

KfK 5321
April 1994

Mechanische und chemische Eigenschaften von SiC-faserverstärktem SiC

J. Halbritter, H. Kleykamp, V. Schauer
A. Skokan, H. Zimmermann
Institut für Materialforschung
Projekt Kernfusion

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

**Institut für Materialforschung
Projekt Kernfusion**

KfK 5321

**Mechanische und chemische
Eigenschaften von
SiC-faserverstärktem SiC**

**J. Halbritter, H. Kleykamp, V. Schauer, A. Skokan,
H. Zimmermann**

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

ISSN 0303-4003

Mechanische und chemische Eigenschaften von SiC-faserverstärktem SiC

An eindimensional und zweidimensional SiC-faserverstärktem SiC wurden die Biegefestigkeit, Scherfestigkeit und der Elastizitätsmodul bei Raumtemperatur bestimmt. Ferner wurde das Oxidationsverhalten dieser Materialien durch Thermogravimetrie, Kalorimetrie und Differenzthermoanalyse zwischen 500 und 1520 °C sowie durch Röntgenbeugung untersucht. Die Experimente wurden durch Photoelektronenspektroskopie der Anlaufreaktion an 6H-SiC-Einkristallen ergänzt. Die guten mechanischen Eigenschaften und die beachtliche Korrosionsresistenz der SiC-Nicalon-Fasern werden durch die hohe Porosität der SiC-Matrix und des gesamten Verbundwerkstoffs verschlechtert.

Mechanical and chemical properties of SiC fiber reinforced SiC

The ultimate bending strength and shear strength and the Young modulus were determined at room temperature on one-dimensional and two-dimensional SiC fibre reinforced SiC. Further, the oxidation behaviour of these materials was investigated between 500 and 1520 °C by thermogravimetry, calorimetry, difference thermal analysis and room temperature X-ray diffraction. The experiments were supplemented by X-ray photoelectron spectroscopy of the tarnishing reaction of 6H-SiC single crystals. The good mechanical properties and the remarkable corrosion resistance of the SiC-Nicalon fibres are deteriorated by the high porosity of both the SiC matrix and the entire SiC composite.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Literaturübersicht zur Oxidation von SiC	1
3. Materialien	4
3.1 Eindimensional SiC-faserverstärktes SiC	4
3.2 Zweidimensional SiC-faserverstärktes SiC	4
3.3 SiC-Einkristalle	8
4. Durchführung der Versuche	9
4.1 Mechanische Eigenschaften	9
4.2 Thermogravimetrie	10
4.3 Röntgenbeugung	11
4.4 Kalorimetrie und Differenzthermoanalyse	11
4.5 Photoelektronenspektroskopie	12
5. Ergebnisse	12
5.1 Mechanische Eigenschaften	12
5.2 Thermogravimetrie	15
5.3 Röntgenbeugung	18
5.4 Kalorimetrie und Differenzthermoanalyse	19
5.5 Photoelektronenspektroskopie	22
6. Schlußfolgerungen	24
6.1 Mechanische Eigenschaften	25
6.2 Chemische Eigenschaften	26
Danksagung	28
7. Literatur	28

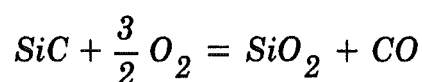
1. Einleitung

Siliciumcarbid wird wegen seiner niedrigen Ordnungszahl und hohen Wärmeleitfähigkeit, seiner guten Festigkeitseigenschaften und insbesondere wegen seiner hervorragenden Korrosionsbeständigkeit als Schutzmaterial vor der ersten Wand eines Fusionsreaktors in Erwägung gezogen. Die Verbindung ist eine Strichphase, löst kaum Sauerstoff und zersetzt sich unter 1 bar Totaldruck bei 2830 °C peritektisch in Graphit und eine Si-C-Schmelze [1]. Bei mittleren Einsatztemperaturen oberhalb 800 °C muß das Oxidations- und Korrosionsverhalten des SiC in aggressiven Medien in Betracht gezogen werden. Diese Erscheinung kann man in drei allgemeine Prozesse unterteilen: passive Oxidation, aktive Oxidation und eine durch Ablagerungen induzierte Korrosion.

2. Literaturübersicht zur Oxidation von SiC

Passive Oxidation

Die Untersuchungen zur Oxidationskinetik von SiC in Luft oder Sauerstoff bei Atmosphärendruck sind sehr zahlreich. Grundlegende Arbeiten zum Verständnis des isothermen logarithmischen, linearen, quadratischen oder kubischen Geschwindigkeitsgesetzes sind bereits vor 30 Jahren erschienen [2]. Der Mechanismus ist mit der Umsatzgleichung



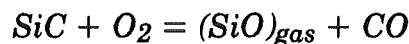
verknüpft. Hierbei beruht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt auf der Diffusion des Sauerstoffs durch die gebildete SiO₂-Schicht mit nachfolgender Reaktion des SiC an der SiC-SiO₂-Grenzfläche. Das entstandene CO wird durch gegenläufige Diffusion durch das SiO₂ zur Oberfläche transportiert und kann dort weiter zu CO₂ reagieren. Es werden in den verschiedenen Temperaturbereichen unterschiedliche Aktivierungsenergien genannt, die mit der Art des diffundierenden Sauerstoffs (O₂ oder O) und der Struktur des SiO₂ (amorph oder kristallin, porös oder dichte Schicht) zusammenhängen.

Bei Temperaturen unterhalb 1200 °C diffundiert molekularer Sauerstoff durch die SiO₂-Schicht, die amorph ist und zwischen 1000 und 1200 °C zu Cristobalit kristallisiert [3]. Oberhalb 800 °C wird eine dichte SiO₂-Glasschicht gebildet, es gel-

ten hier das quadratische Geschwindigkeitsgesetz und eine Proportionalität zwischen der isothermen Geschwindigkeitskonstante und dem Logarithmus des Sauerstoffpartialdrucks [4]. Die Aktivierungsenergie liegt bis 1400 °C bei $Q = (104 \pm 20)$ kJ/mol und kann durch die unterschiedlichen Reaktionsmechanismen verschiedene Werte annehmen. Oberhalb 1400 °C wird eine Erhöhung der Aktivierungsenergie festgestellt, die auf einer zunehmenden Viskosität und plastischen Verformung der SiO₂-Schicht beruhen soll [3].

Aktive Oxidation

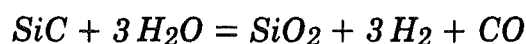
Bei sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrucken wird die SiO₂-Schichtbildung unterdrückt, und es tritt eine aktive Oxidation, also eine Verflüchtigung oder Erosion gemäß der Umsatzgleichung



auf. Der kritische Sauerstoffpartialdruck beträgt 10⁻⁸ bar bei 1087 K (814 °C), 10⁻⁶ bar bei 1250 K (977 °C), 10⁻⁴ bar bei 1453 K (1180 °C) und 10⁻² bar bei 1724 K (1451 °C) [5].

Passive Oxidation im Wasserdampf

Eine passive Oxidation des SiC wird auch in Wasserdampf oder in wasserdampfhaltiger Luft beobachtet. Der Mechanismus beruht auf einer Zerlegung von H₂O in seine Bestandteile an der SiC-Oberfläche und nachfolgender Oxidation gemäß der Umsatzgleichung



Die Bildung aliphatischer Kohlenwasserstoffe tritt nicht auf. Die Oxidationsgeschwindigkeit in H₂O wächst logarithmisch mit dem Wasserdampfpartialdruck [3]. Eine Erosion des SiC erfolgt in Wasserdampf nur oberhalb 1000°C und bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten ≥ 10 m/s.

Kenntnisstand der passiven Oxidation von monolithischem SiC

Einige Literaturwerte zur Oxidationskinetik von monolithischem SiC in Luft, Sauerstoff und Wasserdampf bei 1 bar Totaldruck sind in Tab. 1 zusammengestellt. Allen Experimenten liegt ein quadratisches Wachstumsgesetz der SiO₂-Schichtbildung in der Form $(\Delta m/F)^2 = k \cdot t$ zugrunde; dabei sind Δm die Massezunahme und F die oxidierte Fläche der Probe. Um die Ergebnisse untereinander vergleichbar zu machen, wurde die Geschwindigkeitskonstante k auf 1520 °C mit bekannter Aktivierungsenergie interpoliert oder extrapoliert. Aus den Ergebnis-

sen für dichtes, monolithisches SiC erhält man für k einen Wert in der Größenordnung $10^{-9} \text{ g}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{h}$. Nach 1 h Reaktionszeit folgt mit $\rho = 2,33 \text{ Mg}/\text{m}^3$ für Cristobalit eine Reaktionsschichtdicke $y = 0,14 \text{ }\mu\text{m}$. Siliciuminfiltriertes SiC weist bei $1520 \text{ }^\circ\text{C}$ kein schlechteres Oxidationsverhalten als monolithisches SiC auf. Aus Tab. 1 ergibt sich jedoch eine starke Abhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit vom Porenvolumen des SiC, die bis zu fünf Zehnerpotenzen über der von 100 % dichtem SiC liegt. Ferner wird das Oxidationsverhalten des SiC durch Wasserdampf verschlechtert. Es liegen jedoch nur wenige experimentelle Untersuchungen vor, die die Temperaturabhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck und von der Porosität des monolithischen SiC quantitativ beschreiben.

Tab. 1: Literaturwerte zur Oxidationskinetik von monolithischem SiC bei $1520 \text{ }^\circ\text{C}$ mit quadratischem Wachstumsgesetz in verschiedenen Atmosphären, $p_{\text{tot}} = 1 \text{ bar}$.

Material	Atmosphäre	k in $\text{g}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{h}$	Autoren (Jahr)	Ref.
RB-SiC, P = 1,7 %	Luft	$2 \cdot 10^{-10}$	Ernstberger et al. (1983)	8
SiC-Kugeln, 40 - 63 μm	Luft	$5 \cdot 10^{-10}$	Fitzer, Ebi (1973)	6
SiC-Kugeln, 40 - 63 μm	Sauerstoff	$9 \cdot 10^{-10}$	Fitzer, Ebi (1973)	6
RB-SiC	Luft	$1 \cdot 10^{-9}$	Yavorskii et al. (1968)	7
CVD-SiC-Schicht	Luft	$\approx 10^{-9}$	Giddings (1975)	9
HP-SiC, 0,5 % Al	Luft	$2 \cdot 10^{-9}$	Schlichting, Kriegesmann (1979)	10
RB-SiC; 0,5 % B	Luft	$1 \cdot 10^{-7}$	Li, Eveno, Huntz (1990)	4
RB-SiC, P = 10 %	Luft	$2 \cdot 10^{-6}$	Gropyanov et al. (1970)	11
RB-SiC, P = 30 %	Luft	$2 \cdot 10^{-4}$	Gropyanov et al. (1970)	11
RB-SiC, P = 1 %, 10 % Si	Luft	$2 \cdot 10^{-9}$	Schlichting (1979)	3
HP-SiC, P > 0	Ar - 0,03 bar H ₂ O	$7 \cdot 10^{-7}$	Singhal (1976)	12

Da eine Faserverstärkung die mechanischen Eigenschaften des SiC verbessern soll und der Einfluß auf die chemischen Eigenschaften weniger bekannt ist, werden in dieser Arbeit drei SiC-faserverstärkte SiC-Varianten auf einige mechanische Eigenschaften und das Oxidationsverhalten in Luft und Wasserdampfatmosphäre untersucht.

3. Materialien

3.1 Eindimensional SiC-faserverstärktes SiC

Das eindimensional SiC-faserverstärkte SiC der Firma Dornier liegt in Form von Flachproben mit den Maßen $1,4 \times 9,5 \times 60 \text{ mm}^3$ vor. Die nicht gebündelten SiC-Fasern mit einem Durchmesser $12 - 20 \text{ }\mu\text{m}$ sind in einer Richtung parallel zur Plattenoberfläche angeordnet. Das Material zwischen den Fasern und die Plattenoberflächen bestehen aus SiC, das durch Pyrolyse von Methyltrichlorsilan entstanden ist. Eigene Messungen der geometrischen Dichte ergaben eine Porosität des Komposits von etwa 35 Vol.-%, bezogen auf die theoretische Dichte des SiC mit $3,2 \text{ Mg/m}^3$. Das lichtoptische Gefüge senkrecht zur Faserrichtung ist in Abb. 1 dargestellt. Der SiC-Faseranteil bezogen auf das gesamte SiC konnte daraus jedoch nicht bestimmt werden. Die chemische Analyse der Fasern ergibt sich aus Tab. 2.

3.2 Zweidimensional SiC-faserverstärktes SiC

Das zweidimensional SiC-faserverstärkte SiC der Firma General Atomics liegt in Form einer Flachprobe mit den Maßen $2,0 \times 45 \times 45 \text{ mm}^3$ vor. Die Einzelfasern mit einem Durchmesser $10 - 20 \text{ }\mu\text{m}$ sind zu etwa 500 Stück zu Faserbündeln vereinigt, die wiederum zu einem zweidimensionalen Gewebe verarbeitet wurden. Das Gewebe wurde anschließend mit einer $0,3 \text{ }\mu\text{m}$ dicken Kohlenstoffschicht versehen. Je vier Lagen bilden ein Komposit, das mit einer organischen Si-Verbindung getränkt wurde, welche sich durch Zersetzung bei $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ zu SiC umgesetzt hat. Der Faseranteil des SiC liegt bei etwa 35 %. Eigene Messungen der geometrischen Dichte des Komposits ergaben eine Porosität von etwa 32 Vol.-%. Das lichtoptische Gefüge der Faserbündel und der Einzelfasern senkrecht und parallel zur Faserrichtung ist in Abb. 2 und 3 dargestellt. Die chemische Analyse der Fasern ist aus Tab. 2 ersichtlich. Eigene kalorimetrische Untersuchungen zur Verbrennung des freien Kohlenstoffs in Luft ergaben etwa 0,3 Massen-% C im Komposit.

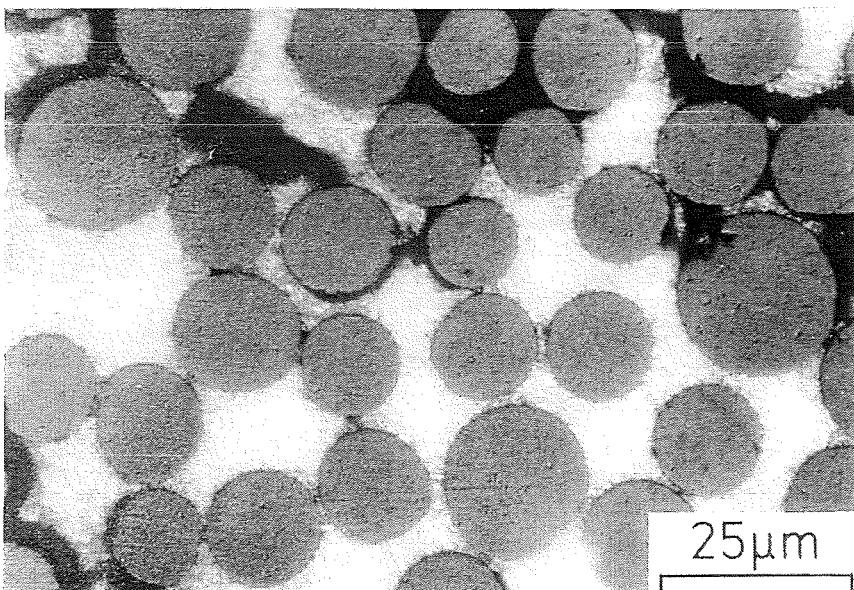
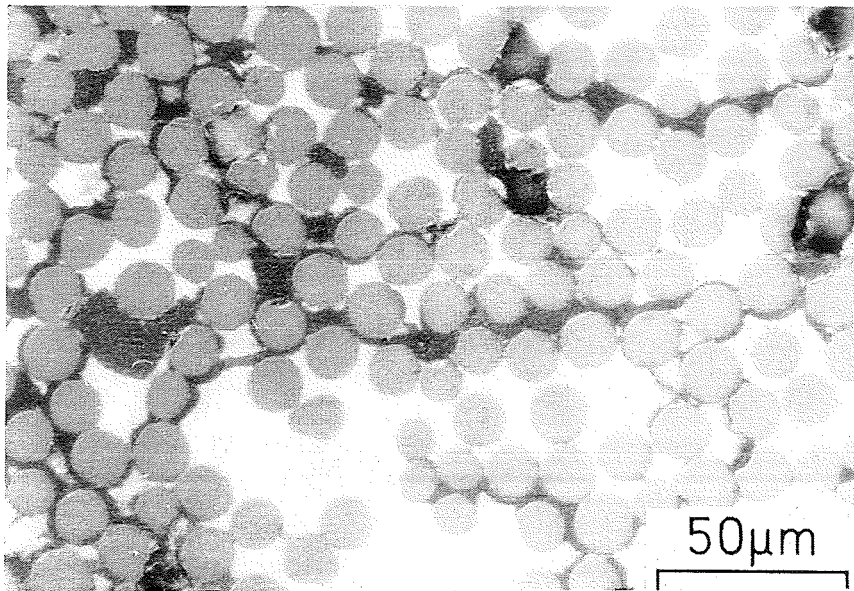
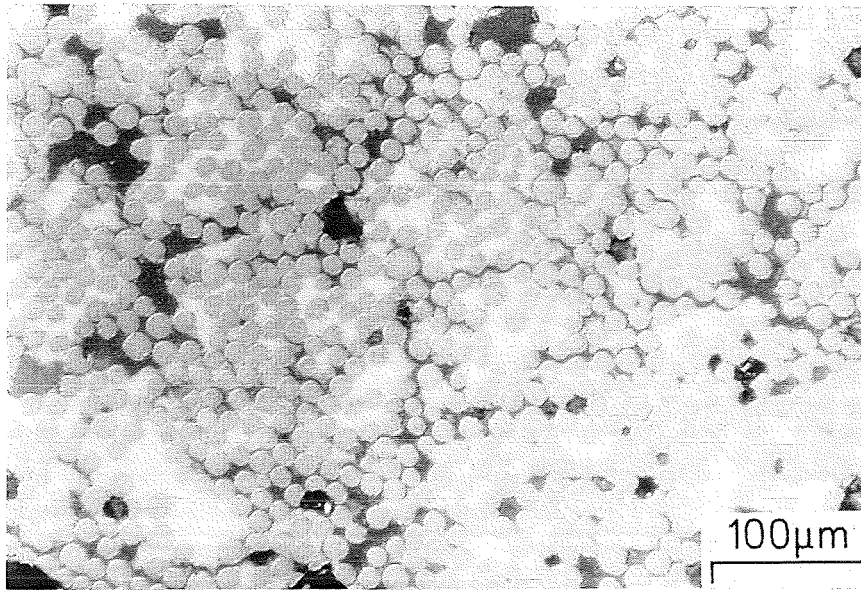


Abb. 1: Lichtoptisches Gefüge eines eindimensional SiC-faserverstärkten SiC (Dornier); die SiC-Fasern stehen senkrecht zur Schliifoberfläche.

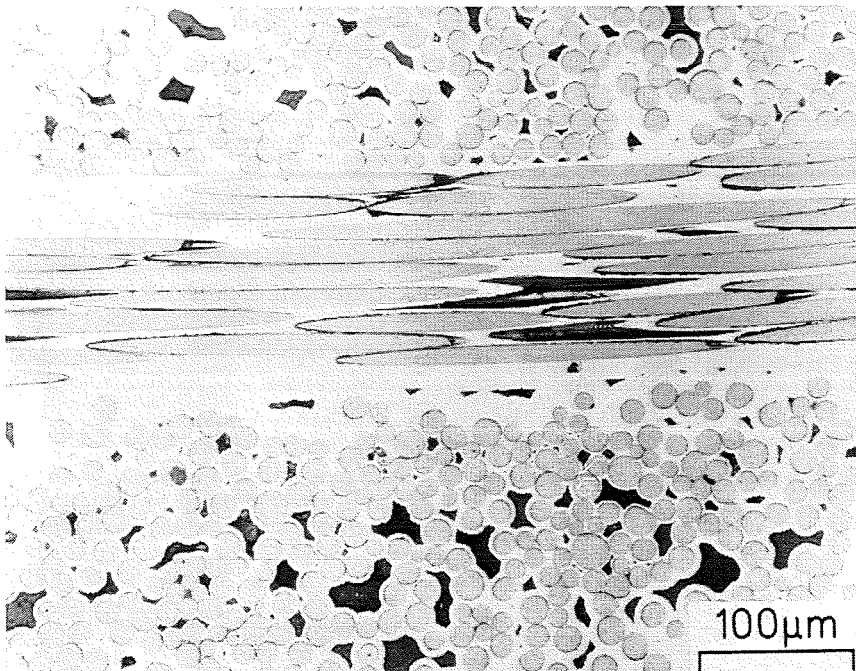
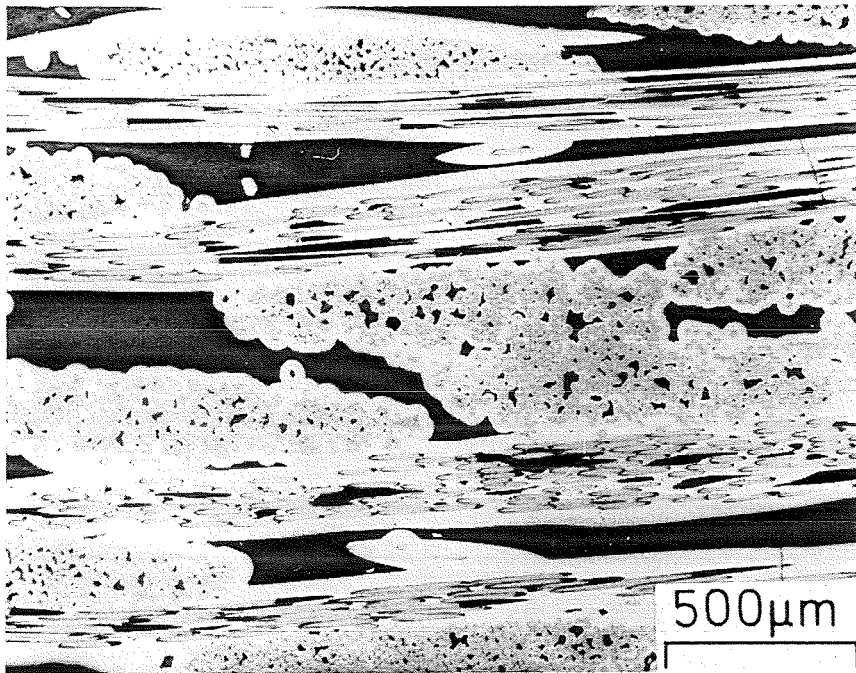


Abb. 2: Lichtoptisches Gefüge eines zweidimensional SiC-faserverstärkten SiC (General Atomics); die SiC-Fasern stehen senkrecht und liegen parallel zur Schliffoberfläche.

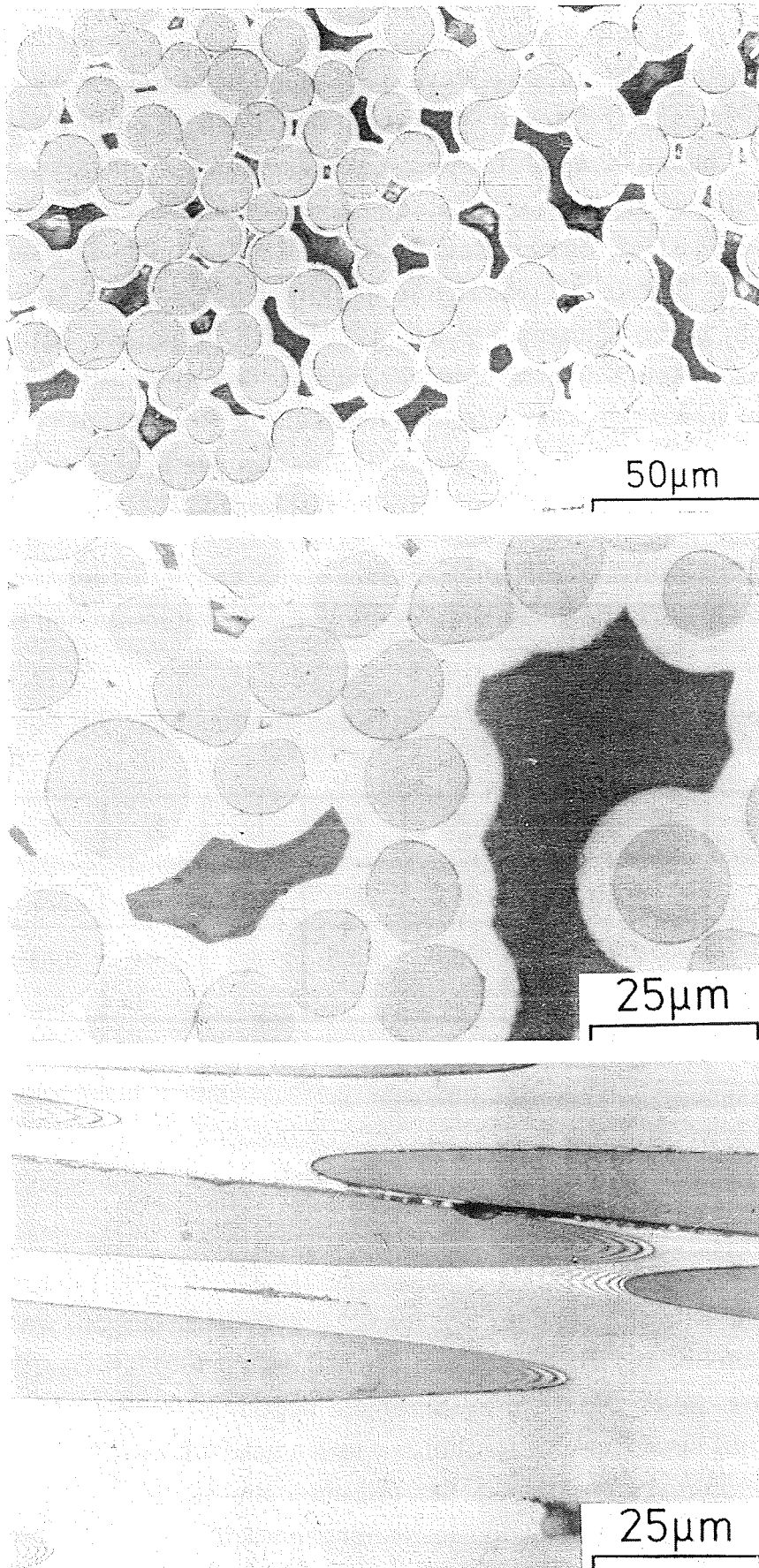


Abb. 3: Lichtoptische Gefügedetails eines zweidimensional SiC-faserverstärkten SiC (General Atomics); oberes und mittleres Bild: SiC-Fasern senkrecht zur Schliifoberfläche; unteres Bild: SiC-Fasern parallel zur Schliifoberfläche.

Das zweidimensional SiC-faserverstärkte SiC der Firma Refractory Composites Inc. (RECOMP) liegt in Form von Platten mit den Maßen 5 x 100 x 200 mm³ vor. Die SiC-Fasern haben einen Durchmesser von etwa 14 µm und sind zu Bündeln mit etwa 500 Einzelfasern vereinigt, die zu einem zweidimensionalen Gewebe verarbeitet wurden. 15 Gewebeschichten bilden ein Komposit, das nach dem Verfahren der Chemical Vapour Infiltration mit Methyltrichlorsilan durchtränkt wurde, aus dem sich durch Zersetzung bei 1200°C SiC gebildet hat. Die SiC-Deckschichten auf dem Komposit sind 200 µm dick. Das Komposit besteht zu 65 % aus kubischem und zu 35 % aus hexagonalem SiC. Die Porosität des Plattenmaterials beträgt 30 Vol.-% [13]. Die chemische Analyse der Fasern ergibt sich aus Tab. 2, sie enthalten etwa 11 Massen-% freien Kohlenstoff [14].

Die Röntgenmikroanalyse der Nicalon-Fasern ergab, daß der Sauerstoff gleichmäßig über deren Querschnitt in den drei für die Versuche vorgesehenen Materialien verteilt ist.

Tab. 2: Zusammensetzung der Fasern in den untersuchten SiC-faserverstärkten SiC-Werkstoffen in Massen-%.

Hersteller	SiC-Faser	Si	C	O	N	B	Ref.
Dornier	1-dim.	55,5	28,0	14,4	-	3,4	*
General Atomics	2-dim.	53,8	29,5	15,0	-	0,01	*
RECOMP	2-dim.	56,9	30,6	11,3	0,1	0,008	14

* eigene Ergebnisse durch Röntgenmikroanalyse.

3.3 SiC-Einkristalle

Hexagonale SiC-Einkristalle des Polytyps 6H (Siemens, Erlangen) wurden durch Sublimation von SiC zwischen 2150 und 2350 °C auf die (001)-Si-Oberfläche eines SiC-Keims hergestellt. Die Verunreinigungen liegen unter 10¹⁷ Atome pro cm³. Die Kristalle mit etwa 1 cm Kantenlänge wurden geschnitten, poliert und geätzt, so daß störungsfreie, glatte Oberflächen mit einer Rauigkeit < 3 nm gewonnen werden konnten [15]. Für die Oxidationsversuche wurden die (001)-Si-Oberfläche und die (00 $\bar{1}$)-C-Oberfläche eingesetzt.

4. Durchführung der Versuche

4.1 Mechanische Eigenschaften

Biegefestigkeit

Die Biegefestigkeit wurde im Dreipunkt-Biegeversuch auf einer Universalprüfmaschine UTS 2 bestimmt. Die Proben hatten folgende Abmessungen (Höhe x Breite x Länge): eindimensional verstärktes (1D) Material (Dornier): 1,36 x 9,5 x 60 mm³, zweidimensional verstärktes (2D) Material (General Atomics): 1,98 x 3,8 x 45 mm³. Diese Daten ergaben sich aus den Abmessungen, insbesondere der Dicke der zur Verfügung stehenden plattenförmigen Ausgangsproben. Für die Untersuchungen wurden Biegevorrichtungen mit oben und unten drehbar gelagerten, geschliffenen Stahlrollen verwendet. Die Belastung erfolgte senkrecht zur Verstärkungsebene bzw. -richtung und wurde mit einer Belastungsgeschwindigkeit von 2 N/s kraftgesteuert. Die Auflagerabstände betrugen 55 mm für das 1 D-Material und 40 mm für das 2D-Material. Das Verhältnis Auflagerabstand : Höhe lag damit bei 40 bzw. 20. Die Biegefestigkeit ist gegeben durch

$$\sigma_B = \frac{3 \cdot F \cdot S}{2 \cdot b \cdot h^2}$$

mit F = Bruchkraft, S = Auflagerabstand, b = Probenbreite, h = Probenhöhe.

Scherfestigkeit

Die interlaminare Scherfestigkeit σ_{IL} wurde in Anlehnung an die europäische Vornorm ENV 658 (Teil 5) für keramische Verbundwerkstoffe im Dreipunkt-Biegeversuch mit kurzem Auflagerabstand S bestimmt, der $S = (5 h \pm 1)$ mm betragen soll. Die Versuche wurden mit Auflagerabständen von 7,5 mm beim 1D-Material und 8 mm beim 2D-Material durchgeführt. Der Abstand beim 1D-Material lag damit innerhalb der Toleranzgrenzen, beim 2 D-Material war er etwas niedriger. Die Scherfestigkeit wurde nach der Gleichung

$$\sigma_{IL} = \frac{3 \cdot F}{4 \cdot b \cdot h}$$

mit F = Scherbruchkraft berechnet.

Elastizitätsmodul

Bei geometrisch einfachen Körpern läßt sich der E-Modul aus den Eigenfrequenzen ermitteln. Dazu wird die Probe durch einen mechanischen Anschlag zu Schwingungen angeregt. Kurz vor Erreichen des Ruhezustandes schwingt der Körper dann mit seiner Eigenfrequenz, aus welcher mit den Abmessungen und der Masse des Körpers der E-Modul berechnet werden kann.

Die Messungen wurden mit einem Grindo-Sonic-Gerät (Lemmens-Elektronika, Köln) an Biegebruchproben durchgeführt. Die Proben wurden in den Schwingungsknoten gelagert und mit einem kleinen Hammer, einem mit einer Lötperle versehenem Draht, auf halber Probenlänge leicht angeschlagen und damit zu Biegeschwingungen angeregt. Die Signalaufnahme erfolgte mit einem Mikrofon, das in Schwingungsrichtung unter der Biegebruchprobe aufgestellt war. Bei dem hier verwendeten Gerät wurde als Meßwert ein zur Schwingungsdauer proportionaler Zahlenwert R ermittelt. Er gibt die Dauer von zwei Perioden der analysierten Schwingung in Mikrosekunden an. Die Frequenz erhält man dann durch die Beziehung

$$f = \frac{2 \cdot 10^6}{R}$$

Die Meßergebnisse wurden mit einem von der Fa. Lemmens-Elektronika gelieferten Programm ausgewertet, das sich auf die Arbeit von Spinner und Tefft [16] stützt.

4.2 Thermogravimetrie

Untersuchungen zur isothermen Oxidation des zweidimensional SiC-faserverstärkten SiC der Firma RECOMP wurden durch Thermogravimetrie mit einer symmetrisch aufgebauten Mikrothermowaage MTB-10-8 (Setaram, Lyon, Frankreich) durchgeführt. Das Gerät hat eine Empfindlichkeit von 0,5 µg und ist bis 1000 °C einsetzbar. Die zu untersuchenden Proben im 100 mg-Bereich wurden von Raumtemperatur auf die gewünschte Arbeitstemperatur zwischen 850 und 1000 °C unter Helium-Atmosphäre mit einer Rate von 10 K/min aufgeheizt. Die thermogravimetrischen Messungen erfolgten isotherm in synthetischer Luft mit einer Durchflußrate von 1 l/min bei 1 bar Totaldruck.

Isotherme Oxidationsversuche am Material der Firma RECOMP wurden ferner zwischen 700 und 1150 °C bis zu 100 Stunden unter strömender synthetischer Luft in einem Al₂O₃-Rohröfen durchgeführt. Die Proben wurden vor und nach der Wärmebehandlung gewogen und durch Röntgenbeugung analysiert.

4.3 Röntgenbeugung

Zweidimensional SiC-faserverstärkte SiC-Proben der Firma RECOMP mit Kantenabmessungen zwischen 3 und 20 mm in der Geweeebene wurden aus den Platten herausgeschnitten.

Die Untersuchung der Proben auf kristalline Korrosionsprodukte wurde durch Röntgenbeugung an den wärmebehandelten Probenstücken und an der Referenzprobe bei Raumtemperatur mit Hilfe eines automatisierten Röntgen-Diffraktometers (Seifert, Ahrensburg) unter Verwendung von CuK α -Strahlung ($\lambda = 0,15418$ nm) durchgeführt. Dabei wurden sowohl die glatten, in der Geweeerichtung liegenden Plattenoberflächen, die nur das SiC-Matrixmaterial enthalten (Seite a), als auch die porösen, senkrecht hierzu liegenden Schnittflächen, in welchen die SiC-Fasern in Faserrichtung und senkrecht hierzu angeschnitten sind (Seite b), getrennt erfaßt.

4.4 Kalorimetrie und Differenzthermoanalyse

Untersuchungen zur anisothermen und zur isothermen Oxidation wurden ferner an eindimensional SiC-faserverstärktem SiC der Firma Dornier und an zweidimensional SiC-faserverstärktem SiC der Firma General Atomics durch Kalorimetrie und Differenzthermoanalyse (DTA) durchgeführt. Für die anisothermen Versuche mit einer Aufheizgeschwindigkeit zwischen 2 und 5 K/min wurde ein isoperiboles Hochtemperaturkalorimeter HTC 1800 (Setaram, Lyon, Frankreich) und für die isothermen Versuche eine DTA 404/3 (Netzsch, Selb) eingesetzt, beide Geräte bis zu einer maximalen Arbeitstemperatur von etwa 1530 °C verwendbar. Die Nachweisgrenze für eine Wärmetönung im Kalorimeter liegt bei 0,5 mJ/s. Die Proben im 100 mg-Bereich mit definierter geometrischer Oberfläche wurden unter synthetischer Luft ($p(\text{O}_2) = 0,21$ bar), bei 25 °C wasserdampfgesättigter synthetischer Luft ($p(\text{H}_2\text{O}) = 0,032$ bar) und bei 25 °C wasserdampfgesättigtem, hochreinem Argon ($p(\text{O}_2) = 3 \cdot 10^{-6}$ bar, $p(\text{H}_2\text{O}) = 0,032$ bar) mit einer Durchflußrate von 150 mm³/s bei 1 bar Totaldruck oxidiert. Eine Wärmetönung im System

SiC + O₂ wurde kalorimetrisch ab 550 °C meßbar in Joule registriert, durch DTA wegen wesentlich niedrigerer Empfindlichkeit erst ab 1450 °C qualitativ angezeigt. Die Oxidation wurde nach den Versuchen gravimetrisch durch Bestimmung der Massezunahme verfolgt.

4.5 Photoelektronenspektroskopie

Die winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (AR-XPS) wurde zur Untersuchung der Anlaufreaktion bei der Oxidation der (001)-Si- und (00 $\bar{1}$)-C-Oberflächen der 6H-SiC-Einkristalle eingesetzt. Die XPS-Spektren mit einer Halbwertsbreite der Linien von etwa 1 eV wurden durch Al K α -Strahlung in einem ES 200 ESCA-Spektrometer der Firma AEI unter UHV-Bedingungen ($p < 10^{-11}$ bar) gewonnen und anschließend entfaltet. Durch Änderung des Austrittswinkels der energieanalytisierten Elektronen aus dem Oberflächenbereich bis zu Tiefen von 10 nm wurde eine Tiefenauflösung von etwa 0,5 nm erreicht, innerhalb welcher die Zusammensetzung und der Oxidationszustand der auf den SiC-Einkristallen gebildeten Schichten bestimmt werden konnten.

Zur Untersuchung der verschiedenen Oxidationsstufen dieser Schichten waren die Einkristalle zwischen 500 und 1100 °C zwischen 15 und 180 Minuten in synthetischer Luft oder Sauerstoff oberflächlich oxidiert worden.

Die chemischen Verbindungen wurden durch Messung der Intensität I_i^j der Komponente i in der Phase j in Abhängigkeit von der Energie E und dem Austrittswinkel θ ermittelt. Dazu liefert die Winkelabhängigkeit der Intensität eine Tiefenverteilung in der Schicht. Dabei ist die Intensität I_i^j dem Molenbruch x_i der Komponente i in der Phase j proportional. Bei gleicher Tiefenverteilung der Komponenten wird auf deren Zugehörigkeit zur gleichen Phase geschlossen. Auf den untersuchten Oberflächen wurden nach dieser Methode die chemischen Verbindungen SiC, Si₄C_{4-x}O₂, Si₄C₄O₄ und SiO₂ identifiziert.

5. Ergebnisse

5.1 Mechanische Eigenschaften

Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt. Die Biegefestigkeit des 1D-Materials (Dornier) in Faserrichtung ist deutlich höher als die des 2D-

Materials (General Atomics). Bei einem Stützweite-zu-Höhe-Verhältnis von 40 beim 1D-Material kann man davon ausgehen, daß der Einfluß der Scherspannung auf das Versagen zu vernachlässigen ist, daß also der gemessene Wert nur geringfügig unter der wahren Biegefestigkeit liegt. Dagegen muß man bei einem Stützweite-zu-Höhe-Verhältnis von 20 beim 2D-Material berücksichtigen, daß Scherspannungen durchaus zum vorzeitigen Versagen beitragen können, daß also die wahre Biegefestigkeit höher ist als der gemessene Wert von 278 MPa. Die typischen Spannungs-Dehnungs-Kurven der beiden Materialien sind in Abb. 4 dargestellt. Das eindimensional verstärkte Material verhält sich in einem weiten Bereich praktisch linear-elastisch. Beim 2D-Material ist diese Linearität nicht gegeben. Abb. 5 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen auf der zugbeanspruchten Seite der Biegebruchproben beider Materialien.

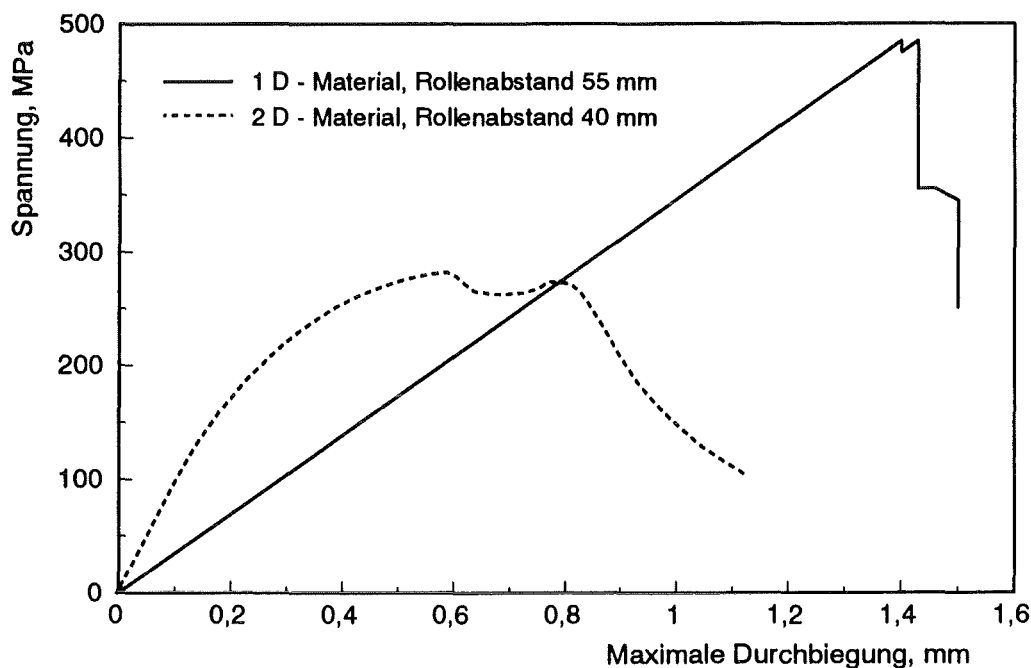


Abb. 4: Spannungs-Dehnungs-Diagramm des ein- und zweidimensional SiC-faserverstärkten SiC im Dreipunkt-Biegeversuch.

Die Scherspannung weist nach der elementaren Balkentheorie eine parabolische Verteilung über die Probenhöhe auf. Sie hat an den Oberflächen den Wert Null. Ihr Maximum liegt in der neutralen Faser. Bei der gegebenen Probengeometrie und der Versuchsdurchführung herrscht in der Probe keine reine Scherspannung. Zug- und Druckspannungen in den äußeren Probenbereichen können zum Versagen beitragen. Die in Tab. 3 aufgeführten Werte der Scherfestigkeit sind deshalb als Untergrenze der wahren Scherfestigkeit zu betrachten.

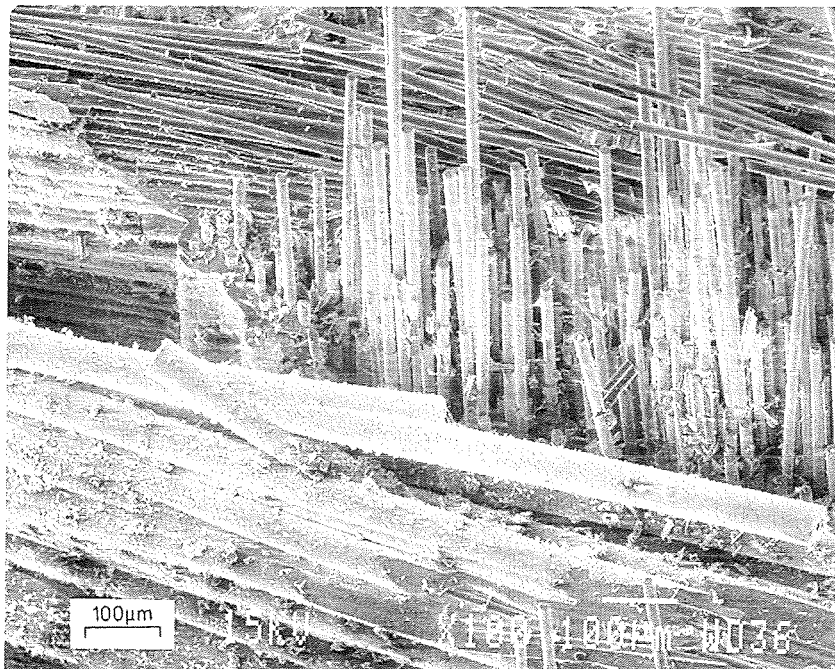
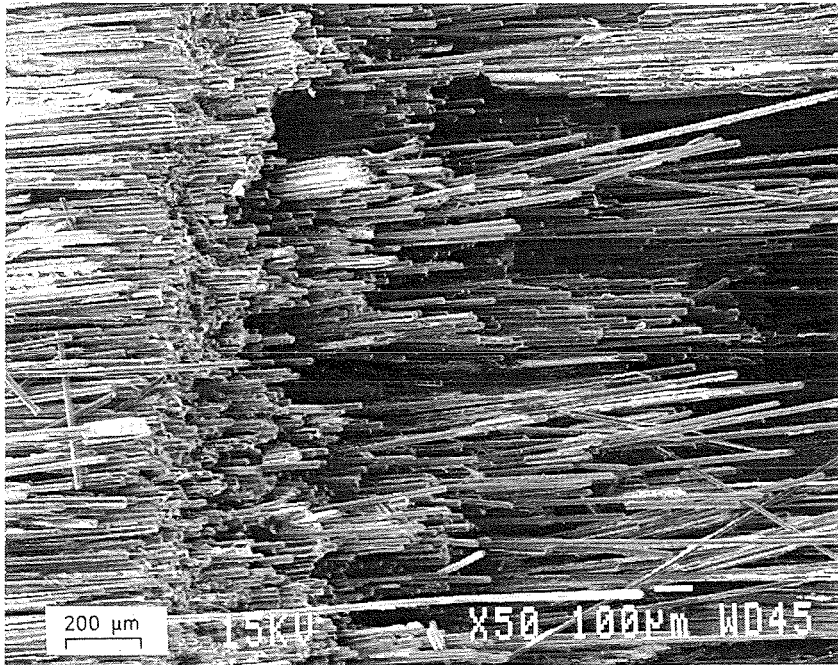


Abb. 5: Rasterelektronenmikroskopisches Gefüge des eindimensional (oben) und zweidimensional (unten) SiC-faserverstärkten SiC nach dem Biegeversuch.

Tab. 3: Mechanische Eigenschaften der untersuchten SiC-faserverstärkten SiC-Proben.

Material	Probe Nr.	Geometr. Dichte in Mg/m ³	Biegefestigkeit in MPa	Scherfestigkeit in MPa ¹⁾	E-Modul in GPa
1-dim., Dornier	1	2,15	434	16 17	132
	2	2,14	459	17 17	124
	3	2,15	520	18 18	129
	4	2,16	521	- 2)	127
	5	2,16	528	18 19	125
	Mittelw.	2,15 ± 0,01	492 ± 43	18 ± 1	127 ± 3
2-dim., General Atomics	1	2,20	271	35 36	187
	2	2,23	286	36	173
	3	2,26	301	38	180
	4	2,25	247	32	179
	5	2,21	243	- 2)	187
	6	2,26	273	36	186
	7	2,30	303	39 40	170
	8	2,27	299	38	186
	9	2,27	282	38	186
	Mittelw.	2,25 ± 0,03	278 ± 22	37 ± 2	182 ± 6

- 1) Die Scherversuche wurden z.T. an Resten der Biegebruchproben durchgeführt.
 2) Probe für Gefügeuntersuchungen.

5.2 Thermogravimetrie

Die isothermen thermogravimetrischen Untersuchungen wurden am zweidimensional SiC-faserverstärkten SiC der Firma RECOMP bei 875 und 985 °C bis zu einer Reaktionszeit von etwa 18 h durchgeführt. Bei kurzen Reaktionszeiten bis zu 5000 s ≈ 1,4 h wurde eine schnelle relative Masseabnahme $\Delta m/m_0$ des Materials

bis zu 7,5 % beobachtet, die auf eine Verbrennung des sehr hohen Anteils an freiem Kohlenstoff zurückgeführt werden kann. Bei längeren Reaktionszeiten über 5000 s \approx 1,4 h dominiert die Oxidation des SiC zu SiO₂. Die Ergebnisse sind als relative Masseänderung in Abhängigkeit von der Zeit t mit linearer und logarithmischer Zeitachse für 875 und 985 °C bei einer Reaktionszeit bis zu 18 h in Abb. 6 dargestellt. Wie die Abbildung zeigt, erfolgt der Oxidationsprozeß in diesem Temperaturbereich nach einem logarithmischen Zeitgesetz in der Form

$$\Delta m/m_0 = a_0 + k \cdot \ln t$$

Dabei sind a_0 eine temperaturabhängige Konstante, die den Anteil des verbrannten freien Kohlenstoffs berücksichtigt, und k die temperaturabhängige logarithmische Geschwindigkeitskonstante der Oxidation des SiC zu SiO₂. Bei 875 °C gilt für $t > 5000$ s \approx 1,4 h mit $m_0 = 122,6$ mg Einwaage:

$$\Delta m/m_0 = - 0,08469 + 0,002271 \cdot \ln t, t \text{ in s.}$$

Bei 985 °C gilt für $t > 5000$ s \approx 1,4 h mit $m_0 = 76,3$ mg Einwaage:

$$\Delta m/m_0 = - 0,1138 + 0,004913 \cdot \ln t, t \text{ in s.}$$

Trägt man die gewonnenen Geschwindigkeitskonstanten k in einem Arrhenius-Diagramm auf, erhält man für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Diffusion des Sauerstoffs durch die gebildete SiO₂-Schicht eine Aktivierungsenergie $Q = 84$ kJ/mol, s. Abb. 7. Möglicherweise ist dieser Wert temperaturabhängig, weil sich die Modifikation des gebildeten SiO₂ im untersuchten Temperaturbereich ändert: amorphes SiO₂ entsteht bei den niedrigeren, tetragonaler Cristobalit bei den höheren Temperaturen.

Es ist anzunehmen, daß die Verbrennung des freien Kohlenstoffs bei 1,4 h abgeschlossen ist. Aus der Massezunahme der bei 875 und 985°C zwischen 1,4 h und 17 h oxidierten Proben ergibt sich unter der Annahme der Reaktion $\text{SiC} + 3/2 \text{O}_2 = \text{SiO}_2 + \text{CO}$ ein molarer Umsatz des SiC von 1,0 % bzw. 2,5 %.

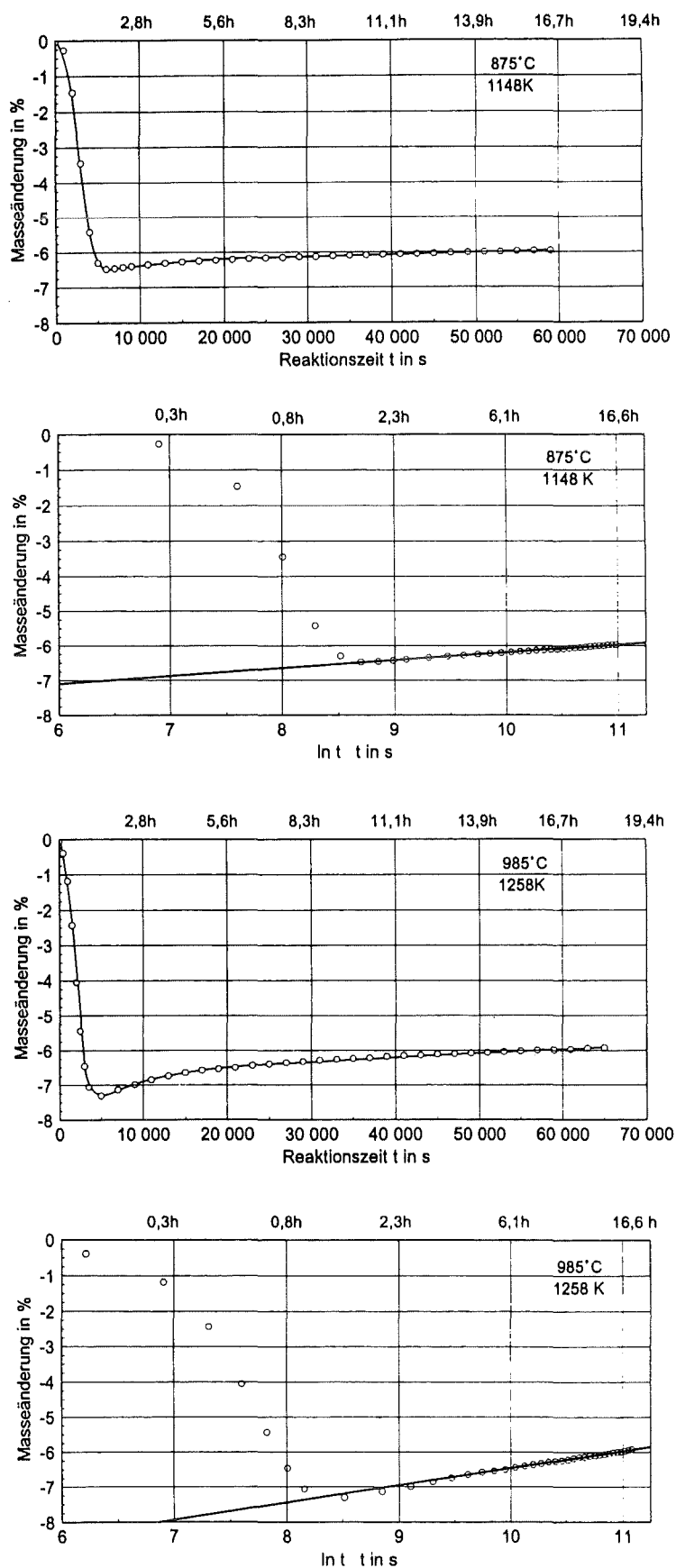


Abb. 6: Oxidationsverhalten von zweidimensional SiC-faserverstärktem SiC (RECOMP) in Luft bei 875 und 985 °C mit linearer und logarithmischer Zeitachse. Nach Verbrennung des freien Kohlenstoffs folgt die Oxidation des SiC einem logarithmischen Zeitgesetz.

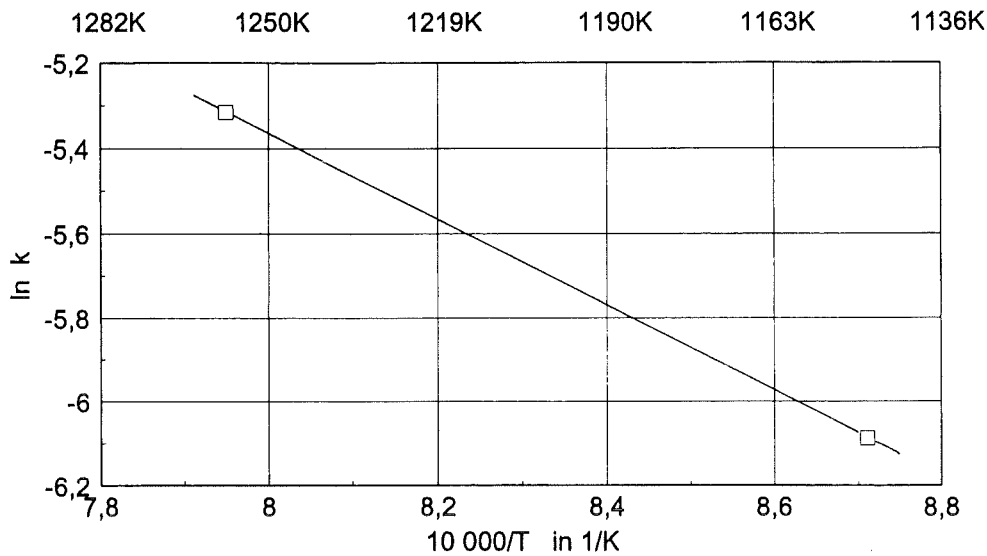


Abb. 7: Geschwindigkeitskonstante k des logarithmischen Zeitgesetzes der Oxidation von zweidimensional SiC-faserverstärktem SiC (RECOMP) in Luft als Funktion der reziproken Temperatur. Die Aktivierungsenergie beträgt 84 kJ/mol.

5.3 Röntgenbeugung

Das nicht wärmebehandelte Referenzmaterial der Firma RECOMP, das aus kubischem SiC (3C) und den hexagonalen Polytypen 6H und 4H besteht [13], ist stark texturiert, wie Vergleichsaufnahmen für die Seiten a und b in Abb. 8 zeigen. Die Zuordnung der Beugungslinien A bis E zu den Millerschen Indices der Polytypen ist in Tab. 4 zusammengestellt.

Tab. 4: Zuordnung der Beugungslinien zu den SiC-Polytypen in Abb. 8.

Linie	2 θ	SiC-Polytypen		
		3C	4H	6H
A	33.9	-	-	101
B	35.7	111	004	006, 102
C	60.1	220	110	108, 110
D	71.8	311	114	1010, 116
E	75.5	222	008	0012, 204

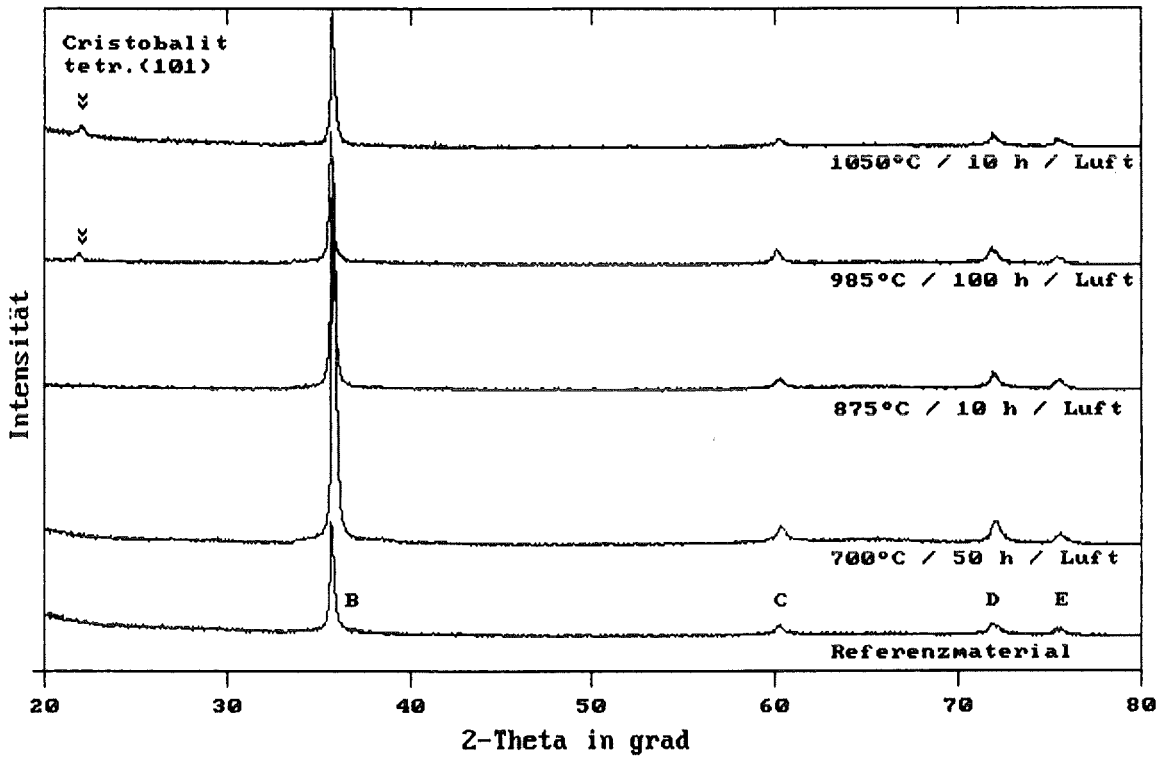
Die Wärmebehandlung bei Temperaturen bis 875 °C führte zu keinen Veränderungen der Röntgenlinien. Die Beugungsaufnahmen der Proben, die bei und oberhalb 985 °C gegläht worden waren, zeigen einen einzigen zusätzlichen Reflex, der anhand des d-Wertes (0,405 nm) von allen möglichen Korrosionsprodukten nur der tetragonalen Raumtemperaturmodifikation des Cristobalits SiO₂ (JCPDS 11-695) zugeordnet werden kann. Diese muß sich aus der bei den hohen Glühtemperaturen wahrscheinlich zunächst gebildeten kubischen Hochtemperaturform umgewandelt haben. Das durch Oxidation des SiC bei tieferen Temperaturen gebildete amorphe SiO₂ wandelt sich bei (930 ± 50) °C in die kristalline Form um. Es werden auch bei den unter höheren Temperaturen wärmebehandelten Proben keine weiteren Cristobalit-Reflexe beobachtet, obwohl die Intensität des (101)-Reflexes mit zunehmender Glühtemperatur noch etwas zunimmt. Zwischen den Seiten a und b konnte hinsichtlich der Menge des gebildeten Cristobalits weder mit dem 2θ-θ-Modus noch bei streifendem Einfall, welcher die oberflächennahen Bereiche stärker berücksichtigt, ein merklicher Unterschied festgestellt werden. Freier graphitischer Kohlenstoff wurde weder als Ausgangs- noch als Reaktionsprodukt röntgenographisch nachgewiesen. Über die Bildung von Cristobalit wurde auch in früheren Versuchen zur Oxidation von monolithischem SiC bei 1209 °C [12] oder bereits bei 1000°C [17] berichtet.

5.4 Kalorimetrie und Differenzthermoanalyse

Eindimensional SiC-faserverstärktes SiC

Die Oxidationsversuche an eindimensional SiC-faserverstärktem SiC der Firma Dornier durch anisotherme Kalorimetrie in Luft bis 1500 °C mit einer Aufheizgeschwindigkeit 5 K/min haben ergeben, daß zwischen 530 und 620 °C ein exothermer Peak auftritt, der auf der Oxidation von freiem Kohlenstoff gemäß der Reaktion $C + O_2 = CO_2$ beruhen muß. Die Peak-Fläche entspricht - 29 J. Dieser Wert entspricht dem 7,35·10⁻⁵-fachen der molaren Verbrennungsenthalpie von Graphit $\Delta_f H^\circ = - 394300 \text{ J/mol}$ bei 850 K [18]. Daraus folgt, daß 0,9 mg C verbrannt wurden, die untersuchte 263,9 mg SiC-Probe also mindestens 0,33 % freien Kohlenstoff enthält. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit dem gravimetrisch beobachteten Masseverlust von 0,4 % in einer bis 800 °C in Luft aufgeheizten SiC-Probe.

SiC/SiC (Seite a)



SiC/SiC (Seite b)

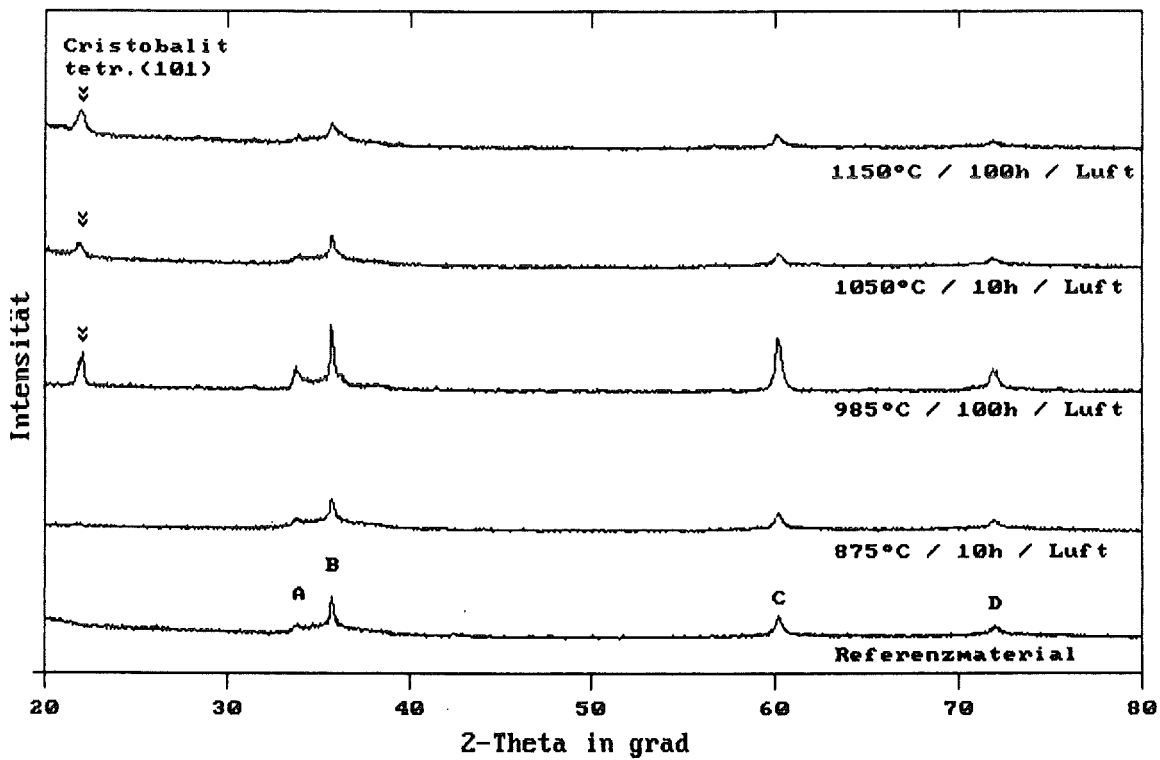


Abb. 8: Röntgenographischer Nachweis der kristallinen SiO_2 -Bildung (Cristobalit) bei der Oxidation von 2-dim. SiC-faserverstärktem SiC (RECOMP) in Luft in der Plattenoberfläche (Seite a) und senkrecht hierzu (Seite b). Die Buchstaben A bis E bezeichnen Röntgenbeugungsreflexe des SiC.

Im anisothermen Oxidationsversuch in Luft mit linearer Aufheizrate setzt bei 800 °C die kalorimetrisch erkennbare erste Stufe der Oxidation des SiC ein, deren Geschwindigkeit bei etwa 1200 °C ein Maximum durchläuft.

Die isothermen gravimetrischen Untersuchungen wurden bei 1520 °C in Luft, in einem Luft - 0,032 bar H₂O-Gemisch und in einem Argon - 0,032 bar H₂O-Gemisch bei einem Totaldruck von 1 bar bis zu einer Reaktionszeit von 24 h durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 9 dargestellt. Nach einer geringen Masseabnahme von 0,3 - 0,4 % durch C-Verbrennung und einer deutlichen Massezunahme von etwa 2 % innerhalb einer Stunde nach Reaktionsbeginn erfolgt die weitere Oxidation des SiC nach einem quadratischen Geschwindigkeitsgesetz unabhängig von der Zusammensetzung der drei ausgewählten Gasmischungen, s. Tab. 5. Die Geschwindigkeitskonstante k liegt in diesem Bereich bei etwa $(\Delta m/F)^2 \cdot (1/t) = 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ g}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{h}$. Der Umsatz, das ist der Anteil des zu SiO₂ oxidierten SiC in mol%, wurde aus der Massezunahme der Proben berechnet und ist ebenfalls in Tab. 5 angegeben; er liegt höher bei der Oxidation mit wasserdampfgesättigter Luft als mit reiner Luft. Die höhere Umsatzgeschwindigkeit beschränkt sich auf den Reaktionsbeginn und ist bei 1520 °C nach etwa 1 h abgeschlossen.

Zweidimensional SiC-faserverstärktes SiC

In den anisothermen Oxidationsversuchen am zweidimensional SiC-faserverstärkten SiC der Firma General Atomics durch Kalorimetrie in Luft bis 1500 °C wird ein der Verbrennung von freiem Kohlenstoff zugeschriebener Peak im Bereich um 600 °C nicht beobachtet. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit dem gravimetrisch beobachteten Masseverlust < 0,1 % in einer bis 800 °C in Luft aufgeheizten Probe.

Im anisothermen Oxidationsversuch in Luft setzt ebenfalls bei 800 °C die kalorimetrisch erkennbare erste Stufe der Oxidation des SiC ein, deren Geschwindigkeit bei etwa 1200 °C ein Maximum durchläuft, in ihrem Umfang aber nur ein Drittel des Umfangs von eindimensional SiC-faserverstärktem SiC beträgt.

Die isothermen gravimetrischen Untersuchungen wurden bei 1520 °C in Luft und in einem Luft-0,032 bar H₂O-Gemisch bei einem Totaldruck von 1 bar bis zu einer Reaktionszeit von 24 h durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 9 dargestellt. Nach einer sehr geringen Masseabnahme < 0,1 % durch C-Verbrennung und einer geringen Massezunahme durch SiC-Oxidation im Zehntelprozentbereich innerhalb einer Stunde nach Reaktionsbeginn erfolgt die weitere Oxidation des SiC

nach einem quadratischen Geschwindigkeitsgesetz unabhängig von der Zusammensetzung der beiden ausgewählten Gasmischungen, s. Tab. 5. Die Geschwindigkeitskonstante k liegt in diesem Bereich bei etwa $(\Delta m/F)^2 \cdot (1/t) = 5 \cdot 10^{-8} \text{ g}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{h}$. Der Reaktionsumsatz wurde aus der Massezunahme der Proben berechnet und ist ebenfalls in Tab. 5 angegeben; er ist von der gewählten Gaszusammensetzung unabhängig. Die geringfügig höhere Umsatzgeschwindigkeit ist bei 1520 °C etwa 1 h nach Reaktionsbeginn abgeschlossen.

Die Dreistufigkeit des gesamten Oxidationsprozesses wurde auch von Naslain [19] sowie von Narushima et al. [20] beobachtet; sie wird auf die Verbrennung von Zwischenschichtkohlenstoff und die Zersetzung der sauerstoffhaltigen SiC-Fasern zurückgeführt

Tab. 5: Oxidationskinetik von ein- und zweidimensional SiC-faserverstärktem SiC bei 1520 °C mit quadratischem Wachstumsgesetz $(\Delta m/F)^2 = a_0 + k \cdot t$, $t \geq 1 \text{ h}$, in verschiedenen Atmosphären, $p_{\text{tot}} = 1 \text{ bar}$.

Material	Atmosphäre	$(\Delta m/F)^2$ in $10^{-6} \text{ g}^2/\text{cm}^4$	Umsatz des SiC
		t in h	in mol% nach 10 h
1-dim., Dornier	Luft	$4,3 + 0,351 \cdot t$	6,5 %
	Luft + 0,03 bar H ₂ O	$6,5 + 0,35 \cdot t$	7,8 %
	Argon + 0,03 bar H ₂ O	$2 + 0,3 \cdot t$	5,5 %
2-dim., General Atomics	Luft	$0,06 + 0,05 \cdot t$	1,1 %
	Luft + 0,03 bar H ₂ O	$0,06 + 0,05 \cdot t$	1,1 %

5.5 Photoelektronenspektroskopie

Die Oxidationsversuche an den einkristallinen 6H-SiC-Basisebenen haben durch AR-XPS zur Identifizierung des bisher nur vermuteten Grenzflächenoxids $\text{Si}_4\text{C}_{4-x}\text{O}_2$ geführt, das noch bei 1100°C in einer Dicke $\leq 1 \text{ nm}$ nachgewiesen wurde, aber bei 1400°C bereits verschwunden ist [21 - 23]. $\text{Si}_4\text{C}_{4-x}\text{O}_2$ bildet sich in geringerer Konzentration auf der (00 $\bar{1}$)-C-Oberfläche, hat dort aber bereits bei 1000°C durch Oxidation zu SiO_2 und CO reagiert. Das Oxicarbid entsteht in höherer Konzentration auf der (001)-Si-Oberfläche durch peroxidische Anlagerung von molekularem Sauerstoff an eine SiC-Doppelschicht und verlangsamt die weitere Oxidation, s. Abb. 10. Das schnellere Verschwinden von $\text{Si}_4\text{C}_{4-x}\text{O}_2$ auf der (00 $\bar{1}$)-

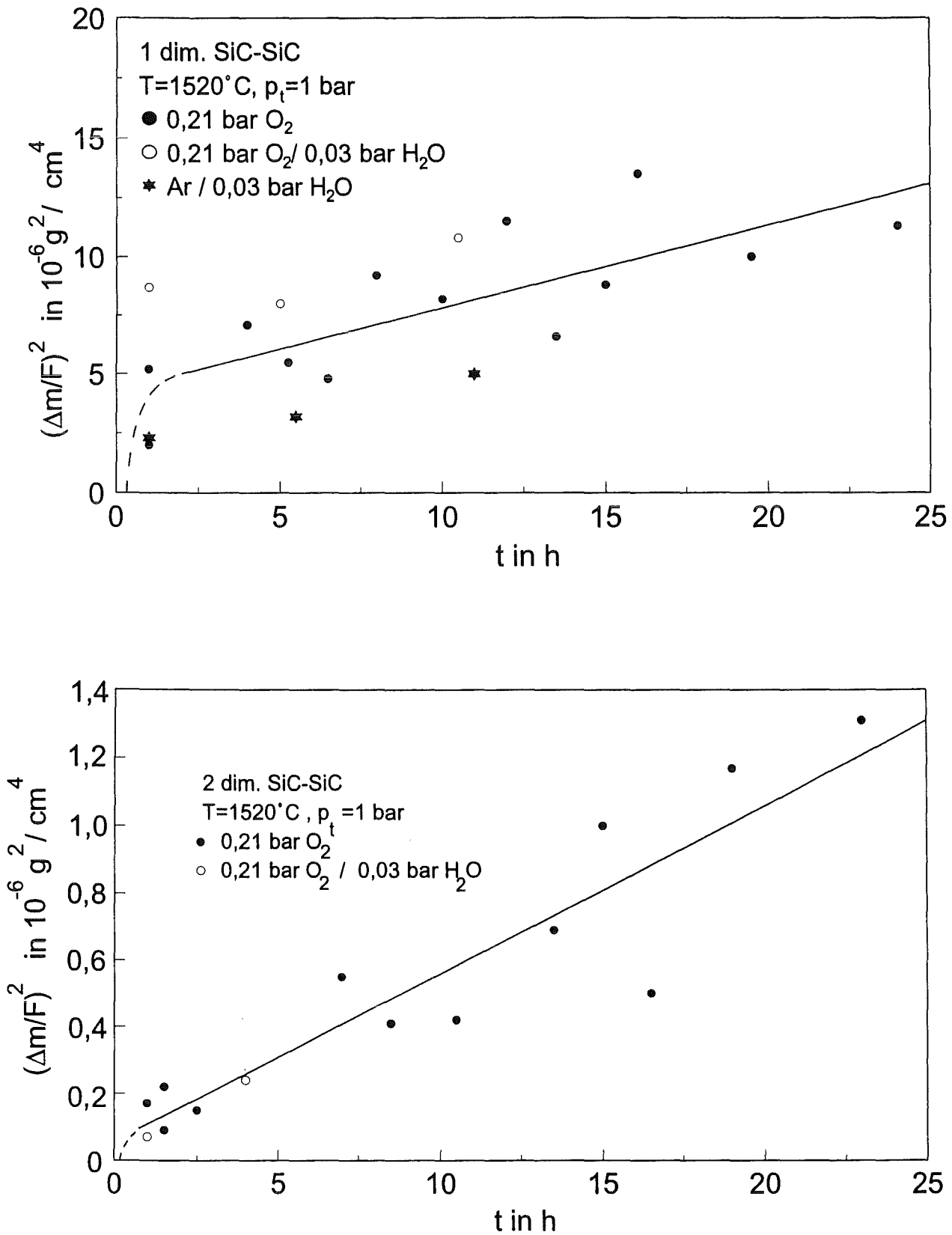


Abb. 9: Oxidationsverhalten von ein- und zweidimensional SiC-faserverstärktem SiC (Dornier bzw. General Atomics) bei 1520 °C in Luft, Luft-Wasserdampf und Argon-Wasserdampf. Nach Verbrennung des freien Kohlenstoffs und einer schnellen Anfangsoxidation folgt die weitere Oxidation des SiC einem parabolischen Zeitgesetz.

C-Oberfläche wird verständlich durch die außenliegenden C-Atome, die rasch zu CO oxidieren, was für die C-Atome unter der (001)-Si-Oberfläche nicht möglich ist.

Die SiO₂-Schichtdicke wächst bis zu etwa 10 nm und Temperaturen bis 1000 °C linear mit der Zeit an; das Schichtwachstum ist durch die Bildung des Grenzflächenoxids Si₄C_{4-x}O₂ kinetisch gehemmt. Oberhalb 1000 °C und einer SiO₂-Schichtdicke $d > 10$ nm wird das parabolische Wachstumsgesetz $d^2 \sim t$ beobachtet, dessen geschwindigkeitsbestimmender Schritt die O₂-Diffusion durch die gebildete SiO₂-Schicht ist. Das Geschwindigkeitsgesetz stimmt mit dem an SiC-Fasern beobachteten Gesetz überein.

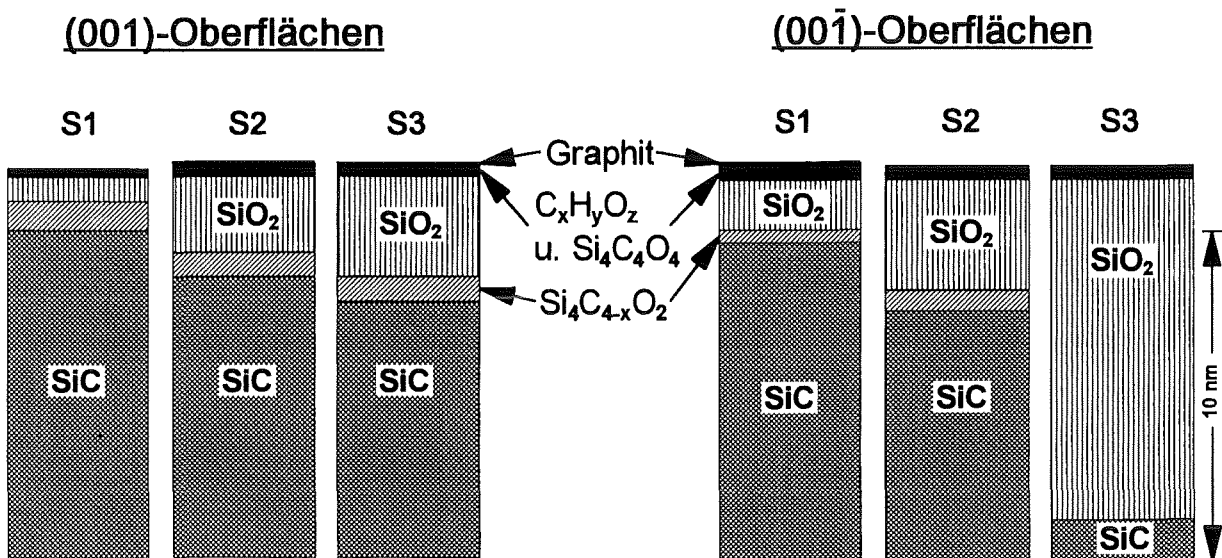


Abb. 10: Zur Oxidation von einkristallinem 6H-SiC. Oxidwachstum auf der (001)-Si- und (001̄)-C-Oberfläche bei 500 °C/3 h (S1) und 600 °C/3 h + 650 °C/0,5 h (S2) in Luft sowie bei 1100 °C/0,25 h (S3) in Sauerstoff. Die langsamere Oxidation auf der Si-Seite mit Bildung eines Si₄C_{4-x}O₂-Grenzflächenoxids ist offensichtlich; dieses Oxid verschwindet bei 1000 °C auf der C-Seite wegen schnellerer Oxidation zu SiO₂. Auf der SiO₂-Oberfläche befinden sich 0,1 nm Graphit aus der Reaktion $2 \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$, ferner Si₄C₄O₄ und CH_x als Adsorbate.

6. Schlußfolgerungen

Die Untersuchungen der mechanischen und chemischen Eigenschaften von eindimensional und zweidimensional SiC-faserverstärktem SiC mit einem Porenvolumen zwischen 32 und 35 % zeigen bereits bei einer qualitativen Beurteilung, daß

die Eigenschaften stark von der Porosität beeinflusst werden und ungünstiger als die von monolithischem SiC hoher Dichte ($\rho = 3,2 \text{ Mg/m}^3$) sind.

6.1 Mechanische Eigenschaften

In der Literatur [24-26] werden für hochdichtes monolithisches SiC folgende Eigenschaftswerte genannt: Biegefestigkeit $\sigma_B = 600 - 700 \text{ MPa}$; Elastizitätsmodul $E = 440 - 450 \text{ GPa}$. Eigene Messungen an HIP-SiC-Proben mit Dichten $\geq 99,5 \%$ TD ergaben Biegefestigkeiten um 490 MPa und E-Moduln um 440 GPa , für ca. 90% dichtes gesintertes SiC wurden Biegefestigkeiten bis zu 295 MPa und E-Moduln bis zu 350 GPa gefunden [27].

Die Abhängigkeit des E-Moduls des monolithischen SiC von der Porosität P läßt sich nach [26] durch den Ansatz

$$E = 448 \cdot \exp(-4,19 \cdot P), \text{ E in GPa,}$$

beschreiben. Legt man diese Porositätsabhängigkeit dem Vergleich mit den E-Moduln der Komposits zugrunde, so wären bei Dichten von 67% und 70% TD $E = 112$ und 127 GPa zu erwarten. Der E-Modul des 1D-Materials ($67\% \text{ TD}$) liegt mit 127 GPa dicht bei dem zu erwartenden Wert von 112 GPa . Beim 2D-Material (70% TD) dagegen liegt der E-Modul mit 182 GPa deutlich über dem nach obiger Gleichung abgeschätzten Wert. Er entspricht in etwa dem unteren Grenzwert des E-Moduls der Nicalon-Faser, der nach Herstellerangaben zwischen 180 und 210 GPa liegt.

Die Porositätsabhängigkeit der Festigkeit von Keramik kann nach Knudsen [28] ebenfalls durch einen exponentiellen Ansatz nach Art der oben genannten Gleichung beschrieben werden. Es fehlen jedoch experimentelle Daten, um einen sinnvollen Ansatz für den Exponenten zu machen. Die experimentell bestimmte Biegefestigkeit des 1D-Materials entspricht der an HIP-SiC-Proben gefundenen. Sie wird im wesentlichen bestimmt von den auf Zug beanspruchten Nicalon-Fasern, deren Zugfestigkeit nach Herstellerangaben zwischen $2,5$ und $3,3 \text{ GPa}$ beträgt. Diese hohe Festigkeit kommt jedoch wegen des hohen Porositätsanteils in der SiC-Matrix und einer schlechten Faser-Matrix-Bindung nicht voll zum Tragen. Die Biegefestigkeit des 2D-Materials ist niedriger als die des 1D-Materials, offenbar weil der Anteil der auf Zug beanspruchten Fasern geringer ist. Sie liegt mit einem mittleren Wert von 278 MPa jedoch deutlich höher als die Biegefestigkeit von ca. 195 MPa , die in [6] für ein anderes zweidimensional Nicalon-

verstärktes SiC/SiC-Material mit ebenfalls 30 % Porosität angegeben wird. Der Vergleich der Scherfestigkeiten beider Materialien zeigt, daß die zweidimensionale Faseranordnung zu einer deutlichen Verbesserung der Scherfestigkeit führt.

Die an den Komposits gemessenen Werte der Biegefestigkeit und des E-Moduls liegen unter den in der Literatur genannten Werten des hochdichten monolithischen SiC. Die wesentliche Ursache hierfür ist die hohe Porosität der untersuchten SiC-/SiC-Materialien. Der eigentliche Vorteil der faserverstärkten Materialien bei mechanischer Beanspruchung besteht aber in ihren guten Zähigkeitseigenschaften, d. h. in ihrem hohen Widerstand gegen Rißausbreitung, der ein katastrophales Versagen wie bei einer spröden monolithischen Keramik verhindert.

6.2 Chemische Eigenschaften

Die Oxidationsversuche an den ein- und zweidimensional SiC-faserverstärkten SiC-Varianten zwischen 875 und 1520 °C haben gezeigt, daß die Oxidation in drei Teilschritten abläuft. Im ersten Schritt tritt in Luft eine Verbrennung des freien Kohlenstoffs auf, die im anisothermen Versuch bei 530 °C beginnt und bei 620 °C innerhalb 30 Minuten abgeschlossen ist. Damit ist ein Masseverlust verbunden, der als besonders stark beim 2D-Material der Firma RECOMP mit 11 Massen % freiem Kohlenstoff in der Nicalon-Faser beobachtet wurde. Der zweite Schritt ist durch einen Oxidationsprozeß mit einem Massezuwachs gekennzeichnet, der bei 800 °C einsetzt, schnell abläuft, bei 1520 °C innerhalb einer Stunde abgeschlossen

ist und vermutlich auf einer Gleichgewichtseinstellung des Komposits oder sogar der Nicalon-Faser beruht. Der dritte Schritt beinhaltet den eigentlichen diffusionsgesteuerten Oxidationsprozeß des SiC; er erfolgt zwischen 875 und 985 °C nach einem logarithmischen Geschwindigkeitsgesetz mit einer effektiven Aktivierungsenergie $Q = 84 \text{ kJ/mol}$, die Teilschritte sind in diesem Temperaturbereich nicht vollständig zu separieren. Das gebildete amorphe SiO_2 wandelt sich zwischen 875 und 985°C in tetragonalen Cristobalit um. Die Oxidationskinetik im dritten Schritt folgt oberhalb 1000°C einem quadratischen Geschwindigkeitsgesetz. Sie ist bei 1520°C in Luft beim 1D-Material der Firma Dornier mit $k = (\Delta m/F)^2 \cdot (1/t) = 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ g}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{h}$ etwa eine Zehnerpotenz höher als beim 2D-Material der Firma General Atomics mit $k = (\Delta m/F)^2 \cdot (1/t) = 5 \cdot 10^{-8} \text{ g}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{h}$. Der Grund für die stärkere Oxidation des 1D-Materials liegt in der hohen Porosität innerhalb der SiC-Matrix und daher in der größeren spezifischen Oberfläche, wie das

Sekundärelektronenbild und die Sauerstoff-Verteilung im Bereich von SiC-Faserquerschliffen des 1D-Materials in Abb. 11 zeigen.

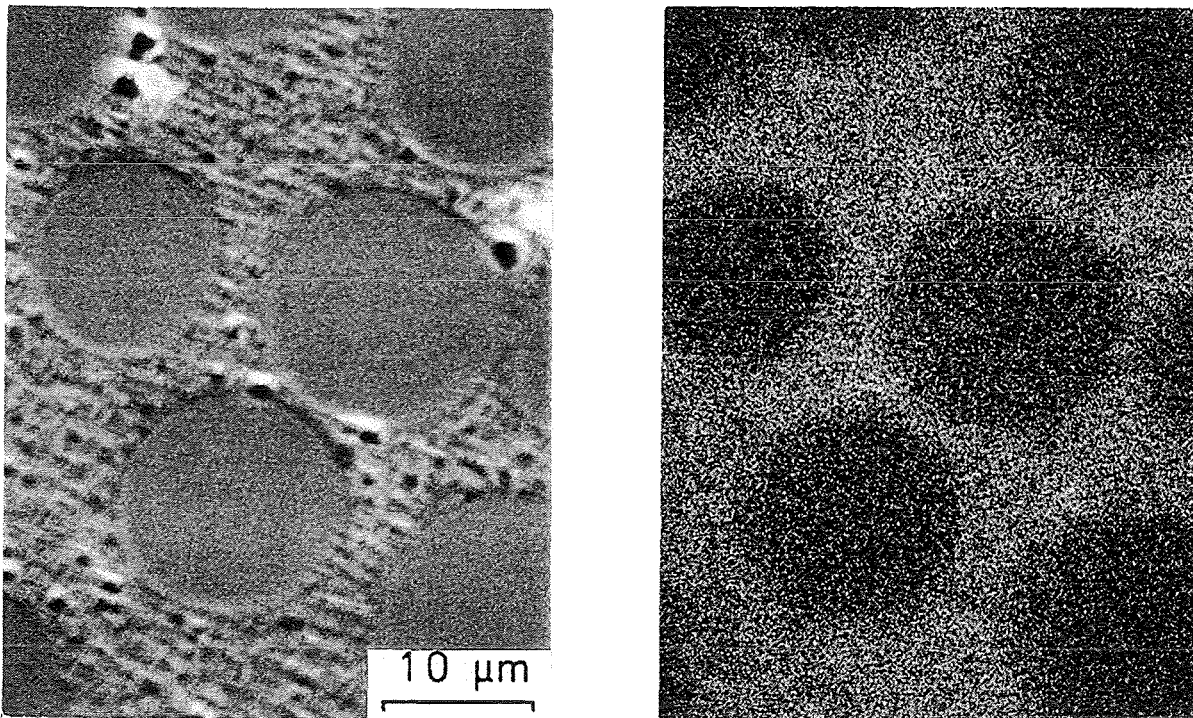


Abb. 11: Oxidation von eindimensional SiC-faserverstärktem SiC der Firma Dornier in Luft-0,03 bar H₂O bei 1520 °C/1 h bezogen in der porösen SiC-Matrix; links: elektronenoptisches Gefügebild; rechts: Verteilungsbild des Sauerstoffs.

Im Vergleich zu diesen Geschwindigkeitskonstanten k liegt der Wert für hochdichtes, monolithisches SiC bei $k = (\Delta m/F)^2 \cdot (1/t) = 10^{-9} \text{ g}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{h}$, wie sich aus Tab. 1 ergibt. Die gute Korrosionsresistenz der Nicalon-Faser wird durch die hohe Porosität der SiC-Matrix und des gesamten Komposits sowie durch die Anwesenheit bzw. Bildung freien Kohlenstoffs zunichte gemacht.

Zur Verbesserung der mechanischen und chemischen Eigenschaften der SiC-faserverstärkten SiC-Materialien würden beitragen: (1) Verringerung der Porosität des Komposits; (2) Einsatz sauerstoffärmerer Nicalon-Fasern; (3) Erhöhung der Faser-Matrix-Bindung durch Verbesserung der Zwischenphasenmaterialien.

Danksagung

Die experimentellen Untersuchungen wurden von folgenden Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des IMF I unterstützt: Herr Blumhofer (Festigkeitsmessungen), Herr Burbach (Rasterelektronenmikroskopie), Herr Hornetz (Photoelektronenspektroskopie), Herr Laumer (Kalorimetrie), Herr Nold (Röntgenmikrosonde) und Frau Severloh (Metallographie).

7. Literatur

- [1] H. Kleykamp, G. Schumacher, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* 97 (1993) 799
- [2] B.E. Beal, A.S. Grove, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 3770
- [3] J. Schlichting, *Ber. Dt. Keram. Ges.* 56 (1979) 196; 256
- [4] J. Li, P. Eveno, A.M. Huntz, *Werkstoffe und Korrosion* 41 (1990) 716
- [5] E.A. Gulbransen, S.A. Jansson, *Oxidation of Metals* 7 (1972) 181
- [6] E. Fitzer, R. Ebi, in *Silicon Carbide 1973* (R.C. Marshall et al., Eds.), Univ. South Carolina Press, 1974, p. 320
- [7] I.A. Yavorskii, V.I. Elchin, G.G. Gnesin, G.S. Oleinik, *Sov. Powder Metall. Metal. Ceram.* 1968, 59
- [8] U. Ernstberger, H. Cohrt, F. Porz, F. Thümmeler, *Ber. Dt. Keram. Ges.* cfi 60 (1983) 167
- [9] R.A. Giddings, report No. GE75CRD060 (1975)
- [10] J. Schlichting, J. Kriegesmann, *Ber. Dt. Keram. Ges.* 56 (1979) 72
- [11] V.M. Gropyyanov, V.L. Kuznetsova, V.I. Laptum, *Ogneupory* No. 6 (1970) 52
- [12] S.C. Singhal, in *Gas Turbine Materials in the Marine Envrmt.* (J.W. Fairbanks, I. Machlin, Eds.), Battelle Metals and Ceramics. Inf. Centre, 1976, p. 311; *J. Mater. Sci.* 11 (1976) 1246
- [13] G. Grathwohl, A. Hähnel, B. Meier, E. Pippel, G. Richter, J. Woltersdorf, *J. Europ. Ceram. Soc.* 10 (1992) 1
- [14] B. Meier, Diss. Univ. Karlsruhe, Bericht IKM-006 (1992)
- [15] R.A. Stein, P. Lanig, *J. Crystal Growth* 131 (1993) 71
- [16] S. Spinner, W.E. Tefft, *Am. Soc. Test. Mat.* 61 (1961) 1221
- [17] T. J. Clark, R. M. Arons, J. B. Stamatoff, *Ceram. Eng. Sci, Proc.* 6 (1985) 576

- [18] I. Barin, Thermochemical Data of Inorganic Substances, Springer-Verlag, 1989
- [19] R. Naslain, in Advanced Structural and Functional Materials, W. Bunk, Hg., Springer-Verlag, 1991, p. 51
- [20] T. Narushima, T. Goto, T. Hirai, J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 1386
- [21] Z. Zheng, R.E. Tressler, K.E. Spear, J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 854; 2812
- [22] R.E. Tressler, Mat. Res. Soc. Bull., September 1993, 58
- [23] B. Hornetz, H.-J. Michel, D.O. Dohmke, R. Stein, J. Halbritter, unveröffentlicht
- [24] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Silicium, Suppl, Part B, Section 2, Berlin, 1984
- [25] K.A. Schwetz, H. Knoch, A. Lipp, Werkstoffe & Konstruktion 2 (1988) 339
- [26] D.W. Richerson, Modern Ceramic Engineering, New York, 1982
- [27] H. Zimmermann, KfK-5092 (1992)
- [28] F.P. Knudsen, J. Am. Ceram. Soc. 42 (1959) 376