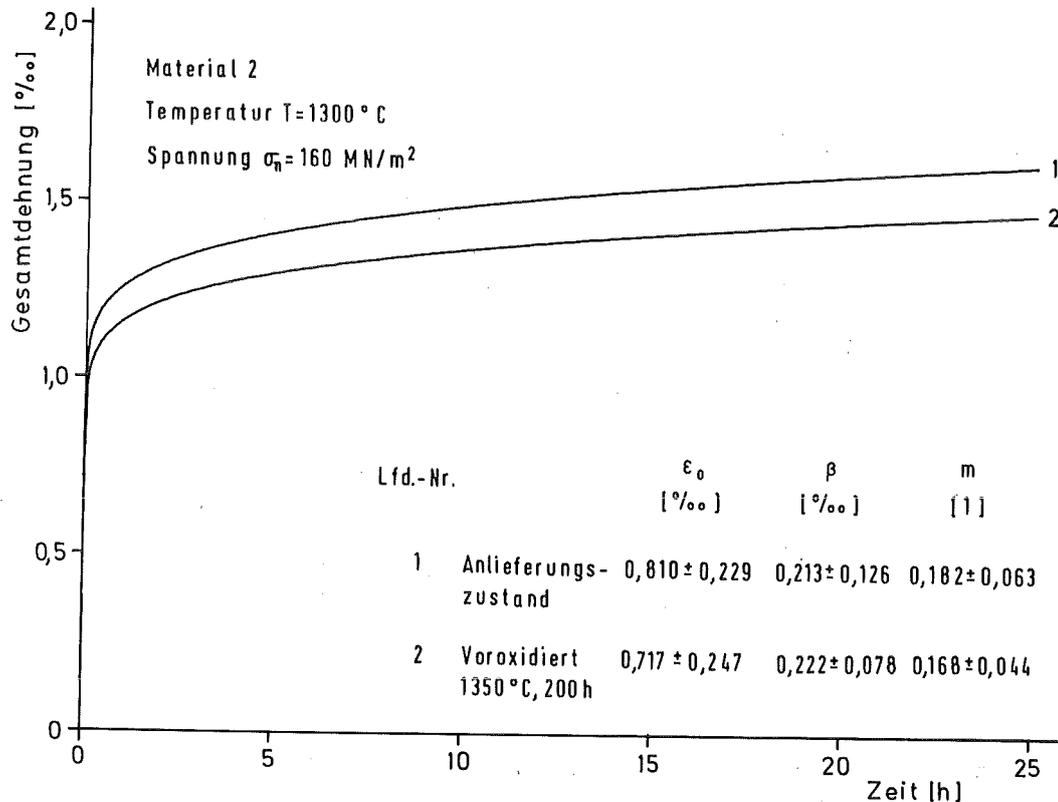


Abb. 26: Vergleich der gemittelten Kriechkurven von SiSiC im Anlieferungszustand und nach einer Voroxidationsbehandlung (Einzelwerte siehe Anhang 2, Tab. A3).

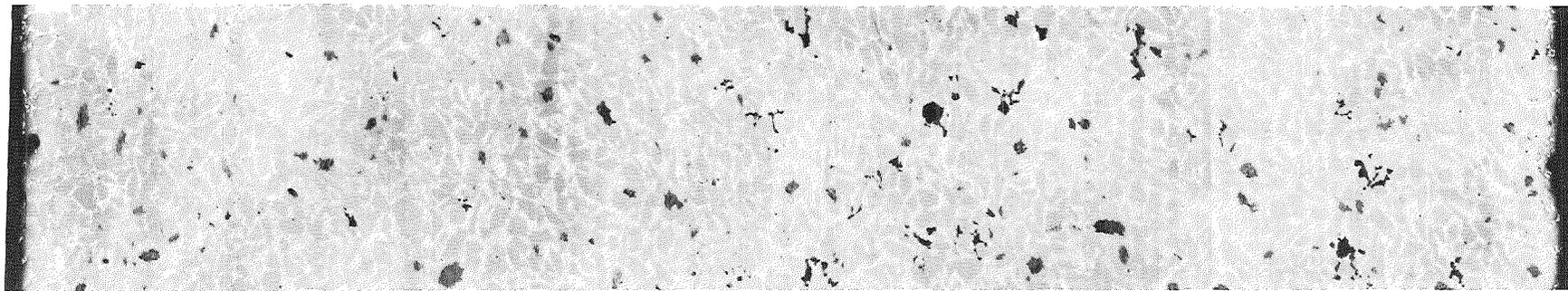
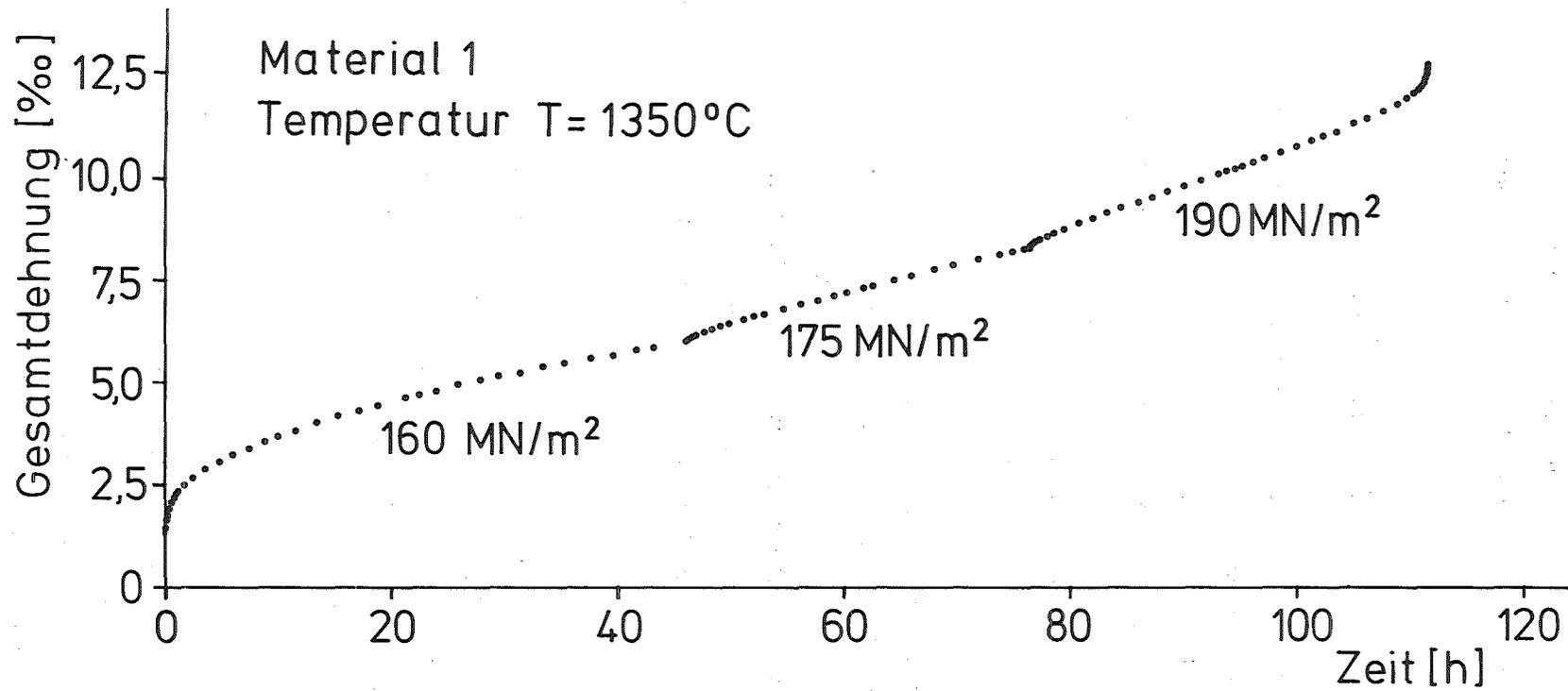
Die Differenz zwischen den Parametern des Übergangskriechens sind derartig gering, daß eine wesentliche Beeinflußung des Kriechverhaltens durch die Oxidationsbehandlung nicht erkennbar ist.

6.6. Der Einfluß der Kriechverformung auf das Gefüge

Keramographische Nachuntersuchungen nach den Kriechversuchen ergaben, daß die Kriechverformung ohne erkennbaren Einfluß auf das Gefüge des SiSiC bleibt, solange die Kriechkurve keine ausgeprägte lineare Kriechkomponente zeigt. Bei Auftreten einer stationären Kriechgeschwindigkeit und insbesondere nach dem Auftreten eines Tertiärbereiches wird in den zugbelasteten Bereichen der Biegeprobe Kriechporosität in der Si-Phase festgestellt. Abb. 27 zeigt die Kriechkurve einer mit den Nennspannungen 160 MN/m^2 , 175 MN/m^2 und 190 MN/m^2 bei 1350°C belasteten Proben von Material 1 mit dem zugehörigen Querschliff. Die Richtung der Zug- bzw. Druckspannungen ist senkrecht zur Bildebene orientiert. Offensichtlich wird die relativ große Gesamtdehnung nur durch die Ausbildung der Kriechporosität ermöglicht. Die meisten Poren sind in der Zugseite der Biegeprobe entstanden, während in der Druckseite nur einige kleiner erkennbar sind.

Im Längsschliff (Abb. 28) erkennt man, daß sich die Poren nicht unbedingt in der Nähe der zugbelasteten Oberfläche bilden. Sie ordnen sich flächenhaft in Ebenen an, die senkrecht zur Spannungsrichtung orientiert sind und treten offensichtlich bevorzugt zwischen zwei SiC-Körnern auf, deren Begrenzungen senkrecht zur Spannungsrichtung liegen.

Die Porenebenen bilden das Vorstadium eines Risses, der durch das Wachstum der Poren entsteht. Solche Porenebenen entstehen an vielen Stellen der Probe gleichzeitig und führen schließlich zur Ausbildung einer Vielzahl von Rissen in der Zugseite der Biegeprobe (Abb. 29). Sobald einer eine kritische Länge erreicht hat, tritt Bruch der Probe ein.



Zugseite ⊗

ungeätzt

100 μm

Abb. 27: Kriechkurve von SiSiC und Kriechporosität in der Zugseite der zugehörigen Biegeprobe (Querschleiff)

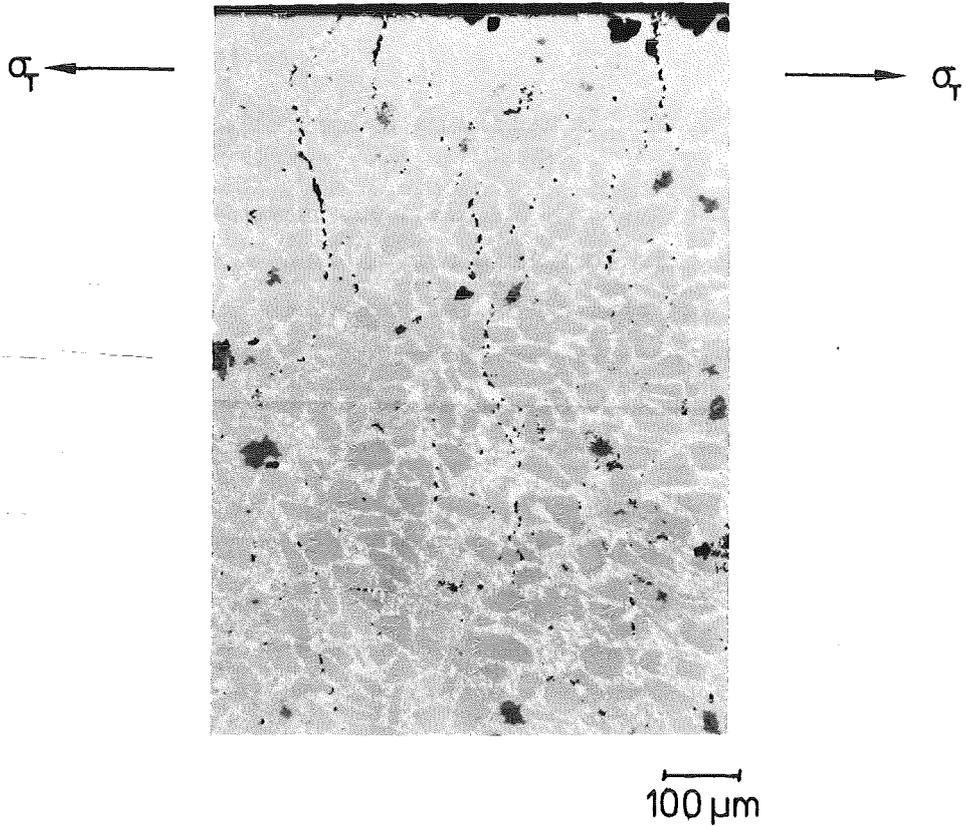


Abb. 28: Ausbildung von Kriechporosität in der Zugseite einer SiSiC-Biegeprobe nach einem Kriechversuch (Material 1).

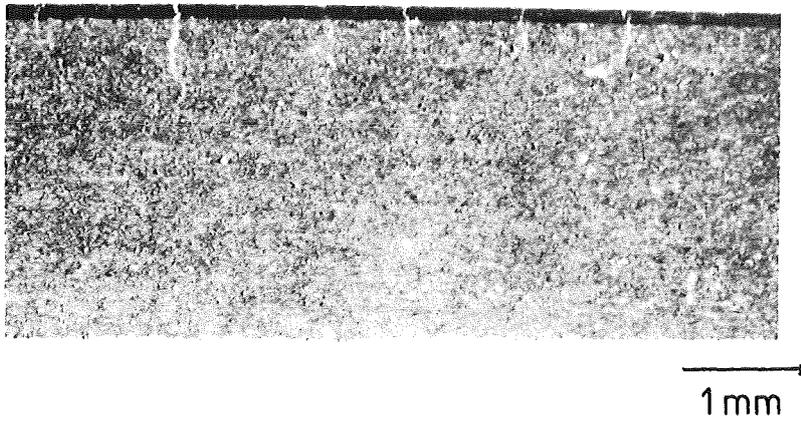


Abb. 29: Risse in der Zugseite einer SiSiC-Biegeprobe nach einem Kriechversuch (Material 1).

6.7. Der Einfluß der Kriechverformung auf die Festigkeit

Von sehr großer Bedeutung für die technische Verwendbarkeit von SiSiC ist der Einfluß der Kriechverformung auf die Festigkeit des Materials. Zur Klärung dieser Frage wurden Heißbiegefestigkeiten gemessen, nachdem die Proben eine Vorbelastung erfahren hatten. Die Versuche wurden in einer Heißbiege-Festigkeitsprüfapparatur durchgeführt, wobei die Proben zwischen der Phase der Vorbelastung und der Messung der Heißbiegefestigkeit nicht abgekühlt wurden. Die Versuche wurden bei 1300°C durchgeführt mit einer Vorlast $\sigma_{n, \text{vorl.}} = 190 \text{ MN/m}^2$. Variiert wurde die Standzeit. Um den Einfluß der Oxidation zu untersuchen, wurde eine Probenreihe getestet, nachdem die Proben ohne Vorlast auf 1300°C gehalten worden waren. Eine zweite Probenreihe wurde bei 1350°C 200 h lang an Luft voroxidiert und dann nach der Vorbelastung mit $\sigma_{n, \text{vorl.}} = 190 \text{ MN/m}^2$ getestet.

Da die Ermittlung der Bruchwahrscheinlichkeit nicht Gegenstand dieser Untersuchung war, wurde jede Versuchsbedingung mit der relativ geringen Probenzahl von 5 Proben abgedeckt. In Abb. 30 ist das Ergebnis dargestellt. Die eingezeichneten Punkte sind die Mittelwerte der 5 Einzelmessungen. Die Einzelergebnisse sind in Anhang 3 tabellarisch wiedergegeben.

Nach der Vorbelastung zeigt Material 2 eine deutliche Festigkeitssteigerung. Ähnlich wie bei den Kriechuntersuchungen hat eine Voroxidationsglühung keinen wesentlichen Einfluß auf die Verfestigung. Der Festigkeitsanstieg ist bei diesem Material nach 6 h im wesentlichen abgelaufen. Anschließend wird nur noch eine leichte Steigerung beobachtet.

Bei Material 3 ist ebenfalls eine anfängliche Verfestigung zu verzeichnen, die jedoch wesentlich geringer ausfällt, als bei Material 2 und schon nach 1 h weitestgehend abgeschlossen ist.

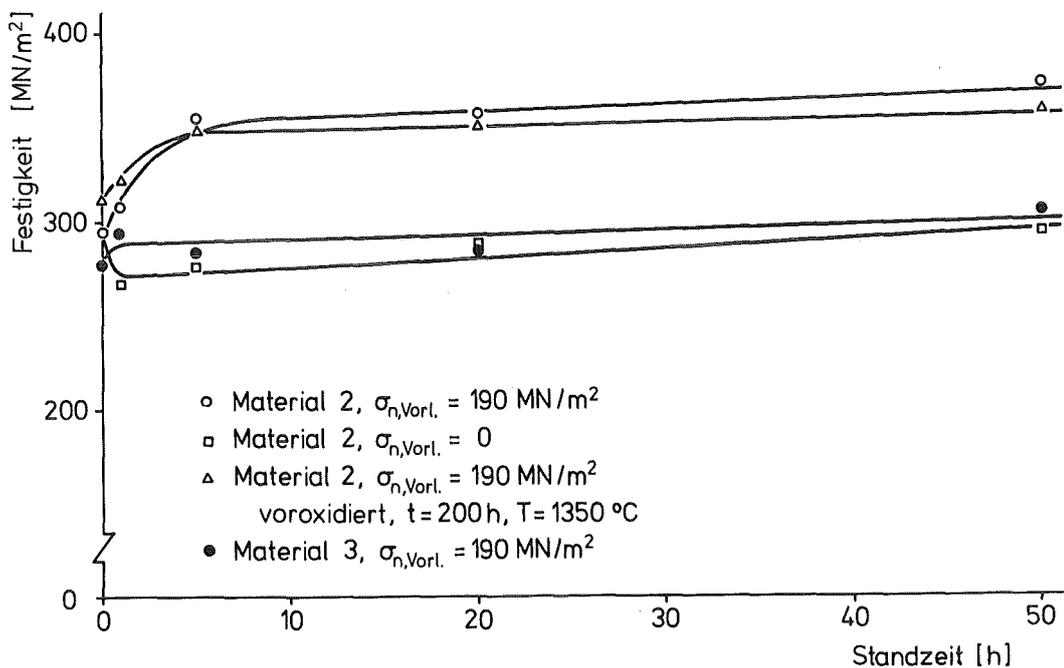


Abb. 30: Festigkeit von SiSiC-Biegeproben nach verschiedenen Vorbelastungszuständen (Temperatur $T = 1300^\circ\text{C}$)

Der anschließende Festigkeitsanstieg verläuft ähnlich wie bei Material 2.

Die Probenserie, die ohne Vorlast gegläht wurde, zeigt am Anfang eine leichte Festigkeitsabnahme. Nach 1 h verläuft die Kurve jedoch mit einer ähnlichen Steigung wie bei den anderen.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Raumtemperaturfestigkeit nach verschiedenen Vorverformungsbehandlungen mit wiederum 5 Proben je Versuchsbedingung untersucht.

Dabei wurde darauf geachtet, daß die Proben in der Lage geprüft wurden, wie sie während der Kriechverformung in der Apparatur eingebaut waren. In einer weiteren Serie wurden die Zug- und Druckseite vertauscht. Das Ergebnis ist in Abb. 31 dargestellt. Die Werte der Einzelmessungen sind in Anhang 3 zusammengestellt.

Auch bei dieser Versuchsserie (mit Ausnahme der letzten Variante) ist eine erhebliche Festigkeitssteigerung zu verzeichnen. Sie nimmt jedoch mit zunehmender Vorlast ab.

Wird jedoch die Spannungsrichtung umgedreht, so tritt ein Abfall der Festigkeit gegenüber dem Anlieferungszustand ein.

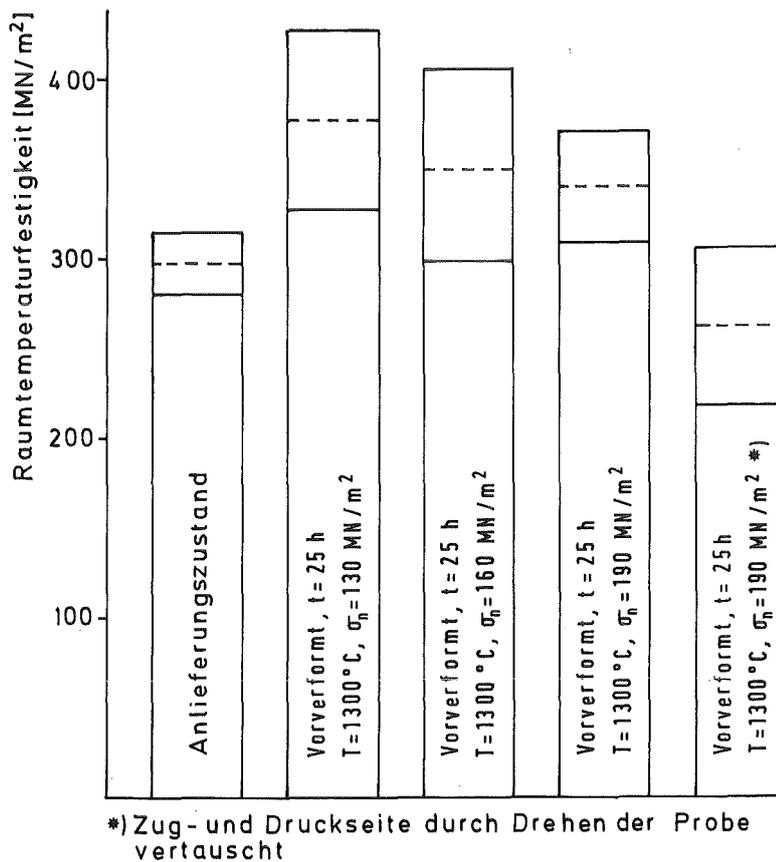


Abb. 31: Raumtemperaturfestigkeit von SiSiC nach Kriechversuchen unter verschiedenen Versuchsbedingungen (Material 2)

6.8. Das Relaxationsverhalten von SiSiC

Wertvolle zusätzliche Information zum Langzeit-Verformungsverhalten erhält man aus Relaxationsversuchen. Bei diesem Versuchstyp wird eine Probe mit einer Nennspannung belastet und anschließend die Dehnung konstant gehalten. Registriert wird dann die Veränderung der Nennspannung mit der Zeit.

Die Versuche wurden im Biegeversuch in einer Universalprüfmaschine durchgeführt. In Abb. 32 ist die Belastungskurve schematisch wiedergegeben. Die anfängliche Belastungsgeschwindigkeit betrug $10 \text{ MN/m}^2 \text{ sec}$. Es wurden Relaxationsversuche nach zwei verschiedenen Vorverformungsgraden durchgeführt. Zum einen wurde die Relaxation sofort nach Erreichen der Nennspannung gemessen ($t_h=0$), zum anderen wurde die Probe $t_h = 1,5 \text{ h}$ bei der Nennspannung gehalten. Im zweiten Fall konnte sich die Probe während der Zeit t_h durch Kriechen verformen.

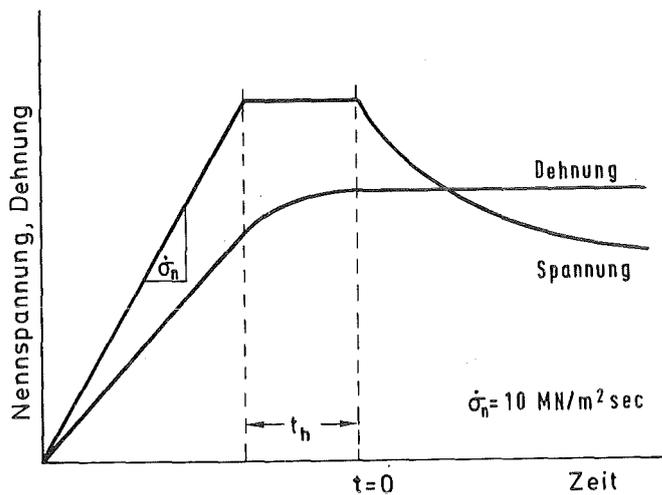


Abb. 32: Schematischer Verlauf der Nennspannung und der Dehnung in Abhängigkeit von der Zeit im Relaxationsversuch.

In allen Fällen wurde die Zeit ab dem Beginn der Relaxationsmessung gestopt.

In Abb. 33 ist das Ergebnis für Material 2 wiedergegeben. Die Nennspannung σ_n ist bezogen auf die Anfangsnennspannung $\sigma_n(t=0)$. Deutlich zu entnehmen ist die mit der Dehnung abnehmende Fähigkeit des Materials zu relaxieren. Während bei der niedrigen Anfangsbelastung die Spannung ohne Vorbelastung auf 50% relaxierte, war die Spannungsrelaxation nach 1,5 h Vorbelastung nur noch sehr gering. Bei der höheren Belastung fiel der relative Spannungsabfall niedriger aus. Die Spannungsrelaxation nach der Vorbelastung war in diesem Fall größer.

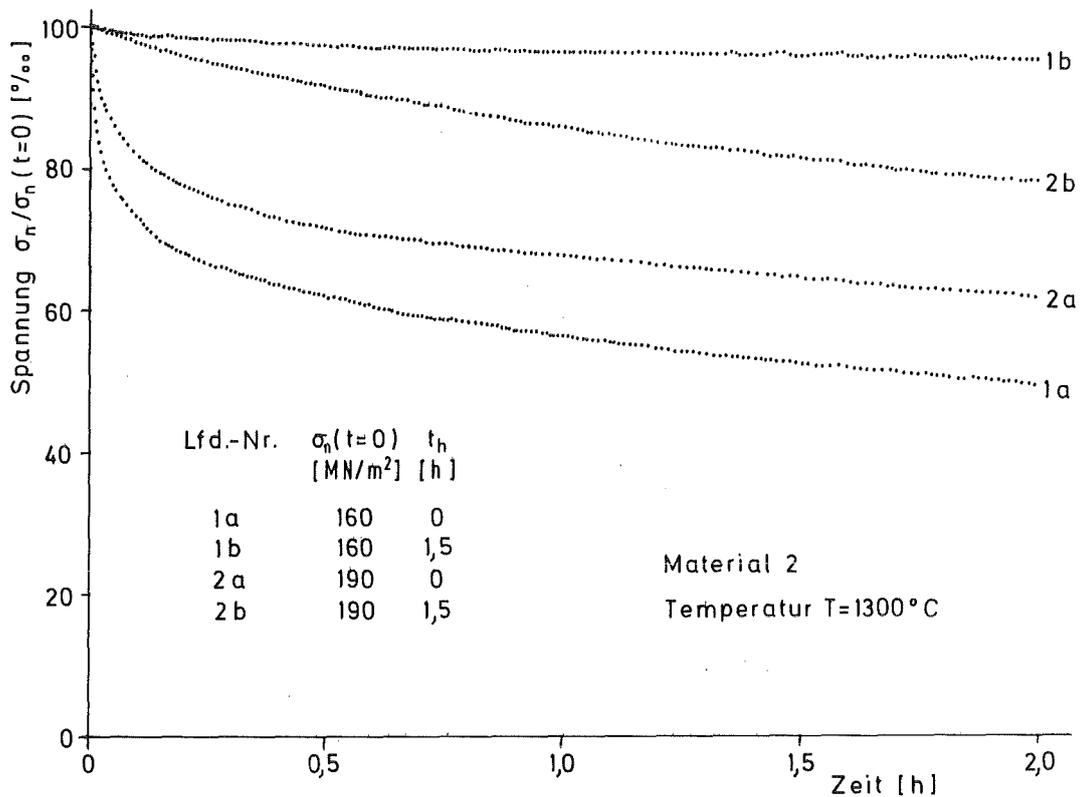


Abb. 33: Spannungsrelaxation von SiSiC ohne vorherige Kriechverformung und nach 1,5 h Kriechverformung.

Betrachtet man die Dehnung, die bei einer bestimmten Nennspannung nach der Zeit t_0 (z.B. $t_0 = 1,5$ h) erreicht wurde und bezieht sie auf die im Versuchszeitraum (z.B. $t = 25$ h) erreichte Gesamtdehnung, so erkennt man eine Zunahme des Verhältnisses $\epsilon(t = 1,5h) / \epsilon(t = 25h)$ mit fallender Anfangs-Nennspannung (Abb. 34). Bei kleiner Nennspannung wird relativ früh ein (bezogen auf die erreichbare Gesamtdehnung) großer Dehnungsbetrag erreicht. Das Material erreicht also früh die Grenze der Verformbarkeit und verliert damit die Fähigkeit, Spannungen durch Relaxationsprozesse abzubauen auch früher.

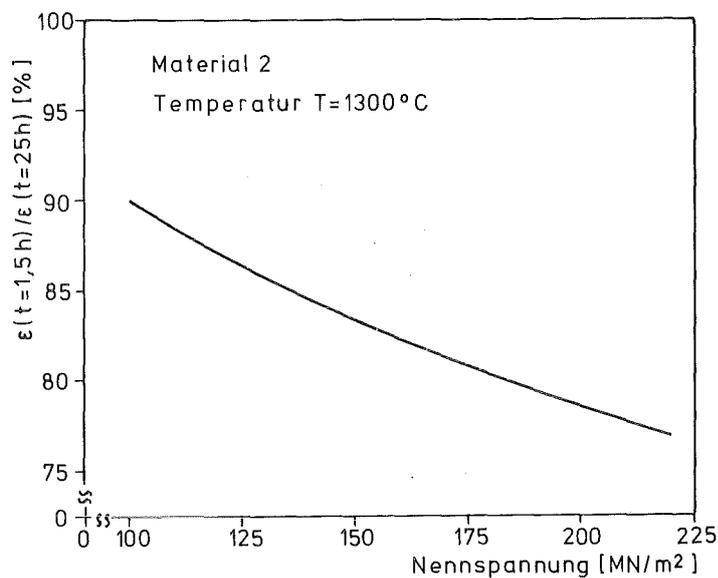


Abb. 34: Verhältnis der nach $t = 1,5$ h erreichten Dehnung zur Gesamtdehnung nach $t = 25$ h als Funktion der Anfangs-Nennspannung im Kriechversuch (Die Daten zur Berechnung des Diagramms sind aus Abb. 22 entnommen).

7. Berechnung der Zeitabhängigkeit der Spannungsverteilung in der Biegeprobe

Die bisherigen Betrachtungen wurden unter der Annahme angestellt, daß die Spannung linear über den Probenquerschnitt verteilt ist. Der Berechnung der Spannungsverteilung und insbesondere der Nennspannung (= Randspannung) lagen die Annahmen der linearen Elastizitätstheorie zugrunde (Gleichung 5). Diese Betrachtungen können auf die Verhältnisse während der plastischen Verformung übertragen werden, wenn das Material lineare Materialgesetze zeigt. Bei nichtlinearen Stoffgesetzen wird sich während der plastischen Verformung eine nichtlineare Spannungsverteilung einstellen, deren Berechnung im folgenden vorgestellt werden soll. Die Herleitung ist in Anhang 4 zusammen mit der Nomenklatur zusammengestellt.

7.1. Grundlagen und allgemeine Lösung

Für den Fall, daß die Kriechverformung eines Materials im wesentlichen durch stationäres Kriechen bestimmt wird und die stationäre Kriechgeschwindigkeit die Spannungsabhängigkeit

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

zeigt, hat Timoshenko [143] die Spannungsverteilung in der Biegeprobe berechnet:

$$\sigma(y) = \sigma_n \frac{2n+1}{3n} \left(\frac{2y}{h}\right)^{1/n}. \quad (16)$$

y ist der Abstand von der neutralen Faser und σ_n die Nennspannung.

Zeigt das Material unterschiedliches Kriechverhalten unter Zug- und Druckspannungen, so wandert die neutrale Faser aus der Mitte der Probe heraus. Auch für diesen Fall kann die Spannungsverteilung

berechnet werden [144]. Mit dem Verhältnis der Druck- bzw. Zugspannungen, die auf gleiche Kriechgeschwindigkeiten führen

$$S = \frac{\sigma_C}{\sigma_T} \quad (17)$$

erhält man das Verhältnis der Höhen der zug- und druckbelasteten Zonen zu

$$\frac{h_T}{h_C} = S^{\frac{n}{n+1}} \quad (18)$$

und die stationäre Spannungsverteilung zu

$$\sigma_T(y) = \sigma_n \frac{2n+1}{6n} \left(1 + S^{-\frac{n}{n+1}}\right) \left(\frac{y}{h_T}\right)^{1/n} \quad (19a)$$

für die Zugseite und

$$\sigma_C(y) = \sigma_n \frac{2n+1}{6n} \left(1 + S^{\frac{n}{n+1}}\right) \left(\frac{y}{h_C}\right)^{1/n} \quad (19b)$$

für die Druckseite. y ist wieder der Abstand von der neutralen Faser. Gleichung (19) enthält Gleichung (16) als Spezialfall ($S = 1$). Sie wurden hergeleitet aus dem Gleichgewicht der Kräfte und Momente im Biegebalken und stellen die stationäre Lösung für die Spannungsverteilung dar.

Von besonderem Interesse ist nun der zeitliche Verlauf der Spannungsverteilung. Zu ihrer Berechnung wird das Kräfte- und Momentengleichgewicht am idealisierten, unendlich langen Stab betrachtet. Der Berechnung liegt die Hypothese von Bernoulli (ebene Querschnitte bleiben eben) zugrunde.

Der Biegestab sei in Elemente der Höhe dy und der Breite b parallel zur Stabachse aufgeteilt. Die Verformung jedes Elementes soll durch ein Maxwell-Element mit nicht-linearem Dämpfer beschrieben werden (Abb. 35). Das Kräftegleichgewicht eines Elementes kann dann geschrieben werden als

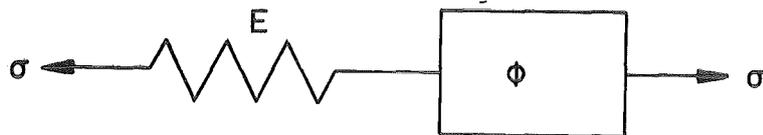


Abb. 35: Rheologisches Modell der Verformung

$$d\sigma = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial t}\right)_\varepsilon dt + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\varepsilon}\right)_t d\varepsilon. \quad (20)$$

Auf der rechten Seite bedeutet $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial t}\right)_\varepsilon dt$ die Spannungsänderung durch Relaxationsprozesse bei konstanter Dehnung (Relaxationsterm) und $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\varepsilon}\right)_t d\varepsilon$ beschreibt die Spannungsänderung aufgrund der Durchbiegung bei festgehaltener Zeit (Dehnungsterm). Die Integration von Gleichung (20) über die Zeit liefert zeitabhängig die Spannung in jedem Element und damit die Spannungsverteilung in dem Biegestab

$$\sigma(y,t) = \int_0^t d\sigma(y,t). \quad (21)$$

Der Lösungsweg für (21) ist in Anhang 4 gezeigt.

7.2. Numerische Lösungen und Vergleich mit den experimentellen Daten

Wie die Herleitung zeigt, ist die Verformung der Biegeprobe eine Funktion der Spannungsverteilung (Gleichung A9, A10). Die Kriechkurve demonstriert daher nicht das Kriechverhalten der Randbereiche, sondern ist als Summe der Beiträge jedes einzelnen Balkenelementes zu sehen.

Im folgenden soll die Spannungsverteilung in der Biegeprobe für zwei verschiedene Relaxationsfunktionen ϕ und die daraus gerechneten Kriechkurven diskutiert und mit Messwerten verglichen werden. Im ersten Fall ist die Funktion ϕ von der Dehnung unabhängig. Im zweiten Fall wird eine von der Spannung und der Dehnung abhängige Funktion $\phi(\sigma, \epsilon)$ betrachtet. Eine Zeitabhängigkeit des Materialverhaltens wird nicht diskutiert.

7.2.1. Spannungsverteilung bei dehnungsunabhängigem Materialverhalten

Das dehnungsunabhängige Materialverhalten soll durch die Funktion

$$\phi(\sigma) = A \sigma^n \quad (22)$$

beschrieben werden. Sie ist identisch mit dem Norton'schen Ansatz für die Spannungsabhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit. Unterschiedliches Kriechverhalten unter Zug- und Druckspannungen wird durch einen Faktor $1/S$ charakterisiert. S bezeichnet das Verhältnis zwischen Druck- und Zugspannungen ($\sigma_C/\sigma_T = S$), die auf gleiche Kriechgeschwindigkeiten führen. In der Literatur wird dieses Verhältnis mit $S = 10$ [145,146] bis $S = 7$ [147] angegeben. Mit diesem Verhältnis erhält man unterschiedliche Relaxationsfunktionen für zug- und druckbeanspruchte Probenbereiche. Sie lauten

$$\phi_T(\sigma) = A \sigma^n \quad (23a)$$

für die Zugseite und

$$\phi_C(\sigma) = A \left(\frac{\sigma}{S}\right)^n \quad (23b)$$

für die Druckseite. Im folgenden wird das unterschiedliche Materialverhalten unter Zug- und Druckspannungen als asymmetrisches Verhalten bezeichnet.

In Abb. 36 ist die Spannungsverteilung als Funktion der Zeit wiedergegeben. Der Spannungsexponent wurde mit den bei keramischen Werkstoffen häufig beobachteten Wert $n = 2$ festgelegt. Der Strukturparameter $A = 6 \cdot 10^{-9} \text{ mm}^4/\text{N}^2\text{h}$ wurde so gewählt, daß sich eine Kriechgeschwindigkeit von $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ 1/h}$ errechnet, und der Unsymmetriefaktor mit $S = 10$ angenommen.

Ausgehend von der linearen Spannungsverteilung zum Zeitpunkt $t = 0$ nimmt bei symmetrischem Materialverhalten (Abb. 36a), die Spannung in Zug- und Druckrandfaser ab, während sie in der Nähe der Probenmitte ansteigt. Im symmetrischen Fall (Abb. 36b) fällt die Spannung an der Zugrandfaser ebenfalls ab, während sie in der Druckrandfaser einen wesentlich höheren Wert annimmt. In diesem Fall wandert die neutrale Faser aus der Probenmitte fort in den Bereich der ursprünglichen Druckspannungen.

Für lange Zeiten nähert sich die Spannungsverteilung **asymptotisch** der für stationäre Bedingungen gerechneten Verteilung nach Gleichung (19) (Abb. 37).

Von besonderem Interesse ist nun die Zeit bis zum Erreichen stationärer Spannungen in der Biegeprobe. Als Maß hierfür kann die Zeit dienen, die benötigt wird, um 90% der Spannungsumverteilung ablaufen zu lassen, wenn also

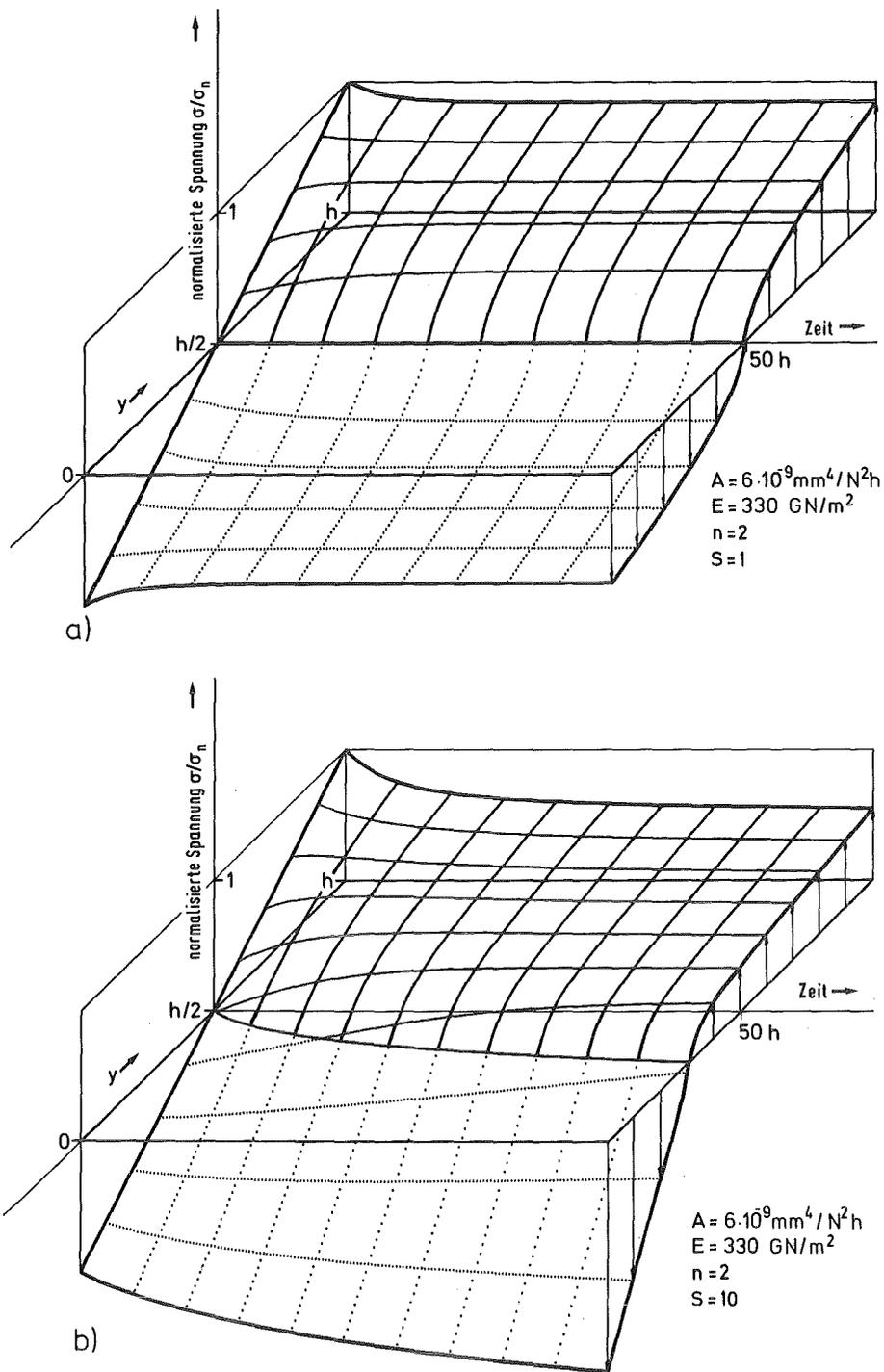


Abb. 36: Zeitabhängigkeit der Spannungsverteilung in einer Biegeprobe bei nichtlinearem Werkstoffverhalten nach Gleichung 23 (Nennspannung $\sigma_n = 100 \text{ MN/m}^2$)
a) symmetrisches Materialverhalten ($S=1$)
b) asymmetrisches Materialverhalten ($S=10$)

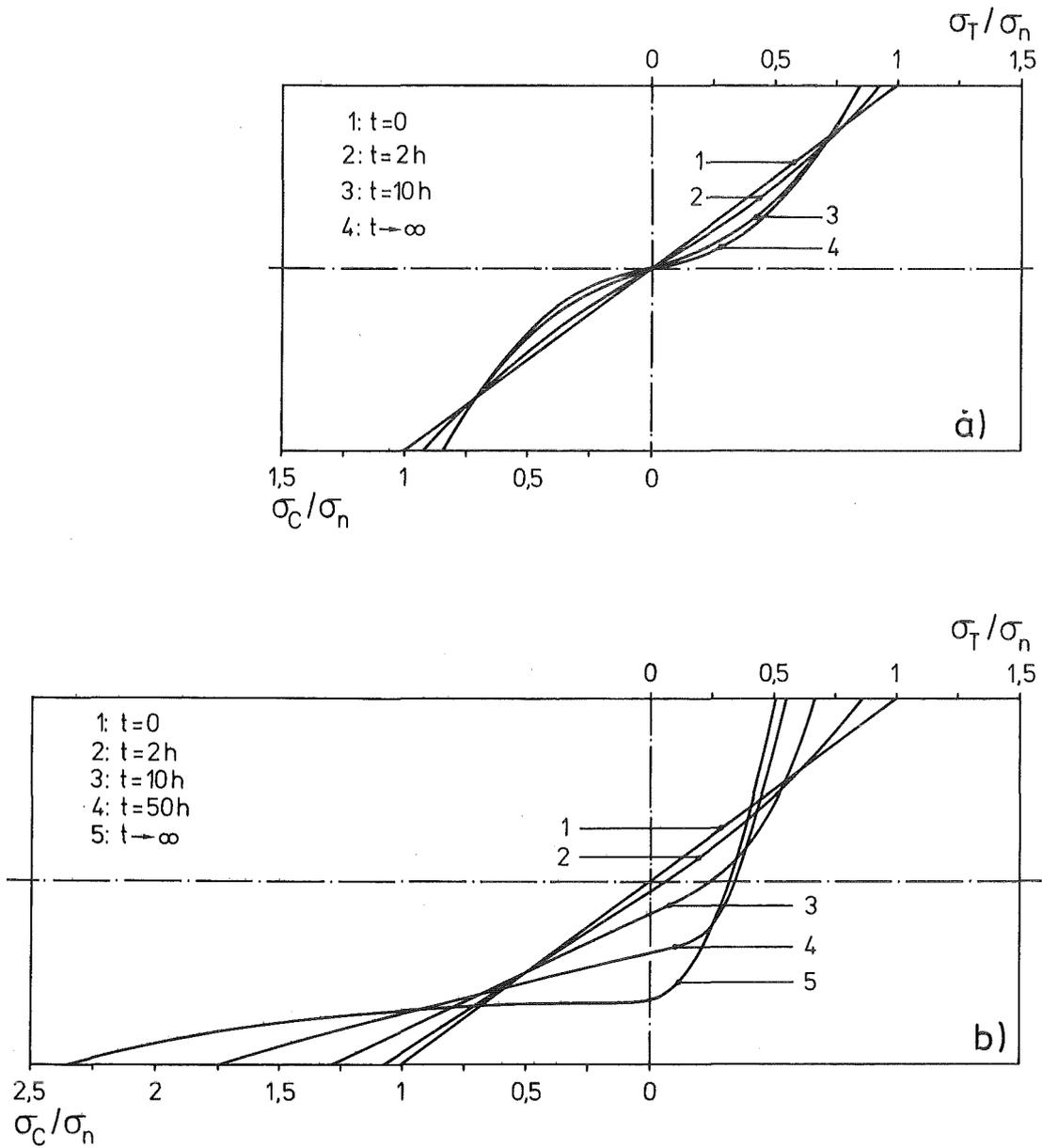


Abb. 37: Spannungsverteilung zu verschiedenen Zeitpunkten während des Biegekriechversuchs bei Materialverhalten entsprechend Gleichung 23 ($A = 6 \cdot 10^{-9} \text{ mm}^4/\text{N}^2\text{h}$, $n = 2$, Nennspannung $\sigma_n = 100 \text{ MN/m}^2$)
 a) symmetrisches Materialverhalten ($S=1$)
 b) asymmetrisches Materialverhalten ($S=10$)

$$\frac{\sigma_n - \sigma_s^*(t_s)}{\sigma_n - \sigma_s^*} = 0,9 \quad (24)$$

ist. Die gleiche Überlegung kann man anstellen für die Lage der neutralen Faser und erhält dann die Zeit aus dem Verhältnis

$$\frac{h/2 - h_C(t_s)}{h/2 - h_{Cs}} = 0,9. \quad (25)$$

σ_s^* ist die stationäre Randfaserspannung nach Gleichung (19) und h_{Cs} die stationäre Lage der neutralen Faser. Sie bekommt man mit der Beziehung $h_C + h_T = h$ aus Gleichung (18). Die Auftragung

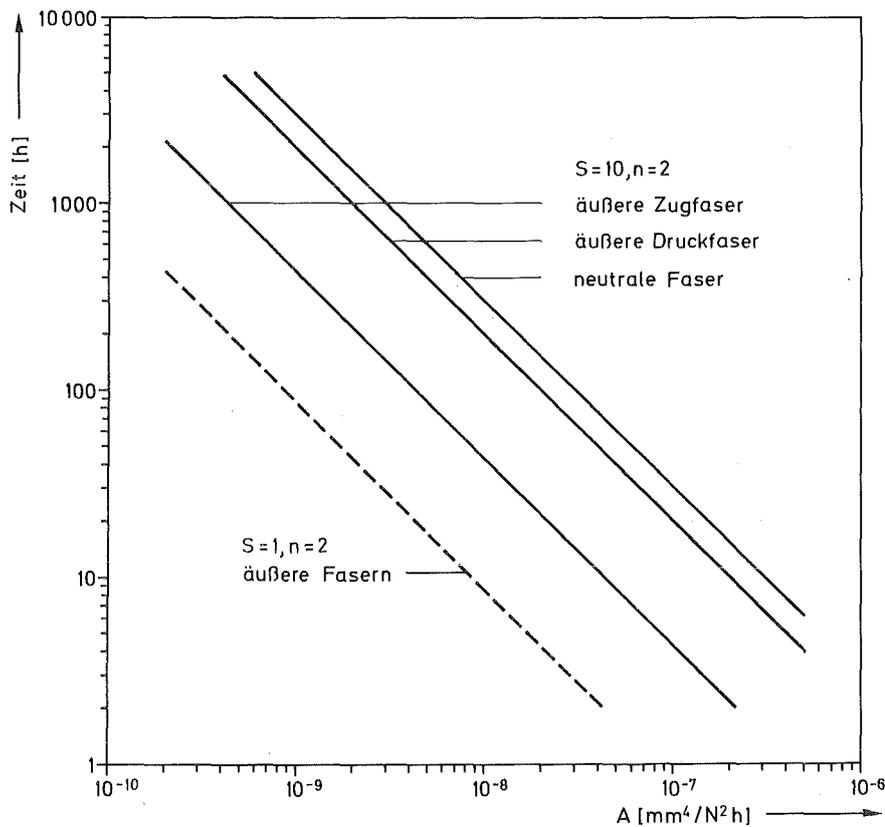


Abb. 38: Zeit t_s , die bis zum Erreichen der stationären Lage der neutralen Faser verstreicht, als Funktion von A bei nicht linearem Materialverhalten nach Gleichung 23 (Nennspannung $\sigma_n = 100 \text{ MN/m}^2$)

der Zeit t_s als Funktion des Parameters A in doppeltlogarithmischen Koordinaten ergibt Geraden mit der Steigung -1 für das symmetrische, wie für das asymmetrische Werkstoffverhalten (Abb. 38). Im letzteren Fall gilt das Gleiche für die Lage der neutralen Faser. Die Zeit t_s verläuft also proportional $1/A$, während die stationäre Spannungsverteilung selbst von A unabhängig ist. Sie wird nur vom Spannungsexponenten n und von S beeinflusst.

Die aus der Relaxationsfunktion (23) resultierenden Kriechkurven sind in Abb. 39 für verschiedene A und dem Spannungsexponenten $n = 2$ dargestellt. Es ist wiederum symmetrisches und unsymmetrisches ($S = 10$) Werkstoffverhalten berücksichtigt. Bei $S = 1$ würde sich trotz der erheblichen Spannungsumverteilung eine

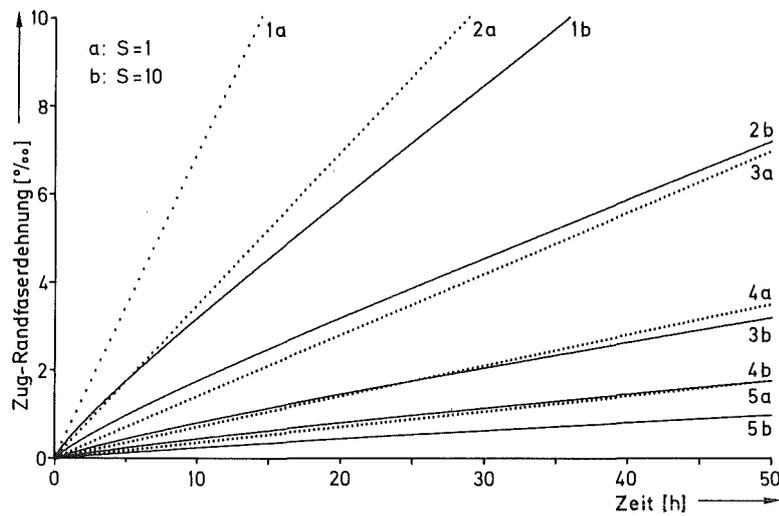


Abb. 39: Berechnete Randdehnungen bei nichtlinearem Materialverhalten entsprechend Gleichung 23 (Nennspannung $\sigma_n = 100 \text{ MN/m}^2$)

$$1 : A = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^4 / \text{N}^2 \cdot \text{h}$$

$$3 : A = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^4 / \text{N}^2 \cdot \text{h}$$

$$5 : A = 5 \cdot 10^{-9} \text{ mm}^4 / \text{N}^2 \cdot \text{h}$$

$$2 : A = 5 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^4 / \text{N}^2 \cdot \text{h}$$

$$4 : A = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^4 / \text{N}^2 \cdot \text{h}$$

lineare Kriechdehnung einstellen. Bei asymmetrischem Werkstoffverhalten würde sich anfänglich ein Bereich abnehmender Kriechgeschwindigkeit einstellen. Die Geschwindigkeitsabnahme reicht aber nicht aus, die gemessenen, im Vergleich zur erreichten Gesamtdehnung großen Primärbereiche des SiSiC zu erklären.

7.2.2. Spannungsverteilung bei dehnungsabhängigem Materialverhalten

Zur Beschreibung der Dehnungsabhängigkeit des Materialverhaltens wird die Relaxationsfunktion in Kap. 7.2.1. abgewandelt, so daß der Strukturparameter exponentiell von der Dehnung selbst abhängt

$$\phi(\sigma, \epsilon) = A_0 \exp(-B\epsilon) \sigma^n. \quad (26)$$

In diesem Fall wird der Strukturfaktor mit zunehmender Dehnung immer kleiner und strebt im Grenzwert $\epsilon \rightarrow \infty$ gegen Null. Die Verformung wird also mit zunehmender Dehnung immer mehr erschwert; (26) beschreibt eine mit fortschreitender Dehnung zunehmende Materialverfestigung (strain hardening). Eine Begründung für (26), sowie die Festlegung der Parameter erfolgt in Kapitel 8.2.1.1.

Eine Spannungsverteilung, gerechnet mit der Relaxationsfunktion nach (26), ist in Abb. 40a wiedergegeben. Auch bei einem solchen Materialverhalten nimmt die Randspannung am Anfang des Kriechversuches ab. Sie steigt dann aber nach Erreichen eines Minimums wieder an. Die Ursache hierfür liegt in der exponentiellen Abhängigkeit des Strukturfaktors von der Dehnung. Da die Dehnung linear mit dem Abstand von der Probenmitte zunimmt, verändert sich der Strukturfaktor am Probenrand am stärksten, was identisch ist mit einer größeren Verfestigung. Die zugehörige berechnete Kriechkurve in Abb. 40b zeigt jetzt eine stark abnehmende Kriechgeschwindigkeit mit der Zeit.

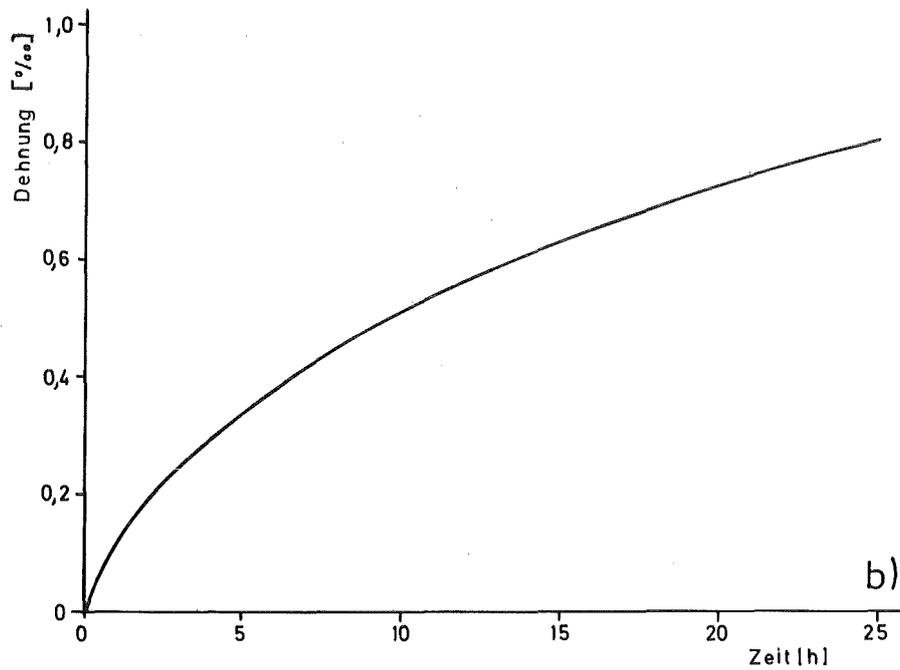
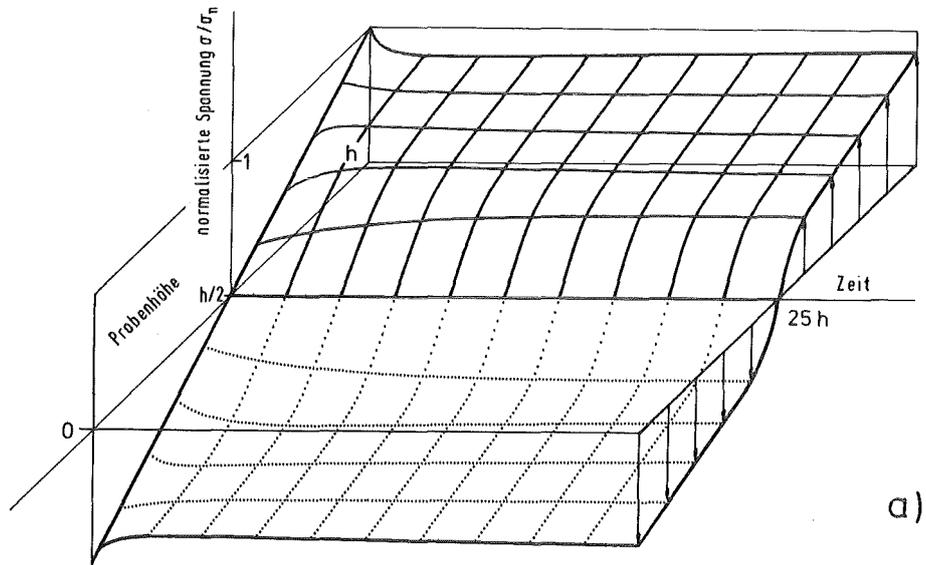


Abb. 40: Zeitabhängigkeit der Spannungsverteilung (a) und der Randdehnung (b) bei dehnungsabhängigem Materialverhalten entsprechend Gleichung (26) ($A_0 \approx 10^{-12} \text{ mm}^5/\text{N}^5\text{h}$, $B = 0,003$, $n = 5$, Nennspannung $\sigma_n = 160 \text{ MN/m}^2$)

8. Diskussion der Ergebnisse

8.1. Einfluß der Oxidation auf das Materialverhalten

Die Untersuchungen zur passiven Oxidation von SiSiC zeigten, daß die inhärent guten Oxidationseigenschaften von Silizium und Siliziumkarbid auch dem Verbundwerkstoff SiSiC eigen sind. Die Massenzunahmen sind sehr gering, so daß ein Einfluß der Oxidschichtdicke bzw. der Verringerung des Probenquerschnittes auf die gemessenen Kriechkurven vernachlässigt werden kann.

In gleicher Weise ist eine innere Oxidation in der Si- bzw. SiC-Phase zu vernachlässigen, da die Löslichkeit von Sauerstoff in diesen Phasen nur sehr gering ist. Schließlich scheinen mögliche Oxidationseinflüsse in den Grenzflächen zwischen Silizium und Siliziumkarbid keine große Bedeutung für die Hochtemperatureigenschaften zu haben. Sowohl die Kriechkurven, als auch die Festigkeit von unter scharfen Bedingungen voroxidierten Proben zeigen keinen signifikanten Unterschied zu den Proben, die im Anlieferungszustand getestet wurden.

Dagegen zeigte das SiSiC eine erhebliche aktive Oxidationsrate bei geringen Sauerstoffpartialdrücken und hohen Temperaturen. Die aktive Oxidation wird im wesentlichen bestimmt durch die Reaktion von freiem Silizium mit Sauerstoff. Bei geringen Sauerstoffpartialdrücken bildet sich dann nicht das schutzschichtbildende SiO_2 , sondern das bei hohen Temperaturen flüchtige SiO. Durch den Abtrag von freiem Silizium aus den Randschichten der Probe kommt es zur Ausbildung von Poren am Probenrand und somit zur Schwächung der Probe.

8.2. Das Kriechverhalten

8.2.1. Das Übergangskriechen

8.2.1.1. Mathematische Zusammenhänge

In Kapitel 6.2. wurde gezeigt, daß die Kriechdehnung von SiSiC sehr gut durch die Funktion

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + \beta \left(\frac{t}{t_0}\right)^m + \dot{\varepsilon}_s t \quad (10)$$

in ihrer Zeitabhängigkeit beschrieben wird. Im folgenden sollen einige mathematische Zusammenhänge aufgezeigt werden, die es erlauben, die Kriechkurve im Hinblick auf die wirkenden Mechanismen zu interpretieren.

Wie die Messungen in Kapitel 6.4. ergaben, zeigt SiSiC im wesentlichen ein Übergangskriechen. Bei Materialien mit guter Mikrostruktur ist die stationäre Komponente vernachlässigbar. Sie tritt dann nur bei sehr hohen Belastungen auf.

Bei vernachlässigbarem stationärem Kriechen kann die Kriechkurve in der doppeltlogarithmischen Auftragung

$$\log (\varepsilon(t) - \varepsilon_0) \text{ vs } \log \left(\frac{t}{t_0}\right)$$

als Gerade dargestellt werden, wobei sich m als Steigung und β als Ordinatenabschnitt bei $t/t_0 = 1$ ergeben.

Durch Differenzieren nach der Zeit erhalten wir aus (10) die Geschwindigkeit der transienten Komponente zu

$$\dot{\varepsilon}(t) = m \beta \left(\frac{t}{t_0}\right)^{m-1}$$

oder

$$\dot{\varepsilon}(t) = \text{const} \cdot \left(\frac{t}{t_0}\right)^{m-1} \quad (27)$$

(27) ist identisch mit der üblicheren Darstellung des Übergangskriechens in der Form

$$\dot{\varepsilon}(t) = a \left(\frac{t}{t_0}\right)^{-c}, \quad (28)$$

wobei dann $c = 1-m$ ist.

Obwohl die Beschreibung der transienten Komponente mit (10) bzw. mit (28) mathematisch gleichwertig ist, ist die numerische Handhabung von (10) einfacher, da die Differentiation der Kriechkurve nach der Zeit entfällt. Von Nachteil ist, daß sich im Grenzwert $t \rightarrow 0$ eine unendlich große Kriechgeschwindigkeit ergibt, was natürlich unrealistisch ist.

Setzt man $m=0$ in (27) bzw. $c=1$ in (28) ein, so kommt man zum sogenannten logarithmischen Kriechen. Die Kriechdehnung ist dann eine Funktion des natürlichen Logarithmus der Zeit

$$\varepsilon(t) = a \ln \left(\frac{t}{t_0}\right). \quad (29)$$

Hier erkennt man für $0 < \frac{t}{t_0} < 1$ die unrealistische negative Dehnung. Die Nachteile von (28) und (29) sind leicht zu beheben, wenn (29) in abgewandelter Form geschrieben wird [148]:

$$\varepsilon(t) = a \ln \left(\frac{t}{t_0} + 1\right). \quad (30)$$

(30) ist für Zeiten $\left(\frac{t}{t_0}\right) \gg 1$ mit (29) bzw. (28) identisch und für Zeiten $(t/t_0) \rightarrow 0$ entfallen die nachteiligen Eigenschaften.

Im folgenden soll ein Ansatz für das Kriechen vorgestellt werden, der auf eine logarithmische Abhängigkeit der Kriechdehnung von der Zeit entsprechend (30) führt. Wandelt man den Norton'schen Kriechansatz $\dot{\epsilon} = A\sigma^n$ derart ab, daß der Strukturparameter A exponentiell von der Dehnung selbst abhängt

$$\dot{\epsilon}(\sigma, \epsilon) = A_0 \exp(-B\epsilon) \cdot \sigma^n \quad (31)$$

und integriert (31) bei konstanter Spannung σ über die Zeit, so erhält man die Dehnung ϵ zu

$$\epsilon = \frac{1}{B} \ln (BA_0 \sigma^n t + 1). \quad (32)$$

(32) ist identisch mit (30). Durch Koeffizientenvergleich erhält man

$$a = \frac{1}{B}. \quad (33)$$

(32) führt schließlich auf die Anfangsgeschwindigkeit

$$\dot{\epsilon}(t=0) = A_0 \sigma^n. \quad (34)$$

Das logarithmische Kriechen kann also als Spezialfall aufgefaßt werden, wo der Strukturparameter des Norton'schen Kriechansatzes exponentiell von der Dehnung selbst abhängt und ist somit ein Spezialfall des "strain hardening". Auch für diesen Kriechansatz wurde die Spannungsverteilung als Funktion der Zeit in Kapitel 7.2.2. berechnet. Die Relaxationsfunktion $\phi(\sigma, \epsilon)$ wurde hierfür gleich $\dot{\epsilon}(\sigma, \epsilon)$ aus (31) gesetzt.

Charter et al. [36] fanden an SiSiC einen Spannungsexponenten von $n = 5,7$ und wiesen bei elektronenmikroskopischen Nachuntersuchungen an kriechverformten SiSiC-Proben lokale Versetzungsbewegung in SiC-Körnern nach. Für die Berechnung der Spannungsverteilung wurde daher $n = 5$ festgelegt. Aus (34) findet man mit der Anfangsgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}(t=0) = 0,1 \text{ 1/h}$ bei $\sigma_n = 160 \text{ MN/m}^2$ den Strukturparameter $A_0 = 1 \cdot 10^{-12} \text{ mm}^5 / \text{N}^5 \text{ h}$. Der Parameter B im Exponentialterm von (31)

wurde so gewählt, daß die gerechnete Kriechdehnung nach (A12, Anhang 4) gleich der gemessenen transienten Dehnung nach (10) bei einem Kriechversuch von 25 h Dauer war.

8.2.1.2. Mikrostrukturelle Interpretation des Übergangskriechens

Logarithmisches Kriechen wird bei Metallen häufig bei sehr niedrigen Temperaturen gefunden, wo Erholungs- und Rekristallisationsprozesse im Werkstoff nicht ablaufen können, thermisch aktivierte Prozesse also vernachlässigbar sind [149,150]. Für Kupfer fand Wyatt [151] im Temperaturbereich $-196^{\circ}\text{C} < T < 70^{\circ}\text{C}$ eine ausgeprägte logarithmische Abhängigkeit der Dehnung von der Zeit. Er führte das logarithmische Kriechen auf sogenannte "soft pots" zurück, in denen die Verformung der Probe abläuft, und deren Zahl mit zunehmender Dehnung abnimmt.

Seeger [149, 150] deutet das logarithmische Kriechen bei Metallen mit der zunehmenden Aktivierungsspannung bei konstanter Dichte der beweglichen Versetzungen. Abweichungen werden mit einer Zunahme (parabolisches Kriechen, $c > 1$) oder Abnahme (hyperbolisches Kriechen, $c < 1$) der Zahl der beweglichen Versetzungen gedeutet.

Für SiSiC kann eine ähnliche Annahme getroffen werden. Betrachtet man das Material als aufgebaut aus einer sehr steifen, nur wenig verformbaren (SiC) und einer sehr duktilen Phase (Si), so kann der Ausgangszustand durch eine bestimmte Zahl von Kontaktstellen zwischen den Körnern der nicht verformbaren SiC-Phase charakterisiert werden. Mit zunehmender Verformung des Materials wird sich die Zahl der Berührungsstellen erhöhen. Einhergehen mit dieser Erscheinung wird eine Zunahme der Kontaktbreiten durch geringfügige plastische Deformation in den Kontaktzonen, die durch Abgleitprozesse in den SiC-Körnern aufgrund von sehr hohen Spannungenkonzentrationen oder durch spannungsinduzierte Diffusionsprozesse bewirkt werden kann. Diese Prozesse führen insgesamt zu einer

Verringerung der Verformbarkeit, was mathematisch durch die exponentielle Abhängigkeit des Strukturfaktors von der Dehnung ausgedrückt wird. Keramographisch waren solche Veränderungen im Gefüge leider nicht nachzuweisen.

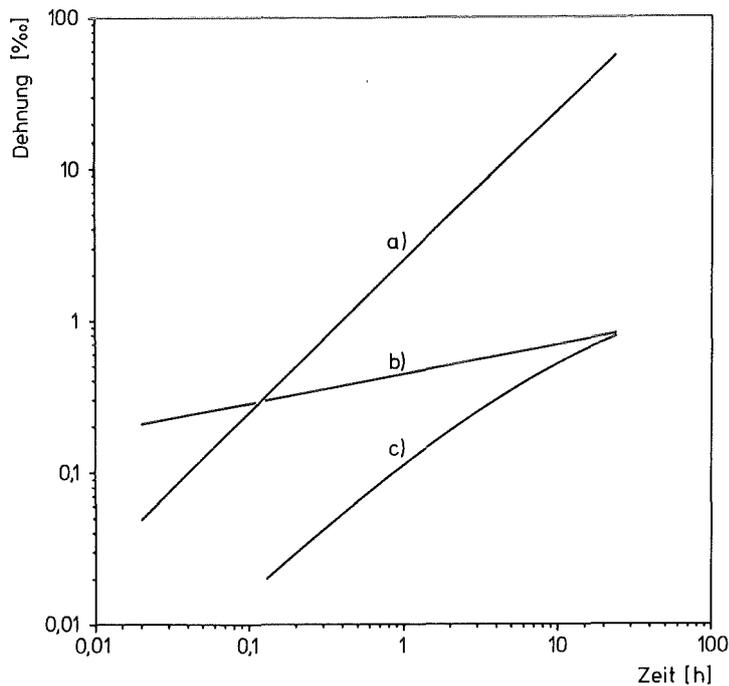


Abb. 41: Vergleich von gerechneten Kriechkurven mit einer gemessenen.

- a) Kriechkurve bei konstanter, homogener Spannungsverteilung bei dehnungsabhängigem Materialverhalten entsprechend Gleichung (26) ($A_0 = 1 \cdot 10^{-12} \text{ mm}^{10} / \text{N}^5 \text{ h}$, $B = 0,003$, $n = 5$, $\sigma_n = 160 \text{ MN/m}^2$)
- b) gemittelte Kriechkurve von Material 2 ($\sigma_n = 160 \text{ MN/m}^2$, $T = 1300^\circ\text{C}$)
- c) Biege-Kriechkurve bei dehnungsabhängigem Materialverhalten entsprechend Gleichung (26) ($A_0 = 1 \cdot 10^{-12} \text{ mm}^{10} / \text{N}^5 \text{ h}$, $B = 0,003$, $n = 5$, $\sigma_n = 160 \text{ MN/m}^2$)

Unter diesen Gesichtspunkten ist die gerechnete Kriechkurve aus Abb. 40 noch einmal in der Darstellung

$\log \varepsilon(t)$ vs $\log t$

wiedergegeben (Abb. 41). Zum Vergleich sind eine gemessene Kriechkurve und eine gerechnete Kurve, wie sie sich bei einer homogenen und konstanten Spannungsverteilung (etwa im Zug-Kriechversuch) nach (31) einstellen würde, mit eingetragen. Für die beiden gerechneten Kurven wurden gleiche Parameter angenommen.

Auffallend ist die errechnete, wesentlich größere Dehnung unter Zugbelastung gegenüber der Biegebelastung. Diese theoretische Vorhersage wurde im Versuch an heißgepreßtem SiC schon gemessen [33]. Die Ursache hierfür ist zu sehen in der Tatsache, daß im Zug-Kriechversuch der ganze Probenquerschnitt mit der konstanten Nennspannung belastet ist, während im Biegeversuch die Nennspannung nur am Probenrand und im allgemeinen nur am Anfang des Versuchs vorliegt. Die über den Probenquerschnitt gemittelte, wesentlich geringere Belastung führt zu der großen Differenz zwischen den erreichbaren Dehnungen im Biege- und Zugkriechversuch. Die Verringerung der Randspannung während des Kriechversuchs vergrößert die Differenz noch.

Der Vergleich der gerechneten Kriechkurve mit der gemessenen zeigt, daß die gemessene plastische Dehnung in den ersten Minuten des Kriechversuchs deutlich höher liegt als nach (26) zu erwarten wäre. Die Relaxationsprozesse im SiSiC verlaufen also nicht entsprechend (26), Die Verfestigung des Materials muß am Anfang des Kriechversuchs schwächer als exponentiell von der Dehnung verlaufen. Für sehr große Dehnungen bzw. sehr lange Versuchszeiten muß die wahre Relaxationsfunktion $\phi(\sigma, \varepsilon)$ dagegen ebenfalls gegen Null streben.

Zusammenfassend kann gesagt werden:

- Beim SiSiC wird die Verformung bei nicht zu hohen Belastungen durch das SiC-Gerüst begrenzt, da sich SiC bei diesen Testtemperaturen nur in sehr begrenztem Maße verformen läßt [103-105, 107].
- Die Verformung wird durch kleine Verschiebungen im SiC-Gerüst und durch lokale plastische Verformung in den SiC-Körnern bewirkt. Das freie Silizium hat nur stützende Wirkung auf das SiC Gerüst, indem es aufgrund seiner Viskosität in der Lage ist, hydrostatischen Druck aufzubauen.
- Bei nicht zu hohen Belastungen kommt die Verformung zum Stillstand; eine stationäre Kriechgeschwindigkeit tritt nicht auf. Ein Bruch der Probe ist dann nicht zu erwarten.

Im Ausbleiben größerer stationärer Kriechgeschwindigkeiten und damit in der begrenzten Verformbarkeit überhaupt unterscheidet sich SiSiC extrem vom Verformungsverhalten anderer keramischer und insbesondere auch metallischer Werkstoffe. Dies hat neben den zu erwartenden sehr langen Einsatzzeiten unter hohen Temperaturen auch den Vorteil, daß die Dimensionsänderung von Bauteilen durch Kriechdehnung bei nicht zu hoher Belastung begrenzt ist.

Der letzte Befund deckt sich sehr gut mit den in der Literatur angegebenen, sehr hohen n-Werten für die Lebensdauerberechnung [110,152-154]. Hohe Lebensdauer-n-Werte bedeuten, daß eine unterkritische Rißausbreitung nur in sehr begrenzten Umfang stattfindet.

8.2.1.3. Einflußfaktoren auf die Parameter des Übergangskriechens und auf die Anfangsdehnung

Die Parameter β und m des Übergangskriechens werden im wesentlichen durch den Gefügeaufbau bestimmt. Aus den Gefügeaufnahmen in Abb. 7 ist die wesentlich schlechtere Mikrostruktur des Materials 1 gegenüber der von Material 2 zu erkennen. Material 1 zeigt auch die höheren Werte für β und m , d.h. es ist weniger kriechfest als Material 2. An Material 3 wurden nur Einzelversuche durchgeführt. Aus Abb. 18 ist aber zu erkennen, daß dieses Material die besten Kriecheigenschaften besitzt, was in der gleichmäßigen Verteilung des feinen primären SiC-Anteils und im schwammartigen Aufbau des sekundären SiC-Gerüsts begründet sein dürfte. Durch den schwammartigen Aufbau werden Verschiebungen im SiC-Gerüst erschwert und damit eine gute Kriechfestigkeit erreicht.

Besonders kritisch ist die Bestimmung der Anfangsdehnung ϵ_0 . Sie ist aus der Kriechkurve nicht eindeutig zu bestimmen und ist auf keinen Fall als rein elastischer Anteil an der Gesamtdehnung zu interpretieren. Wie Abb. 25 zeigt, kann keine untere Grenzspannung angegeben werden, bei der eine plastische Deformation beginnt. Da die Verformung schon bei sehr kleinen Spannungen einsetzt, wird insbesondere auch ϵ_0 durch die Belastungsphase beeinflusst.

Zum Schluß soll noch darauf hingewiesen werden, daß die Bestimmung von ϵ_0 , β , und m nicht unabhängig von einander vorgenommen wird. Sie werden, wie in Kapitel 6.2 beschrieben, vielmehr gemeinsam in einem Iterationsprozeß ermittelt und sind daher in gewissem Maße voneinander abhängig. D.H. wird ein Parameter mit einer gewissen Ungenauigkeit bestimmt, so überträgt sich der Fehler auch auf die anderen. Das gleiche trifft selbstverständlich auch für die Bestimmung der stationären Kriechgeschwindigkeit zu. Trotz-

dem stellt die Möglichkeit, die Kriechkurve mit (10) zu beschreiben, ein ausgezeichnetes Instrument zur Interpretation und zur statistischen Auswertung der Kriechkurven dar.

Abschließend soll noch bemerkt werden, daß die Streuung in den gemessenen Kriechkurven selbstverständlich nichts gemein haben mit den Fehlern, die bei der iterativen Bestimmung der Kriechparameter auftreten können. Sie sind auf gefügebedingte Unterschiede zwischen den einzelnen Proben zurückzuführen, wie in Kap. 6.3. gezeigt wurde.

8.2.2. Das stationäre Kriechen und der Kriechbruch

Stationäres Kriechen konnte bei allen Testbedingungen nur bei Material 1 festgestellt werden. Bei Material 2 wurden nicht vernachlässigbare stationäre Kriechgeschwindigkeiten nur bei sehr hohen Belastungen gemessen und bei Material 3 traten sie nicht auf.

Für Material 1 konnte eine Spannungsabhängigkeit von $\dot{\epsilon}_s$ nach dem Norton'schen Kriechansatz ($\dot{\epsilon}_s = A\sigma^n$) bestimmt werden (Abb. 23), wobei sich ein Spannungsexponent $n = 5$ ergab. So hohe Spannungsexponenten werden im allgemeinen mit diffusionsgesteuerter Versetzungsbewegung erklärt. Da die Verformung in SiSiC durch das SiC-Gerüst bestimmt wird und im SiC bei diesen Testbedingungen nur in begrenztem Umfang Versetzungsbewegung stattfinden kann [103-105, 107], kann dieser Wert nicht mit der in [36] nachgewiesenen lokalen Versetzungsbewegung begründet werden.

Einen Hinweis auf die hierfür verantwortlichen Prozesse kann die bei den scharfen Testbedingungen festgestellte Kriechporosität geben. Hasselmann et al. [155-157] berechneten den Spannungsexponenten für das sogenannte "elastische Kriechen" zu $n > 3$. Diesen Ansätzen liegt das Wachstum von Poren zugrunde, was zu einer Verringerung des integralen Elastizitätsmoduls führt und ein extrem nichtlineares Werkstoffverhalten bewirkt.

Das Porenwachstum muß begleitet sein von einer Zunahme des Proben-
volumens. Hierzu ist es insbesondere auch notwendig, daß sich
das SiC Gerüst entweder verformt oder es örtlich zur Zerstörung
des SiC-Gerüsts kommt. Da Verformungen im SiC bei den Test-
temperaturen nur in sehr begrenztem Maße ablaufen können, ist
die Zerstörung des Gerüsts zur Volumenvergrößerung notwendig.

Hasselman et al. sagen voraus, daß eine kritische Grenzspannung
für das Porenwachstum überschritten werden muß [155]. Physikalisch
ist diese Erscheinung darin begründet, daß bei der Ausbildung
von Poren neue Oberflächen gebildet und damit die Oberflächen-
energie aufgebracht werden muß. Bei Material 2 werden stationäre
Kriechgeschwindigkeiten erst bei sehr hohen Nennspannungen er-
reicht. Schließlich konnte bei keramographischen Nachunter-
suchungen Kriechporosität nur bei Auftreten stationärer Kriech-
geschwindigkeiten beobachtet werden.

Alle diese Fakten deuten darauf hin, daß stationäres Kriechen
durch das Wachstum der Kriechporen bewirkt wird. Im späten
Stadium führt das Porenwachstum schließlich zur Ausbildung von
Rissen in der Zugseite der Biegeprobe (Abb. 28 und 29), durch
deren Wachstum der Bruch nach einer ausgeprägten Tertiärdehnung
bewirkt wird (Abb. 24 und 27).

Das Auftreten stationärer Kriechgeschwindigkeiten kann somit als
der Beginn der Kriechschädigung angesehen werden.

8.3. Die Spannungsverteilung im Biegebalken und die Festigkeit nach der Kriechverformung

Zur Spannungsverteilung im Biegebalken und zum Vergleich der Kriechergebnisse im Zug- und Biegeversuch sind in der Vergangenheit mehrere Untersuchungen durchgeführt worden [143,144,158-166]. In den meisten Fällen wurde nur das stationäre Kriechen betrachtet, wobei als Verformungsgesetz das Norton'sche Kriechgesetz angenommen wurde [143,144,159,161,162]. Findley [160] berechnet die Spannungsverteilung unter der Voraussetzung, daß die stationäre Kriechgeschwindigkeit dem Gesetz

$$\dot{\epsilon}_s = A' \sinh \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right) \quad (35)$$

folgt. In allen Fällen wurden jedoch nur die Gleichgewichtszustände im Biegebalken betrachtet.

In [164,165] wurde die Zeitabhängigkeit der Spannungsverteilung berechnet unter der Voraussetzung, daß der Norton'sche Kriechansatz die Verformung von Anfang an bestimmt. In Kapitel 7.2 wurde aber gezeigt, daß diese Annahme wegen des Fehlens einer ausgeprägten Übergangskomponente in der errechneten Kriechkurve unrealistisch ist.

Dryden [163] errechnete die Spannungsverteilung als Funktion der Zeit für ein Modellmaterial, das aus starren Körnern und einer viskosen Korngrenzenphase besteht. Er findet für dieses Modellmaterial ein unsymmetrisches Werkstoffverhalten, wie es auch von Lange [166] für derartige Materialien vorausgesagt wird. Die maximale Zugspannung tritt hier jedoch nicht an der äußeren Zugfaser, sondern in der Probenmitte auf. Ansonsten zeigt Dryden's Lösung große Ähnlichkeiten mit den Lösungen in Kapitel 7.2.

Besonders bemerkenswert ist, daß die stationäre Spannungsverteilung nach Dryden einen extrem nichtlinearen Verlauf nimmt, obwohl die viskose Phase als Newton'sche Flüssigkeit betrachtet wird. Das integrale Werkstoffverhalten ist also eher mit einem Spannungsexponenten $n > 1$ zu beschreiben.

Die in Kapitel 7 vorgestellte allgemeine Lösung der Zeitabhängigkeit für die Spannungsverteilung hat nun den Vorteil, auf beliebiges Relaxationsverhalten der Werkstoffe angewendet werden zu können. Die Lösung basiert auf kontinuumsmechanischen Annahmen. Für die praktische Anwendung ist es bedeutsam, daß die Gleichungen auf einem Tischrechner leicht zu programmieren sind.

Explizit wurde die Berechnung der Spannungsverteilung für zwei verschiedene Relaxationsfunktionen durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, daß die Relaxationsfunktion

$$\phi(\sigma) = A \sigma^n \quad (22)$$

für sehr große Zeiten auf die Lösung nach Timoshenko führt. Die erweiterte Relaxationsfunktion

$$\phi(\sigma, \epsilon) = A_0 \exp(-B\epsilon) \sigma^n \quad (26)$$

führt aufgrund ihrer Dehnungsabhängigkeit auf Kriechkurven mit abnehmender Kriechgeschwindigkeit. Sie hat weiter die Eigenschaft, daß sie für große Dehnungen verschwindet. Die Anwendung von (26) findet eine weitere Berechtigung in der Tatsache, daß die Funktion für den Zugversuch ($\sigma = \text{const}$) auf das logarithmische Kriechen führt. Schließlich aber erklärt die dehnungsabhängige Relaxationsfunktion die Effekte der Kriechverformung auf die Festigkeit des Materials.

Aus (Abb. 40a) geht hervor, daß die Randspannung bei einer Relaxationsfunktion nach (26) anfangs genau so abnimmt wie bei einer dehnungsunabhängigen Funktion nach (22). Sie durchläuft aber ein Minimum, um anschließend wieder anzusteigen. Die Veränderung der Spannungsverteilung ist gleichzusetzen mit der Erzeugung von Eigenspannungen. Dies wird sofort deutlich, wenn man die Spannungen betrachtet, die nach der Entlastung in der Biegeprobe zurückbleiben. Durch Superposition erhält man die Eigenspannungen σ_{Eig} zu

$$\sigma_{\text{Eig}}(y,t) = \sigma(y,t) - \frac{2y}{h} \sigma_n \quad (36)$$

In Abb. (42) sind die in der Zugrandfaser erzeugten Druckeigenspannungen in Abhängigkeit von der Zeit für 4 verschiedene Nennspannungen aufgetragen. Entsprechend dem oben gesagten durchlaufen auch sie ein Maximum. Es liegt für kleine Nennspannungen bei größeren Zeiten als bei größeren Nennspannungen.

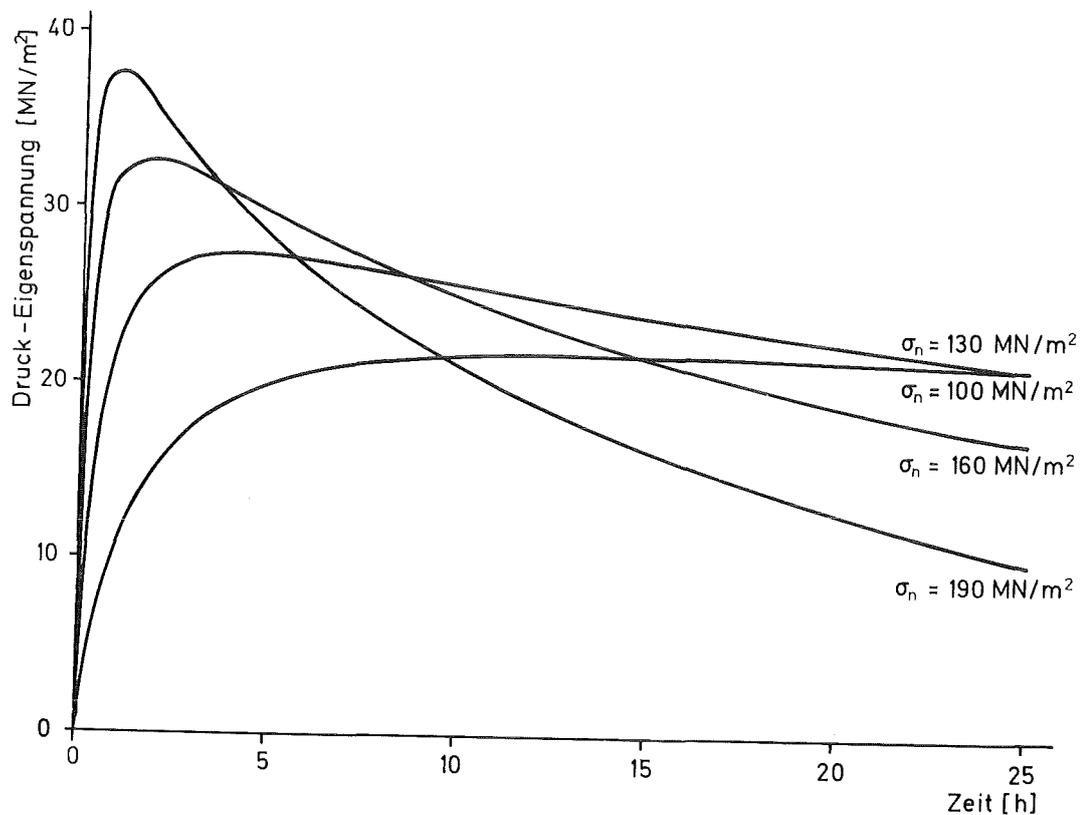


Abb. 42: Druck-Eigenspannungen in der äußeren Zugfaser des Biegebalkens als Funktion der Zeit und der Nennspannung bei dehnungsabhängigem Materialverhalten entsprechend Gleichung (26) ($A_0 = 1 \cdot 10^{-12} \text{ mm}^5 / \text{N}^5 \text{h}$, $B = 0,003$, $n = 5$).

Besonders interessant ist jedoch, daß bei den kleinen Nennspannungen nach sehr großen Versuchszeiten die größeren Eigenspannungen zurückbleiben. Dieser Sachverhalt spiegelt sich in den Festigkeitswerten wieder, die nach der Kriechverformung gemessen wurden (Abb. 31). Die höchsten Festigkeitswerte wurden nach der Kriechverformung mit der niedrigsten Vorlast bestimmt.

Schließlich aber geben die Festigkeitsmessungen Auskunft über das so häufig diskutierte Kriechverhalten unter Zug- und Druckbelastung. Die mit der Nennlast $\sigma_n = 190 \text{ MN/m}^2$ belasteten Proben liegen mit ihrem Festigkeitsniveau oberhalb des Anlieferungszustandes, wenn Zug- und Druckseite nicht vertauscht sind und unterhalb, wenn die Seiten vertauscht werden. Die beiden Festigkeitsniveaus spiegeln sich zudem am Niveau des Anlieferungszustandes, was auf eine zur Probenmitte symmetrische Eigenspannungsverteilung schließen läßt. Diese stellt sich aber nur bei symmetrischem Werkstoffverhalten ein.

Verfestigungseffekte an SiSiC sind in der Vergangenheit schon wiederholt gemessen worden. Wei [167] stellte den Effekt an Rohren fest, die vor und nach einer Glühung unter Innendruck getestet wurden. Trantina und Corelli [20,168] beobachteten die Verfestigung im 3-Punkt-Biegeversuch. Diese Effekte werden mit der Ausheilung und Abstumpfung von Mikrorissen in der Oberfläche gedeutet. In [168] wurde die Festigkeitssteigerung auch an mit einem Knoop-Härteeindruck vorgeschädigten Proben gefunden. Hier wurde die Möglichkeit diskutiert, daß die Spannung an der Rissspitze relaxiert und somit die Rissspitze von Druck-Eigenspannungen umgeben ist.

Die Verbesserung der Oberflächenstruktur kann aber nicht die einzige Ursache sein, wie die Glühungen ohne Vorlast in Abb. 30 zeigen. Sie bewirkt nur eine geringe Festigkeitssteigerung. Wesentlich größer ist der Effekt, der durch die Spannungsumverteilung in der Biegeprobe bewirkt wird. Daß die mechanische Vorbelastung für die Festigkeitssteigerung notwendig ist, zeigen auch die Versuche mit den vertauschten Zug- und Druckseiten aus Abb. 31.

Mit Spannungsumverteilungsprozessen lassen sich auch die Ergebnisse aus den Rohrversuchen in [167] erklären. Ähnlich wie im Biegestab liegt auch im Rohr unter Innendruck eine inhomogene Spannungsverteilung (in diesem Fall zweiachsig) vor mit den höchsten Spannungsbeträgen an der Rohr-Innenseite. Verformungsprozesse nach nichtlinearen Materialgesetzen würden auch hier zu Spannungsumverteilungsprozessen mit einer Abnahme der Spannung an der Rohr-Innenwand führen. Die Vorgänge wären also mit denen in der Biegeprobe vergleichbar.

8.4. Die Relaxationsfunktion

Wie gezeigt wurde, ist die Relaxationsfunktion

$$\phi(\sigma) = A \sigma^n \quad (22)$$

nicht geeignet, das Übergangskriechverhalten von SiSiC zu erklären. Eine bessere Annäherung stellt die Funktion

$$\phi(\sigma, \epsilon) = A_0 \exp(-B\epsilon) \sigma^n \quad (26)$$

dar.

Von großem Interesse wäre es nun, die wahre Relaxationsfunktion ϕ zu kennen. Sie ist im allgemeinsten Fall von sehr vielen Variablen abhängig (z.B. Spannung, Temperatur, Dehnung, Zeit, Struktur des Materials). Im Prinzip läßt sie sich aus Relaxationsversuchen ermitteln. Das Problem führt auf die Lösung der Integralgleichungen A7a bzw. A8a für konstante Dehnung wobei die Relaxationsfunktion ϕ als Unbekannte unter dem Integralzeichen auftritt. Da bei unbekanntem ϕ auch die aktuelle Spannungsverteilung im Biegeversuch unbekannt ist, ist eine Lösung der Integralgleichungen (A7a) und (A8a) nicht möglich. Die genaue Ermittlung des Relaxationsverhaltens ist im Biegeversuch daher nicht möglich.

Der Wert von (26) liegt daher nicht so sehr in der zahlenmässigen Erfassung des Relaxationsverhaltens als in den Hinweisen, die sie auf die im Werkstoff ablaufenden Prozesse gibt. Unter diesem Gesichtspunkt trägt die Relaxationsfunktion nach (26) sehr zum Verständnis der Kriechkurve von SiSiC bei. Darüber hinaus ist sie aber auch in der Lage, Hinweise auf die Ursachen für die Festigkeitssteigerung durch die Kriechverformung zu geben.

Nicht zuletzt aber findet (26) eine gewisse Bestätigung durch die Relaxationversuche, wie sie in Kapitel 6.8 vorgestellt wurden. Diese Ergebnisse zeigen sehr deutlich die abnehmende Fähigkeit des SiSiC zur Relaxation mit der Zunahme des Verformungsgrades.

9. Zusammenfassung und Bewertung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Kriechverhalten von drei verschiedenen SiSiC-Materialien deutscher Hersteller untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß die Kriechverformung überwiegend transienter Natur ist mit der für lange Zeiten gegen Null strebenden Kriechgeschwindigkeit. In Bezug auf die absolut geringen Kriechdehnungen sind die Streuungen der Kriechkurven relativ groß. Die Möglichkeit, die Kriechkurve durch eine analytische Funktion in ihrer Zeitabhängigkeit zu beschreiben und somit durch vier Parameter zu charakterisieren, erlaubt es, die Ergebnisse mit Hilfe statistischer Methoden zu analysieren und die Spannungsabhängigkeit der Kriechparameter zu ermitteln.

Die Kriechverformung ist gekennzeichnet durch das sogenannte "strain hardening"; die Kriechgeschwindigkeit hängt also von der Dehnung selbst ab. Stationäre Kriechgeschwindigkeiten treten bei guten SiSiC-Materialien erst oberhalb einer kritischen Nennspannung auf. Sie werden bewirkt durch das Wachs-

tum von Kriechporen und kennzeichnen den Beginn der Kriechschädigung. Unterhalb der kritischen Belastung ist ein Kriechbruch nicht zu erwarten. SiSiC unterscheidet sich dadurch erheblich von anderen keramischen und metallischen Werkstoffen. Das Fehlen stationärer Kriechanteile hat eine ausgezeichnete Formstabilität der Bauteile bei Hochtemperaturbelastung zur Folge.

Charakteristisch für den Werkstoff SiSiC ist seine außerordentlich hohe Resistenz gegen Oxidationsangriff. Glühungen an Luft unter extremen Bedingungen bleiben ohne wesentlichen Einfluß auf das Verformungsverhalten und auf die Festigkeit des Materials.

Ein im Hinblick auf den Hochtemperatureinsatz sehr bedeutendes Ergebnis ist die Erhöhung der Festigkeit durch die Kriechverformung. Zur Erklärung der Verfestigung reichen Ausheil- und Abstumpfungseffekte an Mikrorissen nicht aus. Stärker sind die Effekte der Spannungsumverteilungsprozesse und der damit verbundenen Erzeugung von Eigenspannungen in der Biegeprobe.

Die Berechnung der Spannungsverteilung in der Biegeprobe fördert das Verständnis der Mechanik des Biegekriechens und ermöglicht durch die ebenfalls anfallenden berechneten Kriechkurven einen Vergleich der Rechnung mit den Meßwerten. Dadurch werden die diskutierten Kriechansätze überprüfbar.

Die beschriebenen Untersuchungen haben die sehr gute Kriechbeständigkeit des SiSiC gezeigt. Zusammen mit den günstigen Festigkeitswerten und thermischen Eigenschaften und der daraus resultierenden guten Thermoschockbeständigkeit ergeben sich sehr gute Hochtemperatureigenschaften. Besonders interessant ist die positive

Beeinflussung der Festigkeit durch geeignete mechanische Belastung bei hohen Temperaturen. Voraussetzung ist eine inhomogene Spannungsverteilung im Bauteil, wie sie im Biegebalken oder beim Rohr unter Innendruck auftritt, und eine stets gleichgerichtete Belastung. Beim zugbelasteten Stab mit der homogenen Spannungsverteilung sollte dieser Effekt nicht auftreten. Die Gasdichtigkeit, geringe Dichte, relativ einfache Herstellbarkeit komplizierter Bauteile auch größerer Abmessungen und die gesicherte Rohstoffbasis sind weitere wichtige Voraussetzungen für den wirtschaftlichen Einsatz des Werkstoffes. Leider wird die Einsatztemperatur nach oben durch den Schmelzpunkt des freien Siliziums (1410°C) begrenzt.

Eine weitere Optimierung des Materials erscheint möglich, wie die Messungen an Material 3 gezeigt haben. Durch eine optimale Gestaltung der Mikrostruktur lassen sich die Kriech- und Festigkeitseigenschaften wahrscheinlich noch verbessern. Bei der Entwicklung solcher optimierter Werkstoffe aus SiSiC scheint es wichtig zu sein, einen geeigneten Aufbau der Mikrostruktur des Grünlings zu erreichen. Dabei kommt dem Aufbau des Kohlenstoffskeletts sicher eine besondere Bedeutung zu.

Die Arbeit hat gezeigt, daß reaktionsgebundenes siliziuminfiltriertes Siliziumkarbid sehr gute Voraussetzungen hat, um als Konstruktionswerkstoff für den Einsatz bei hohen Temperaturen erfolgreich eingesetzt zu werden.

Literatur

- [1] European Colloquium on "Ceramic in Advanced Energy Technology". 20.-22.09.1982 Petten (Niederlande)
- [2] P. Vincenzini, Ed.: Ceramic in Surgery, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York (1983)
- [3] W. Bunk, M. Böhmer, Hrsg.: Keramische Komponenten für Fahrzeug-Gasturbinen. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1978)
- [4] W. Bunk, M. Böhmer, Hrsg.: Keramische Komponenten für Fahrzeug-Gasturbinen II. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1981)
- [5] P. Wehowskiy, W. Meinecke: Überblick über das 20 MWe-Gasgekühlte Sonnenturm-Kraftwerk GAST. Statusbericht Sonnenenergie, Bundesministerium für Forschung und Technologie, VDI-Verlag, Düsseldorf (1980)
- [6] H. Kirner, G. Schmidt, H. Zewen: Technologische Vorarbeiten für Hochleistungsreceiver. Statusbericht Sonnenenergie, Bundesministerium für Forschung und Technologie, VDI-Verlag, Düsseldorf (1980)
- [7] E.M. Lenoë, R.N. Katz, J.J. Burke, Eds.: Ceramics for High-performance Applications III. Plenum Press, New York, London (1983)
- [8] Ceramic Science and Technology in Japan. Ceram. Bull. 61 (1982) 915-938
- [9] D. Peters, J. Mortimer: Silicon Carbide: The Most Versatile Engineering Ceramic. The Engineer 28.05.1980, 22-23
- [10] P. Kennedy, J.V. Shennan: Engineering Applications of REFEL Silicon Carbide. Atom 206 (1973) 260-267
- [11] P. Daniel: New Engineering Ceramic has a Bright Future. Industrial Diamond Review, Feb. 1976, 41-44
- [12] A. Novotny, E. Gugel, G. Leimer: Schlickergegossene Gasturbinenbauteile aus Siliziumnitrid und Siliziumkarbid. in [3] 161-182
- [13] R.L. Mehan, W.B. Hillig, C.R. Morelock: Si/SiC Ceramic Composites: Properties and Applications. Report Nr. 78 CRD 161, Aug. 1978

- [14] R. Grunke: Keramische Werkstoffe für Brennkammern von Fahrzeug-Gasturbinen. Z. Werkstofftechn. 9 (1978) 257-262
- [15] J.W. Lucek, M.L. Torti, G.Q. Weaver, B.A. Olson: Cast Densified Silicon Carbide. SAE Technical Paper Series 790253 (1979)
- [16] G. Willmann: Keramische Werkstoffe für den Wärmetauscher eines Sonnenturm-Kraftwerkes.. Sprechsaal 113 (1980) 915-918
- [17] E. Gugel, G. Leimer, H. Cohrt, G. Grathwohl, F. Thümmeler: Gasturbinenbauteile aus reaktionsgesintertem SiSiC und deren mechanische Hochtemperatureigenschaften. in [4] 473-498
- [18] W. Heider, H. Böder: Fortschritte bei der Entwicklung statischer Turbinenbauteile aus Si-infiltriertem Siliciumcarbid. in [4] 457-472
- [19] G. Willmann, W. Heider: Herstellung von Komponenten aus Siliziumcaribd für das Sonnenturm-Kraftwerk GAST. Sprechsaal 114 (1981) 758-765
- [20] G.C. Trantina, J. Corelli: Ceramic Materials for Fusion Reactors, Final Report, EPRI-AP-2515 (1982)
- [21] R.N. Katz: Some Aspects of Materials and Structures Engineering with Ceramics for Engine Application in: K.B. Miller, R.F. Smith, Mechanical Behaviour of Materials, Pergamon Press (1980) 257-278
- [22] R.S. Storm: Net Shape Fabrication of Aplha Silicon Carbide Turbine Components. 82-GT-216 (1982)
- [23] B. North, K.E. Gilchrist: Effect of Impurity Doping on a Reaction-Bonded Silicon Carbide. Ceram. Bull. 60 (1981) 549-554
- [24] Rosenthal: Firmenschrift, Produkte und Projekte, Werksgruppe IV, Ingenieurkeramik (1983)
- [25] P. Marshall: The Relationship between Delayed Fracture Creep and Texture in Silicon Carbide. Special Ceramics 4 (1967) 191-203
- [26] J.C.V. Rumsey, A.L. Robert: Delayed Fracture and Creep in Silicon Carbide. Proc. Brit. Ceram. Soc. 7 (1967) 233-245

- [27] P. Marshall, R.B. Jones: Creep of Silicon Carbide. Powder Metallurgy 12 (1969) 193-208
- [28] R.M. Adams: Ph.D. Thesis, University of Leeds 1972, zitiert in: J.W. Edington et al.: PMI 7 (1975) 136-147
- [29] N.J. Osborne: Creep Testing of High Temperature Engineering Ceramics. Proc. Brit. Ceram. Soc. 25 (1975) 263-280
- [30] M. Seltzer: High Temperature Creep of Ceramics. Rept. No AD-A 031 760 (1976)
- [31] V. Krishnamachari, M.R. Notis: Interpretation of High Temperature Creep of SiC by Deformation Mapping Techniques. Materials Science and Engineering 27 (1977) 83-88
- [32] D.C. Larsen, S.A. Bortz, R. Ruh, N.M. Tallan: Evaluation of Four Commercial Si₃N₄ and SiC Materials for Turbine Application. in Ceramics for High Performance Applications II, Ed.: J.J. Burke, E.N. Lenoë, R.N. Katz Brook Hill, Chestnut Hill, Massachusetts (1978) 651-667
- [33] G. Wirth, W. Gephart, W. Schönau: Zug- und Biege- kriechverhalten sowie Biegebruchfestigkeit von HP- und RB-Silizium-Karbid bei hohen Temperaturen an Luft. DFVLR-Bericht IB 354-78/3 (1978)
- [34] K. Schnürer: Kriechverhalten verschiedener SiC-Materialien im Vakuum und an Luft. Dissertation Universität Karlsruhe 1979, KfK-Bericht 2883
- [35] K. Schnürer, G. Grathwohl, F. Thümmel: Kriechverhalten verschiedener SiC-Werkstoffe. Science of Ceramics 10 (1980) 645-652
- [36] C.H. Carter, R.F. Davis, J. Bentley: Kinetics and Mechanisms of High-Temperature Creep in Silicon Carbide, 1: Reaction Bonded. Vortrag, gehalten auf der Konferenz: Plastic Deformation of Ceramic Materials, Pennsylvania State University, University Park, 20.-22.07.1983
- [37] P. Ramdohr, H. Strunz: Klockmann's Lehrbuch der Mineralogie. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1967)
- [38] A.J. Regis, L.B. Sand: Natural Cubic (β) Silicon Carbide. Bull. Geol. Soc. Am. 69 (1958) 1633
- [39] P. Wecht: Feuerfest-Siliziumcarbid. Springer-Verlag, Wien-New York (1977)
- [40] E. Gugel: Siliziumkarbid enthaltende feuerfeste Konstruktions-Werkstoffe. Haus der Technik Vortragsveröffentlichungen 206 (1969) 29-38

- [41] R.A. Alliegro, L.B. Coffin, J.R. Tinklepaugh:
Pressure-sintered Silicon Carbide. *J. Am. Ceram. Soc.*
39 (1956) 386-389
- [42] J.S. Nadeau: Very High Pressure Hot-pressing of
Silicon Carbide. *Ceram. Bull.* 52 (1973) 170-174
- [43] F.F. Lange: Hot-pressing Behaviour of Silicon Carbide
Powders with Additions of Aluminum Oxide.
J. Mat. Sci. 10 (1975) 314-320
- [44] J. Kriegesmann, K. Reinmuth, A. Lipp: Die Herstellung
und Eigenschaften von heißgepreßtem und heißisostatisch
gepreßtem SiC. in [3] 219-233
- [45] K. Hunold, W. Grellner: Möglichkeiten und Grenzen beim
Heißpressen und Heißisostatpressen von Siliciumcarbid.
in [4] 499-509
- [46] S. Prochazka: Sintering of Silicon Carbide.
in A.R. Cooper, A.H. Heuer, *Mat. Sci. Res* 9, Plenum Press,
New York (1975) 421-431
- [47] R.A. Giddings, C.A. Johnson, S. Prochazka, R.J. Charles:
Fabrication and Properties of Sintered Silicon Carbide.
Report-No. 75 CR 060 (1975)
- [48] G. Leimer, E. Gugel, A. Novotny, H. Hausner, W. Böcker:
Sintern von Siliziumcarbid. in [3] 251-270
- [49] F. Thümmler: Sintering and High Temperature Properties
of Si_3N_4 and SiC.
in G.G. Kuczynski: *Mat. Sci. Res.* 14
Plenum Press, New York (1980) 247-277
- [50] H. Hausner: Pressureless Sintering of Non-Oxide Ceramics.
in: *Energy and Ceramics*, Ed. P. Vincenzini, Elsevier, Amsterdam,
Oxford, New York (1980), 582-595
- [51] E. Gugel, G. Leimer: Pressureless Sintering of Silicon
Carbide. in: *Ceramics for Turbine Engine Applications*.
AGARD Conference Proceedings No. 276, 1980, 17/1 - 17/16
- [52] H. Hausner, H. Landfermann, G. Wötting, E. Gugel,
G. Leimer: Sintern von SiC und Si_3N_4 , in [4] 265-296
- [53] G.C. Wei, C.S. Morgan, C.R. Kennedy, D.R. Johnson:
Synthesis, Characterization and Fabrication of Silicon
Carbide Structural Ceramics. DE 003281 (1982)
- [54] G. Grathwolh, Th. Reetz, F. Thümmler: Creep of Hot-
pressed and Sintered SiC with Different Sintering
Additives. *Science of Ceramics* 11 (1981) 425-431

- [55] R. Hamming, G. Grathwohl, F. Thümmeler
Microanalytical Investigation of Sintered SiC.
J. Mat. Sci. 18 (1983) 353-364
- [56] Prometheus GmbH: Deutsches Patent 173066 (1904)
- [57] Z. Stavric, M. Hue: Crystar-Rekristallisiertes
Siliziumkarbid. Keramische Zeitschrift 27 (1975)
125-128
- [58] K.H. Mehrwald: Herkömmliche und neue Anwendungsgebiete
für SiC. Ber. Dt. Keram. Ges. 45 (1968) 76-82
- [59] K.M. Taylor: Improved Silicon Carbide for High
Temperature Parts. Materials and Methods 44 (1956)
92-99
- [60] United States Atomic Energy Commission
US-Patent 293807 (1960)
- [61] P. Popper: The Preparation of Dense Self-Bonded
Silicon Carbide. Special Ceramics (1960) 209
- [62] Carborundum Co: US-Patent 3205043 (1965)
- [63] Power Jets: US-Patent 3275722 (1966)
- [64] I.D. Franisewitsch, et al.: Untersuchungen der Bedingungen
für die Herstellung und Verwendung von monolithischem
polykristallinen SiC. Siliziumkarbid, Verlag Naukowa
Dumka, Kiew (1966) 129-137
- [65] UKAEA: US-Patent 3495939 (1970)
- [66] Ford Motor Co: US-Patent 4067955 (1978)
- [67] C.W. Forrest, P. Kennedy, J.V. Shennan: The Fabrication
and Properties of Self-bonded Silicon Carbide Bodies.
Special Ceramics 5 (1972) 99-123
- [68] C.S. Forrest, P. Kennedy: The Fabrication of REFEL Silicon
Carbide Components by Isostatic Pressing. TRG Report
2588 (S), (1974)
- [69] R.A. Alliegro: Processing and Fabrication of Non-hot-
pressed Silicon Carbide. in: Ceramics for High Per-
formance Applications, Ed. J.J. Burke et al.
Brook-Hill, Chestnut Hill, Massachusetts (1974) 253-263
- [70] C.W. Forrest, P. Kennedy: The Fabrication of REFEL
Silicon Carbide Components by Isostatic Pressing.
Special Ceramics 6 (1975) 183-184

- [71] J.E. Noakes, H. Sato, L.L. Turner: Verfahren zur Herstellung eines Siliziumcarbidgegenstandes. Deutsches Patent 2644503 C3 (1982)
- [72] P.A. Willermet, R.A. Pett, Th. J. Whalen: Development and Processing of Injection-Moldable Reaction-Sintered SiC Compositions, *Ceram. Bull.* 57 (1978) 744-748
- [73] T.H. Whalen, J.E. Noakes, L.L. Turner: Progress on Injection-Molded Reaction-Bonded SiC. in: *Ceramics for High Temperature Performance Applications*, Ed. J.J. Burke et al., Brook Hill, Chestnut Hill, Massachusetts (1978)
- [74] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Band 15B. Verlag Chemie, Weinheim (1958)
- [75] P. Kennedy, B. North: Microstructure and Properties of an Ultra-fine Grained Reaction-bonded β -Silicon Carbide, *Special Ceramics* 7 (1981) 9-17
- [76] T.J. Whalen, A.T. Anderson: Wetting of SiC, Si₃N₄ and Carbon by Si and Binary Si Alloys. *J. Am. Ceram. Soc.* 58 (1975) 396-399
- [77] J. Hornstra: Dislocation in the Diamond Lattice. *J. Phys. Chem. Solids* 5 (1958) 129-141
- [78] A.R. Verma, P. Krishna: Polymorphism and Polytypism in Crystals. John Wiley Inc., New York, London, Sydney (1966)
- [79] H.N. Baumann: Relationship of Alpha and Beta Silicon Carbide. *J. Electrochem. Soc.* 99 (1952) 109-114
- [80] E.D. Whitney: Polymorphism in Silicon Carbide. *Nature* 199 (1963) 278-280
- [81] W.F. Knippenberg: Growth Phenomena in Silicon Carbide. *Philips Res. Repts.* 18 (1963) 161-274
- [82] N.W. Jepps, T.F. Page: The 6H \rightarrow 3C "Reverse" Transformation in Silicon Carbide. *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) C177 - C178
- [83] A. Taylor, R.M. Jones: The Crystal Structure and Thermal Expansion of Cubic and Hexagonal Silicon Carbide. *Proc. Conf. on SiC*, Pergamon Press, Boston (1959) 108-126

- [84] L.S. Ramsdell: Studies on Silicon Carbide.
Am. Mineral. 32 (1947) 64-82
- [85] P.T.B. Shaffer: A Review of the Structure of
Silicon Carbide, Acta Crystallographica
B 25 (1969) 477-488
- [86] A.F. Wells: Structural Inorganic Chemistry,
Univ. Press, Oxford (1950)
- [87] G.R. Sawyer, T.F. Page: Microstructural Characterization
of REFEL (Reaction-bonded) Silicon Carbide.
J. Mat. Sci. 13 (1978) 885-904
- [88] L.U. Ogbuji, T.E. Mitchell, A.H. Heuer, S. Shinozaki:
Discussion of "Microstructural Characterization of
REFEL (Reaction-bonded) Silicon Carbide".
J. Mat. Sci. 14 (1979) 2267-2271
- [89] T.F. Page, G.R. Sawyer: Discussion of "Microstructural
Characterization of REFEL (Reaction-bonded) Silicon
Carbide". J. Mat. Sci. 15 (1980) 1850-1856
- [90] D.R. Clarke: Morphology of the Transformation Inter-
face in Reaction-Sintered Silicon Carbide. J. Am.
Ceram. Soc. 60 (1977) 539-540
- [91] S. Prochazka, R.J. Charles: Strength and Microstructure
of Dense Hot-pressed Silicon-Carbide. Fracture Mechanics
of Ceramics, Vol. 2. Ed.: R.C. Bradt et al., Plenum Press
New York (1974)
- [92] J.R. Patel, A.R. Chaudhuri: Macroscopic Plastic Properties
of Dislocation-Free Germanium and other Semiconductor
Crystals; I. Yield Behavior. J. Appl. Phys. 34 (1963)
2788-2799
- [93] W.D. Sylwestrowicz: Mechanical Properties of Single
Crystals of Silicon. Phil. Mag. 7 (1962) 1825-1845
- [94] B. Reppich, P. Haasen, B. Ilschner: Kriechen von Silizium-
Einkristallen. Acta Metallurgica 12 (1964) 1283-1288
- [95] M.M. Myshlyaev, V.I. Nikitenko, V.I. Nesterenko: Dislocation
Structure and Macroscopic Characteristics of Plastic
Deformation at Creep of Silicon Crystals. Phys. Stat. Sol.
36 (1969) 89-96
- [96] A. George, C. Escaravage, W. Schröter, G. Champier:
X-Ray Topographie Observation of Single Dislocation
Mobility in Silicon. Crystal Lattice Defects 4 (1973)
29-36

- [97] A. George, C. Escaravage, G. Champier, W. Schröter: Velocities of Screw and 60° -Dislocation in Silicon. Phys. Stat. Sol. (b) 53 (1972) 483-496
- [98] A.M. Gómez, P.B. Hirsch: On the Mobility of Dislocations in Germanium and Silicon, Phil. Mag. 36 (1977) 169-179
- [99] A. George, G. Champier: On the Cross-Slip of Isolated Dislocation at the Surface of Silicon Crystals. Scripta Metallurgica 14 (1980) 399-403
- [100] C. St. John: The Brittle-to-ductile Transition in Pre-cleaved Silicon Single Crystals. Phil. Mag. 32 (1975) 1193-1212
- [101] H. Holleck: Die Bedeutung von Phasengleichgewichten bei der Entwicklung verschleißfester Werkstoffe. Chemiker-Zeitung 106 (1982) 213-224
- [102] I.N. Frantsevich, V.A. Kravets, L.O. Egorov, K.V. Nazarenko, V.S. Smusherich: High-temperature Deformability of α -SiC. Soviet Powder Metallurgy 10 (1971) 229-231
- [103] I.N. Frantsevich, V.A. Kravets, K.V. Nazarenko: Investigation of α -SiC Plastic Strain, Poroshkovaya Metallurgiya 15 (1975) 89-93
- [104] O.O. Adewoye: Anomalous Plastic Flow in α -SiC. Crystall Lattice Defects 9 (1981) 107-111
- [105] G.R. Sawyer, P.M. Sargent, T.F. Page: Microhardness Anisotropy of Silicon Carbide. J. Mat. Sci. 15 (1980) 1001-1013
- [106] K. Niihara: Slip Systems and Plastic Deformation of Silicon Carbide Single Crystals at High Temperatures. J. Less-Common Metals 65 (1979) 155-166
- [107] O.O. Adewoye, T.F. Page: Anisotropic Behavior of Etched Hardness Indentations. J. Mat. Sci. 11 (1976) 981-984 (Letters)
- [108] S. Amelinckx, G. Strumane, W.W. Webb: Dislocation in Silicon Carbide. J. Appl. Phys. 31 (1960) 1359-1370
- [109] R.H.I. Hannink, D.L. Kohlstedt, M.I. Murray: Slip System Determination in Cubic Carbides by Hardness Anisotropy. Proc. R. Soc. Lond. A 326 (1972) 409-420

- [110] H. Richter, G. Willmann, W. Heider: Ermüdungsverhalten von SiSiC. Z. Werkstofftech. 13 (1982) 355-360
- [111] U. Ernstberger, H. Cohrt, F. Porz, F. Thümmeler: Oxidation von Silizium-infiltriertem Siliziumkarbid. cfi/Ber. DKG 60 (1983) 167-173
- [112] C. Wagner: Passivity during Oxidation of Silicon at Elevated Temperatures. J. Appl. Phys. 29 (1958) 1295-1297
- [113] B.E. Deal: The Oxidation of Silicon in Dry Oxygen, Wet Oxygen and Steam. J. Electrochem. Soc. 110 (1963) 527-533
- [114] K. Motzfeldt: On the Rates of Oxidation of Silicon and of Silicon Carbide in Oxygen, and Correlation with Permeability of Silica Glass. Acta Chemica Scandinavica 18 (1964) 1596-1606
- [115] B.E. Deal, A.S. Grove: General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon. J. Appl. Phys. 36 (1965) 3770-3778
- [116] F.W. Ainger: The Formation and Devitrification of Oxides on Silicon. J. Mat. Sci. 1 (1966) 1-13
- [117] W.A. Tiller: On the Kinetics of Thermal Oxidation of Silicon; 1. Theoretical Perspective. J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 619-624
- [118] W.A. Tiller: On the Kinetics of Thermal Oxidation of Silicon; 2. Some Theoretical Evaluations. J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 625-631
- [119] E.A. Irene, E. Tierney, D.W. Dong: Silicon Oxidation Studies: Morphological Aspects of the Oxidation of Polycrystalline Silicon. J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 705-713
- [120] H.A. Schaeffer: Sauerstoff- und Siliziumdiffusion in silicatischen Gläsern. Habilitationsschrift Universität Erlangen (1980)
- [121] F. Porz: Reaktionsgesintertes Siliziumnitrid: Charakterisierung, Oxidation und mechanische Eigenschaften. Dissertation Universität Karlsruhe (1982), KfK-Bericht 3375
- [122] J. Schlichting, K. Schwetz: Oxidationsverhalten von gesintertem α -Siliziumcarbid. Proceedings of the 10th Plansee-Seminar (1981)
- [123] J. Schlichting, J. Kriegesmann: Oxidationsverhalten von heißgepreßtem Siliciumcarbid. Ber. DKG 56 (1976) 72-75

- [124] J. Schlichting: Heißkorrosionsverhalten von SiC und Si₃N₄ in Brennergasen. Werkstoffe und Korrosion 26 (1975) 753-758
- [125] E. Gugel, H.W. Hennicke, P. Schuster: Zur Bildung der SiO₂-Schicht auf SiC. Ber. DKG 46 (1969) 481-485
- [126] G. Wiebke: Die Oxidation von Siliziumkarbid. Ber. DKG 37 (1960) 219-226
- [127] J. Schlichting: Siliciumcarbid als oxidationsbeständiger Hochtemperaturwerkstoff; Oxidations- und Heißkorrosionsverhalten.
Teil 1: Ber. DKG 56 (1979) 196-200
Teil 2: Ber. DKG 56 (1979) 256-260
- [128] J.E. Antill, J.B. Warburton: Active to Passiv Transition in the Oxidation of SiC. Corrosion Sci. 11 (1971) 337-342
- [129] E.A. Gulbransen, S.A. Jansson: The High-Temperature Oxidation, Reduction and Volatization Reaction of Silicon and Silicon Carbide. Oxidation of Metals 4 (1972) 181
- [130] E.A. Gulbransen, K.F. Andrew, F.A. Brassart: The Oxidation of Silicon Carbide at 1150° to 1400°C and at 9×10^{-3} to 5×10^{-1} Torr Oxygen Pressure. J. Electrochem. Soc. 113 (1960) 1311-1314
- [131] W. Kaiser, P.H. Keck, C.F. Lange: Infrared Absorption and Oxygen Content in Silicon and Germanium. Phys. Rev. 101 (1956) 1254-1268
- [132] W. Kaiser: Electrical and Optical Properties of Heat-Treated Silicon. Phys. Rev. 105 (1957) 1751-1756
- [133] H.J. Hrostowski, R.H. Kaiser: The Solubility of Oxygen in Silicon. J. Phys. Chem. Solids 9 (1959) 214-216
- [134] L. Brewer, F.T. Green: Differential Thermal Analysis of the Si-SiO₂ System. J. Phys. Chem. Solids 2 (1975) 286-288
- [135] V.V. Batavin, G.V. Popova, L.A. Batavina: Effect of Oxygen in Silicon on Light Emission from p-n Junctions. Soviet Physics - Solid State 8 (1967) 2005-2006

- [136] S. Lederhandler, J.R. Patel: Behavior of Oxygen in Plastically Deformed Silicon. *Phys. Rev.* 108 (1957) 239-242
- [137] J.R. Patel, A.R. Chaudhuri: Oxygen Precipitation Effects on the Deformation of Dislocation-Free Silicon. *J. App. Phys.* 33 (1962) 2223-2224
- [138] J.R. Patel, B.W. Battermann: Impurity Clustering Effects on the Anomalous Transmission of X-Rays in Silicon. *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 2176-2721
- [139] J.R. Patel: Impurity Clustering Effects on Dislocation Generation in Silicon. *Discussions of the Faraday Society* 38 (1964) 201-210
- [140] F. Sass, Ch. Bouché, A. Leitner: *Dubbel, Taschenbuch für den Maschinenbauer*, Bd. 1, S. 386
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1974)
- [141] E.N. da C. Andrade: On the Viscous Flow in Metall and Allied Phenomena. *Proc. Roy. Soc.* A84 (1911) 1-12
- [142] A.H. Cottrell, V. Aytakin: Andrade's Creep Law and the Flow of Zinc Crystals. *Nature* 160 (1974) 328-329
- [143] S. Timoshenko: *Strength of Materials. Part II. Advanced Theory and Problems.* Princeton, Van Nostrand, 1968
- [144] H. Cohrt, G. Grathwohl, F. Thümmel: Transient Creep of Ceramics in Bending Tests. *Res Mechanica Letters* 1 (1981) 159-164
- [145] R. Kosswosky, D.G. Millar, E.S. Diaz: Tensile and Creep Strength of Hot Pressed Si_3N_4 . *J. Mat. Sci.* 10 (1975) 983-997
- [146] J.M. Birch, G. Wilshire, D.J.R. Owen, D.J. Shantaram: The Influence of Stress Distribution on the Deformation and Fracture Behaviour of Ceramic Materials under Compression Creep Conditions. *J. Mat. Sci.* 11 (1976) 1817-1825
- [147] F.F. Lange: High Temperature Deformation and Fracture Phenomena of Polyphase Si_3N_4 Materials. in: F.L. Riley *Progress in Nitrogen Ceramics*, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, (1983)
- [148] B. Ilschner: *Hochtemperatur-Plastizität*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, (1973)

- [149] A. Seeger: Das Fließen der Metalle bei hohen Temperaturen. Z. Metallkde, 45 (1954) 521-527
- [150] A. Seeger: Theorie der Kristall-Plastizität. Z. Naturforschung 9a (1954) 758-775
- [151] O.H. Wyatt: Transient Creep in Pure Metals. Proc. Phys. Soc. 66B (1953) 459-480
- [152] G. Popp, R.F. Pabst: Fracture Behavior of Ceramic Materials at High Temperatures. Met. Sci. 15 (1981) 130-132
- [153] M.A. Walton, R.C. Bradt: Dynamic Fatigue of Oxidized Silicon Carbide. Proc. Brit. Ceram. Soc. 32 (1982) 249-260
- [154] G.D. Quinn: Review of Static Fatigue in Silicon Nitride and Silicon Carbide. Ceram. Eng. Sci. Proc. 3 (1982) 77-98
- [155] D.P.H. Hasselman, A. Venkateswaran, C. Shih: Elastic Creep of Brittle Ceramics with Special Reference to Creep by Crack Growth in Aluminium Oxide. in: A.G. Evans, J.A. Pask, Eds.: Materials Science Research 17, Plenum Press, New York, London (1981) 271-282
- [156] A. Venkateswaran, D.P.H. Hasselman: Elastic Creep of Stressed Solids due to Time Dependent Changes in Elastic Properties. J. Mat. Sci. 16 (1981) 1627-1632
- [157] D.P.H. Hasselman, A. Venkateswaran: Role of Cracks in the Creep Deformation of Brittle Polycrystalline Ceramics, J. Mat. Sci. 18 (1983) 161-172
- [158] E.P. Popov: Bending of Beams with Creep. J. Appl. Phys. 20 (1949) 251-256
- [159] J. Marin, Y.-H. Pao, G. Cuff: Creep Properties of Lucite and Plexiglass for Tension, Compression, Bending and Torsion. Transaction of the ASME 73 (1951) 707-719
- [160] W.N. Findley, J.J. Poczatek: Prediction of Creep-Deflection and Stress Distribution in Beams from Creep in Tension. J. Appl. Mech. 22 (1955) 165-171
- [161] G.W. Hollenberg, G.R. Terwilliger, R.S. Gordon: Calculation of Stresses and Strains in Four-Point Bending Creep Tests. J. Am. Ceram. Soc. 54 (1971) 196-199

- [162] J.B. Bilde-Sörensen: Maximum Fiber Stress in Bending Creep. J. Am. Ceram. Soc. 58 (1975) 70
- [163] J. Dryden: A Computer Simulation of Creep in Certain Two Phase Materials. Dissertation, University Windsor, Windsor, Ontario (1977), Canadian Theses on Microfiche 37134
- [164] Th. Fett: Lebensdauervorhersage an keramischen Werkstoffen mit den Methoden der Bruchmechanik bei elastischem und visko-elastischem Materialverhalten. DFVLR-Forschungsbericht, DFVLR-FB 83-09, 1983
- [165] H. Cohrt, G. Grathwohl, F. Thümmel: Non-stationary Stress Distribution in a Ceramic Bending Beam during Constant Load Creep, Res Mechanica 10 (1984) 55-71
- [166] F.F. Lange: Non-Elastic Deformation of Polycrystals with a Liquid Boundary Phase, in: R.C. Bradt, R.F. Tressler, Eds.: Deformation of Ceramic Materials, Plenum Press, New York, London, (1975) 361-381
- [167] G.C. Wei, V.J. Tennery: Evaluation of Tubular Ceramic Heat-Exchanger Materials in Residual-Oil-Combustion Environment, ORNL/TM 7578 (1981)
- [168] G.G. Trantina: Strengthening and Proof Testing of Siliconized SiC. J. Mat. Sci. 17 (1982) 1487-1492
- [169] E. Kreyszig: Statistische Methoden und ihre Anwendung. Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen, (1975)

Anhang 1

Formeln für die statistische Analyse der Kriechergebnisse

Der statistischen Analyse der Kriechergebnisse liegt die Voraussetzung zugrunde, daß die Meßergebnisse einer Gauß-Verteilung unterliegen. Die folgende Zusammenstellung der verwendeten Formeln ist aus [169] entnommen.

Betrachtet werden n Einzelmessungen mit den Wertepaaren $(x_1, y_1), (x_2, y_2) \dots (x_n, y_n)$. Es werden folgende Abkürzungen benutzt.

$$X = \sum_{i=1}^n x_i$$

$$Y = \sum_{i=1}^n y_i$$

$$U = \sum_{i=1}^n x_i^2$$

$$V = \sum_{i=1}^n y_i^2$$

$$W = \sum_{i=1}^n x_i y_i$$

$$s_1^2 = \frac{1}{n-1} \left(U - \frac{X^2}{n} \right) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$$

$$s_2^2 = \frac{1}{n-1} \left(V - \frac{Y^2}{n} \right) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$$

$$s_{xy} = \frac{1}{n-1} \left(W - \frac{XY}{n} \right)$$

Zur Beurteilung der Ergebnisse werden folgende wichtige Größen und Funktionen verwendet:

Mittelwert:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} X \quad \text{bzw.} \quad \bar{y} = \frac{1}{n} Y$$

Standardabweichung:

$$s_x = \sqrt{s_1^2} \quad \text{bzw.} \quad s_y = \sqrt{s_2^2}$$

Ausgleichsgerade (Methode der kleinsten Fehlerquadrate):

$$y = f(x) = a + bx$$

Steigung der Geraden:

$$b = \frac{s_{xy}}{s_1^2}$$

Ordinatenabschnitt:

$$a = \bar{y} - b\bar{x}$$

Als Maß für die Qualität der Annäherung durch eine Gerade dient der Korrelationskoeffizient:

$$r = \frac{s_{xy}}{s_1 s_2}$$

Sein Betrag soll möglichst hoch sein.

Ein weiteres Maß zur Beurteilung der Streuung ist der Konfidenzbereich oder Vertrauensbereich. Er ist für den Ordinatenabschnitt und für die Steigung definiert. Die Geradengleichung nimmt dann die Form

$$y = (a \pm l_a) + (b \pm l_b)x$$

an, wobei l_a bzw. l_b die Konfidenzbreite für a bzw. b angeben. Im einzelnen erhält man

$$l_a = C \sqrt{\frac{1}{n-2} \left(\frac{1}{n} + \frac{(x-\bar{x})^2}{(n-1) s_1^2} \right) A}$$

und

$$l_b = C \sqrt{\frac{A}{s_1^2 (n-1) (n-2)}}$$

A ist definiert als

$$A = (n-1) (s_2^2 - b^2 s_1^2)$$

C erhält man als Lösung der Integralgleichung

$$F(C) = \frac{1}{2} (1+\gamma) = \frac{\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)}{(n-2)\pi \Gamma\left(\frac{n}{2} - 1\right)}$$

$$C = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{du}{\left(1 + \frac{u^2}{n-2}\right)^{\frac{n-1}{2}}}$$

Γ = Gammafunktion.

Die rechte Seite der obigen Integralgleichung entspricht für $n' = n+2$ der Verteilungsfunktion der "t-Verteilung". Werte für C bei vorgegebenem $F(C)$, d.h. vorgegebenem γ , können aus Tabellenwerken entnommen werden (z.B. aus [169], Tab. 8, Anhang 5).

Der Konfidenzbereich l_a ist von der Lage auf der Abzisse selbst abhängig und nimmt für den Mittelwert \bar{x} den kleinsten Wert an. Da die Angabe von l_a als Funktion des Abzissenwertes unübersichtlich ist und somit nicht zur Veranschaulichung des Streubereichs beiträgt, wird der größte im Untersuchungsbereich auftretende Konfidenzbereich angegeben.

Anhang 2

Einzelwerte der Parameter der Kriechkurven

σ_n [MN/m ²]	ϵ_0 [°/∞]	β [°/∞]	m [1]	$\dot{\epsilon}$ [10 ⁻⁶ h ⁻¹]
130	0,680	0,230	0,301	0,268
130	0,703	0,280	0,125	1,723
130	0,862	0,370	0,210	1,920
130	0,901	0,349	0,195	0,743
130	0,618	0,286	0,278	2,513
160	0,826	0,258	0,150	0,935
160	0,830	0,300	0,282	4,253
160	1,200	0,289	0,240	7,305
160	1,081	0,194	0,318	1,839
160	0,613	0,230	0,224	2,342
190	1,025	0,235	0,268	8,482
190	1,410	0,130	0,342	5,72
190	1,392	0,208	0,286	4,63
190	1,083	0,180	0,323	10,84
190	1,428	0,194	0,307	9,38

Tab. A1: Einzelwerte der Parameter der Kriechkurven von Material 1
(Temperatur T = 1300°C).

σ_{n_2} [MN/m ²]	ϵ_0 [°/∞]	β [°/∞]	m [1]	$\dot{\epsilon}_S$ [10 ⁻⁶ h ⁻¹]
130	0,774	0,269	0,102	→ 0
130	0,651	0,236	0,128	→ 0
130	0,182	0,550	0,057	→ 0
130	0,679	0,308	0,099	→ 0
130	1,010	0,194	0,148	→ 0
160	0,572	0,401	0,092	→ 0
160	0,941	0,126	0,252	→ 0
160	1,140	0,092	0,208	→ 0
160	0,730	0,211	0,147	→ 0
160	0,667	0,103	0,209	→ 0
190	1,371	0,171	0,269	→ 0
190	1,343	0,125	0,254	→ 0
190	1,172	0,152	0,190	→ 0
190	1,058	0,266	0,140	→ 0
190	0,971	0,269	0,179	→ 0
220	1,092	0,210	0,251	→ 0
220	1,243	0,143	0,302	2,252
220	1,147	0,215	0,178	→ 0
220	1,120	0,202	0,182	→ 0
220	1,231	0,114	0,322	3,079

Tab. A2: Einzelwerte der Parameter der Kriechkurven von Material 2
(Temperatur T = 1300°C).

	ϵ_o [°/∞]	β [°/∞]	m [1]	$\dot{\epsilon}_s$ [10 ⁻⁶ h ⁻¹]
Anlieferungszustand	0,572	0,401	0,092	→ 0
	0,941	0,260	0,252	→ 0
	1,140	0,092	0,208	→ 0
	0,730	0,211	0,147	→ 0
	0,667	0,103	0,209	→ 0
Voroxidiert T = 1350°C t = 200°C	0,764	0,236	0,150	→ 0
	0,421	0,342	0,101	→ 0
	1,976	0,179	0,212	→ 0
	0,508	0,132	0,195	→ 0
	1,924	0,223	0,181	→ 0

Tab. A3: Einzelwerte der Parameter der Kriechkurve von Material 2 im Vergleich zwischen Anlieferungszustand und nach einer Voroxidation (Testbedingung: Temperatur T = 1300°C, Nennspannung $\sigma_n = 160 \text{ MN/mm}^2$).

Anhang 3

Einzelwerte der Festigkeitsmessungen

Material	Vorgeschichte	Festigkeit [MN/m ²]	Mittelwert [MN/m ²]	Standardabweichung [MN/m ²]
2	-	323 354 269 276 247	294	44
2	voroxidiert T=1350 ^o C, t=200h	314 332 304 319 290	312	16
3	-	215 287 298 301 289	278	36

Tab. A4: Heißbiegefestigkeiten der Materialien 2 und 3
(Temperatur T = 1300^oC)

Standzeit [h]	Festigkeit [MN/m ²]	Mittelwert [MN/m ²]	Standardab- weichung [MN/m ²]
1	331	308	25
1	292		
1	338		
1	289		
1	288		
5	389	355	37
5	386		
5	361		
5	300		
5	338		
20	392	357	28
20	342		
20	319		
20	360		
20	371		
50	389	373	23
50	337		
50	360		
50	395		
50	382		

Tab. A5: Heißbiegefestigkeiten von Material 2 nach verschiedenen Standzeiten unter der Nennspannung $\sigma_n = 190 \text{ MN/m}^2$ (Temperatur = 1300°C).

Standzeit [h]	Festigkeit [MN/m ²]	Mittelwert [MN/m ²]	Standardab- weichung [MN/m ²]
1	313		
1	297		
1	320	322	19
1	334		
1	345		
5	351		
5	352		
5	342	348	10
5	360		
5	335		
20	333		
20	340		
20	354	350	12
20	369		
20	347		
50	351		
50	365		
50	370	358	10
50	347		
50	359		

Tab. A6: Heißbiegefestigkeit von Material 2 nach verschiedenen Standzeiten unter der Nennspannung $\sigma_n = 190 \text{ MN/m}^2$ (Temperatur = 1300°C). Proben wurden bei $T = 1350^\circ\text{C}$ $t = 200 \text{ h}$ lang voroxidiert.

Standzeit [h]	Festigkeit [MN/m ²]	Mittelwert [MN/m ²]	Standardab- weichung [MN/m ²]
1	279	267	8
1	264		
1	261		
1	261		
1	270		
5	232	276	26
5	294		
5	290		
5	273		
5	294		
20	296	285	19
20	308		
20	287		
20	276		
20	259		
50	272	295	23
50	292		
50	330		
50	303		
50	278		

Tab. A7: Heißbiegefestigkeit bei $T = 1300^{\circ}\text{C}$ von Material 2
nach verschiedenen Standzeiten bei der gleichen Tem-
peratur

Standzeit [h]	Festigkeit [MN/m ²]	Mittelwert [MN/m ²]	Standardab- weichung [MN/m ²]
1	295	294	11
1	300		
1	282		
1	284		
1	309		
5	290	283	32
5	273		
5	324		
5	293		
5	237		
20	314	299	13
20	312		
20	294		
20	282		
20	294		
50	276	306	40
50	300		
50	272		
50	271		
50	312		

Tab. A8: Heißbiegefestigkeit bei $T = 1300^{\circ}\text{C}$ von Material 3 nach verschiedenen Standzeiten unter der Nennspannung $\sigma_n = 190 \text{ MN/m}^2$ und der Temperatur $T = 1300^{\circ}\text{C}$

Vorgeschichte	Festigkeit [MN/m ²]	Mittelwert [MN/m ²]	Standardabweichung [MN/m ²]
Anlieferungszustand	279 288 323 305 290	297	17
Vorverformt t = 25 h $\sigma_n = 130 \text{ MN/m}^2$ T = 1300°C	411 303 402 421 354	378	49
Vorverformt t = 25 h $\sigma_n = 160 \text{ MN/m}^2$ T = 1300°C	384 355 404 258 353	350	56
Vorverformt t = 25 h $\sigma_n = 190 \text{ MN/m}^2$ T = 1300°C	382 348 297 341 333	340	31
Vorverformt t = 25 h $\sigma_n = 190 \text{ MN/m}^2$ T = 1300°C Zugseite zur Druckseite	302 314 249 208 240	263	44

Tab. A9: Raumtemperaturfestigkeit im Anlieferungszustand und nach verschiedenen Vorbehandlungen für Material 2.

Anhang 4

Berechnung der Zeitabhängigkeit der Spannungsverteilung im Biegestab.

Nomenklatur

A	=	Strukturparameter
b	=	Breite des Biegestabes
E	=	Elastizitätsmodul
F	=	Kraft
F*	=	innere, durch Spannungsrelaxation bedingte Kraft im Biegebalken
h	=	Höhe des Biegestabes
h _C	=	Höhe des druckbelasteten Teiles des Stabquerschnitts
h _{CS}	=	stationäre Höhe des druckbelasteten Teiles des Stabquerschnitts
h _T	=	Höhe des zugbelasteten Teiles des Stabquerschnitts
h _O	=	Lage der Faser mit der momentanen Dehnung $\epsilon = 0$
I	=	Flächenträgheitsmoment
M	=	Biegemoment
M*	=	inneres, durch Spannungsrelaxation bedingtes Moment im Biegebalken
t	=	Zeit
t _S	=	Zeit bis zum Erreichen der Stationarität
y	=	Höhenkoordinate
ϵ	=	Dehnung
ϵ_D	=	Dehnung des Dämpfers
ϵ_{sp}	=	Dehnung der Feder
$\dot{\epsilon}$	=	Dehnungsgeschwindigkeit
σ	=	Spannung
$\sigma_{el}(y)$	=	elastisch berechnete Spannungsverteilung
σ_n	=	Nennspannung (= elastizitäts-theoretisch berechnete Randspannung)

- σ_C = Druckspannung
- σ_T = Zugspannung
- $\sigma_{\epsilon, \max}$ = maximale Spannung der Dehnungskomponente
- ϕ = Relaxationsfunktion
- ϕ_C = Relaxationsfunktion des druckbelasteten Materials
- ϕ_T = Relaxationsfunktion des zugbelasteten Materials

Gegeben sei ein unendlich langer Stab, der durch reine Biegung mit dem konstanten Biegemoment M entlang der Stabachse beansprucht wird. Unterteilt man den Stab in Elemente der Höhe dy und der Breite b parallel zur Stabachse, so läßt sich das Gleichgewicht der Kräfte in jedem Element beschreiben durch die Gleichung

$$d\sigma(y,t) = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)_{\epsilon} dt + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon}\right)_t d\epsilon. \quad (A1)$$

Für den Zugversuch mit der homogenen Spannungsverteilung muß bei konstantem Querschnitt $d\sigma(y,t)$ in (A1) zu jedem Zeitpunkt gleich Null sein, d.h. die Spannung im Zugstab ist konstant.

Für den Biegestab führt die Integration von (A1) über die Zeit zur zeitabhängigen Spannungsverteilung

$$\sigma(y,t) = \int_0^t d\sigma(y,t). \quad (A2)$$

Die folgende Herleitung wird gemacht, unter der Voraussetzung, daß die Bernoulli-Hypothese zutrifft (ebene Querschnitte bleiben eben) und daß die Verformung klein ist, d.h. die Querkontraktion wird nicht berücksichtigt.

Die Verformung jedes Elementes sei charakterisiert durch ein Maxwell-Element mit einem nichtlinearen Dämpfer. Bei konstanter Dehnung des Maxwell-Elements addieren sich die Dehnungsgeschwindigkeiten der Teilelemente zu Null

$$\dot{\epsilon}_D + \dot{\epsilon}_{sp} = 0.$$

Wird das Kräftegleichgewicht zwischen Feder und Dämpfer betrachtet, so erhält man den Relaxationsterm in Gleichung (A1) zu

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)_\epsilon = E \dot{\epsilon}_{sp} = -E \dot{\epsilon}_D = -E \phi \quad (A3)$$

Unterschiedliches Kriechverhalten unter Zug- und Druckspannungen wird berücksichtigt durch unterschiedliches Verhalten der Dämpferelemente, charakterisiert durch $\phi_T(\sigma)$ und $\phi_C(\sigma)$. (A3) in (A1) eingesetzt ergibt dann

$$d\sigma(y, t) = -E \phi_T \quad dt + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon}\right)_t d\epsilon \quad (A4a)$$

für die Zugseite und

$$d\sigma(y, t) = -E \phi_C \quad dt + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon}\right)_t d\epsilon \quad (A4b)$$

für die Druckseite.

Da die Dehnung linear über den Biegestab verteilt ist (laut Voraussetzung) ist auch der Dehnungsterm linear. Aus Abb. A1 kann seine Gleichung direkt abgelesen werden,

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon}\right)_t d\epsilon = \frac{y-h_0}{h-h_0} d\sigma_{\epsilon, \max}. \quad (A5)$$

Es müssen jetzt nur noch $d\sigma_{\epsilon, \max}$ und h_0 bestimmt werden.

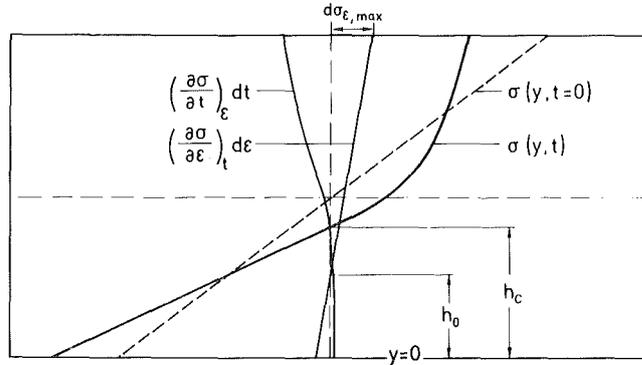


Abb. A1: Zur Berechnung der Spannungsverteilung benutztes Koordinatensystem, Schematische Darstellung der Spannungsverteilung zum Zeitpunkt $t = 0$ und $t > 0$, sowie der Relaxationskomponente $(\frac{\partial \sigma}{\partial t})_{\epsilon} dt$ und der Dehnungskomponente $(\frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon})_t d\epsilon$.

Da das äußere Moment konstant ist (konstante Belastung), muß die Änderung des inneren Moments gleich Null sein.

$$\begin{aligned}
 dM &= \int_0^h d\sigma(y,t) y dt = 0 \\
 &= b \left[- \int_0^{h_C} E \phi_C dt y dy - \int_{h_C}^h E \phi_T dt y dy \right. \\
 &\quad \left. + \int_0^h \frac{y-h_0}{h-h_0} d\sigma_{\epsilon, \max} y dy \right] \quad (A6)
 \end{aligned}$$

Die Änderungen der Momente, die aus dem Relaxationsterm und aus dem Dehnungsterm resultieren müssen sich zu Null ergänzen.

$$dM^* = \int_0^{h_C} E \phi_C dt y dy + \int_{h_C}^h E \phi_T dt y dy \quad (A7a)$$

$$dM^* = \frac{h/3 + h_0^2/2}{h - h_0} h^2 d\sigma_{\epsilon, \max} \quad (A7b)$$

Die gleiche Überlegung auf das Gleichgewicht der Kräfte angewendet, führen zu den inneren Kräften

$$dF^* = - \int_0^{h_C} E \phi_C dt dy + \int_0^h E \phi_T dt dy \quad (A8a)$$

$$dF^* = \frac{h/2 - h_0}{h - h_0} h d\sigma_{\epsilon, \max}. \quad (A8b)$$

In (A7) und (A8) sind dM^* und dF^* von der Zeit abhängig. Aus (A7b) und (A8b) lassen sich h_0 und $d\sigma_{\epsilon, \max}$ berechnen.

$$h_0 = \frac{\frac{1}{3} dF^* h - \frac{1}{2} dM^*}{\frac{1}{2} dF^* h - dM^*} h \quad (A9)$$

$$d\sigma_{\epsilon, \max} = \frac{2}{h^2} (3dM^* - dF^* h). \quad (A10)$$

Es ist nun möglich, (A2) auf numerischem Wege zu integrieren, in dem man die Gleichungen jeweils für einen kleinen Zeitschritt löst. Die Spannungskomponenten, die nach einem kleinen Zeitschritt aufaddiert werden, sind schematisch in Abb. A1 dargestellt. Als Anfangsbedingung wählt man die elastisch berechnete Spannungsverteilung.

$$\sigma(y, t = 0) = \sigma_{el}(y) = \frac{M}{I} \left(y - \frac{h}{2}\right) = \sigma_n \left(\frac{2y}{h} - 1\right) \quad (A11)$$

Die Dehnung der Randfaser erhält man als Summe der Einzeldehnungen mit dem Hooke'schen Gesetz aus (A10)

$$\epsilon(t) = \int_0^t \frac{d\sigma_{\epsilon, \max}}{E} = \int_0^t \frac{2}{Eh} (3 dM^* - dF^* h). \quad (A12)$$

In Anlehnung an den üblichen Sprachgebrauch soll auch hier die Faser mit der Spannung $\sigma(h_C, t) = 0$ als neutrale Faser bezeichnet werden. Auch ihre Lage ist von der Zeit abhängig, wenn das Kriechverhalten unter Zug- und Druckspannungen unterschiedlich ist. Ihre Lage kann ebenfalls aus (A2) ermittelt werden.