



KfK 4783  
September 1990

# **Kriechen und Oxidationsverhalten von SiC-whiskerverstärkten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> Werkstoffen**

**P. Wang**  
**Institut für Material- und Festkörperforschung**

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



**KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARSRUHE**

**Institut für Material- und Festkörperforschung**

**KfK 4783**

**Kriechen und Oxidationsverhalten von SiC-whiskerverstärkten  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> Werkstoffen**

**P. Wang**

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

**Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe**

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Oxidationsversuche an Luft bis zu einer Temperatur von 1450°C nach zwei Aufheiztypen und Vierpunkt-Biegekriechversuche im Temperaturbereich 1000 - 1350°C bei Biegebelastungen zwischen 40 - 160 MPa an Luft (oder im Vakuum) an SiC-whiskerverstärkten  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  Keramiken durchgeführt. Weiter wurden die vier Materialien im Anlieferungszustand und nach den Oxidations- bzw. Kriechversuchen mit unterschiedlichen Verfahren charakterisiert. Die ermittelten Ergebnisse wurden mit entsprechenden Modellen und theoretischen Berechnungen bewertet, erklärt und diskutiert.

SiC-whiskerverstärkte  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Keramiken haben einen relativ guten Oxidationswiderstand bis zu Temperaturen zwischen 1000 - 1200°C, je nach dem Additivgehalt. Im Hochtemperaturbereich kann das Oxidationsprodukt der Whisker mit der Matrix neue Phasen bilden und reduziert so den Oxidationswiderstand. Der Oxidationsverlauf der SiC-whiskerverstärkten  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Keramiken kann durch ein parabolisches Zeitgesetz beschrieben werden. Wahrscheinlich wird die Oxidationskinetik von der Diffusion der Gasphase durch das amorphe Oxidationsprodukt gesteuert. Die Oxidationsprodukte sind Gasphase CO (oder  $\text{CO}_2$ ), amorphe Phasen ( $\text{SiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$ -reiche Aluminiumsilicate) und kristalline Phasen (Mullit und Aluminiumsilicate), je nach der Versuchszeit und den Temperaturen. Die Oxidationsgeschwindigkeit der SiC-whiskerverstärkten  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Keramiken ist stärker vom Additivgehalt und den Verunreinigungen als vom Whiskergehalt abhängig.

Die Kriechkurven des feinkörnigen  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  ohne Whisker und sinterfördernde Additive zeigen klassisches Verhalten mit drei Kriechbereichen. Der Kriechmechanismus ist durch  $\text{Al}^{3+}$  Diffusion gesteuertes Korngrenzgleiten. Die Kriechkurve der SiC-whiskerverstärkten  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Keramik zeigt ausgedehntes primäres Kriechen. Die Einlagerung der Whisker ohne Additiv reduziert die Kriechgeschwindigkeit um etwa 2 Größenordnungen. Das Kriechverhalten der whiskerverstärkten  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  Keramiken reagiert besonders empfindlich auf Additive. Die Einlagerung der Whisker verbessert den Kriechwiderstand des Basiswerkstoffes nur bei niedrigem Belastungsniveau und geringer Additivmenge. Der Spannungsexponent der whiskerverstärkten  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Keramik ist höher als der des Basiswerkstoffes. Eine Voroxidationsbehandlung zeigt keinen wesentlichen Einfluß auf die Kriechgeschwindigkeit bei den gewählten Versuchsbedingungen.

Durch die Spannungsübertragung der Whisker reduzieren sich die Spannungen der Matrix und die Whisker können das Korngrenzgleiten und die Kornrotation der Matrix und das unterkritische Rißwachstum in der Matrix behindern, wodurch der Kriechwiderstand verbessert wird. Das Kelly-Street-Modell, in dem der Einfluß der Grenzflächenzustände zwischen Whisker und Matrix dargelegt ist, in Kombination mit dem McLean-Modell kann das Kriechverhalten der SiC-whiskerverstärkten  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Keramiken gut beschreiben.

## Abstract

# Creep und Oxidation Behaviour of SiC-whisker-reinforced $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ Composites

P. Wang

Oxidation tests in air at temperatures up to 1450°C following two heating types and four-point-bending creep experiments under bending stresses between 40-160 MPa at temperatures from 1000 up to 1350°C in air or vacuum were performed with SiC-whisker reinforced  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  composites. The materials before and after oxidation and creep tests have been characterized with different methods. The measured results are explained and discussed with corresponding models and theories.

SiC-whisker reinforced  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  composites have a good oxidation resistance up to temperatures between 1000-1200°C, depending on the additive content. At higher temperatures the oxidation product of the whiskers can form new phases with the matrix and thus reduces the oxidation resistance. The oxidation process follows a parabolic rate law. The diffusion of gas phase through the amorphous oxidation product appears to be the rate controlling process. During oxidation gas phases ( $\text{CO}$  or  $\text{CO}_2$ ), amorphous phases ( $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$ -rich aluminosilicate) and crystalline phases (mullite and aluminosilicate) are formed depending on time and temperature. The oxidation rate stronger depends on additive and impurity contents than on the amount of whiskers.

The creep curves of fine-grained  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  without whisker and additive exhibit three creep stages. The creep deformation occurs as  $\text{Al}^{3+}$ -diffusion controlled grain-boundary sliding. The creep curves indicate that SiC-whisker reinforced  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  composites have a long primary stage. The addition of the whiskers without additive reduce the creep rate by approximately two orders of magnitude. The creep behaviour of SiC whisker-reinforced ceramic composites is strongly influenced by the additives. In the presence of small additive amounts the whiskers improve the creep resistance only at low stresses. SiC-whisker-reinforced  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  exhibit a higher stress exponent than the matrix. Preoxidation treatment indicate no distinct influence on the creep rate under the conditions of these tests.

The redistribution of the stresses from the matrix to the whisker as well as the inhibition of grain-boundary sliding, grain-rotation and intergranular cracking improve the creep resistance. The Kelly-Street model, in which the whisker/matrix interface sliding effect has been taken into account, together with the McLean-Modell can describe the creep behaviour of SiC-whisker reinforced  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  ceramic composites.

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>Seite</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Literaturübersicht</b>	
<b>2.1 Whiskerverstärkte Keramik und ihre mechanischen Eigenschaften</b>	<b>4</b>
2.1.1 Mechanismus der Whiskerverstärkung in Verbundwerkstoffen	
2.1.2 Whisker	
2.1.3 Einfluß der Whisker auf die Eigenschaften whiskerverstärkter Keramik	
<b>2.2 Kriechen</b>	<b>16</b>
2.2.1 Kriechverhalten und Modell der faserverstärkten Verbundwerkstoffe	
2.2.2 Kriechverhalten der Matrix	
2.2.3 Kriechverhalten von SiC-Whiskern	
2.2.4 Kriechverhalten von SiC-whiskerverstärkten Keramiken	
<b>2.3 Oxidation</b>	<b>35</b>
2.3.1 Oxidation von Siliziumkarbid und SiC-Whisker	
2.3.2 Oxidationsverhalten SiC-whiskerverstärkter Keramik	
<b>3. Verwendete Proben und angewandte Untersuchungsmethoden</b>	
<b>3.1 Werkstoffe</b>	<b>43</b>
<b>3.2 Untersuchungsmethoden</b>	<b>44</b>
3.2.1 Mechanische Eigenschaften	
3.2.2 Oxidationsversuche	
3.2.3 Mikrostrukturuntersuchung	

### 3.2.4 Dichte und Eigenspannungen

## 4. Ergebnisse

<b>4.1 Charakterisierung der untersuchten Materialien</b>	<b>50</b>
4.1.1 Gefüge	
4.1.2 Mechanische und physikalische Eigenschaften	
4.1.3 Bruchverhalten im untersuchten SiC-whiskerverstärkten Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	
<b>4.2 Das Oxidationsverhalten</b>	<b>61</b>
4.2.1 Massenzunahme und die Dicke der Oxidschicht	
4.2.2 Kinetik des Oxidationsprozesses in SiC-whiskerverstärktem Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	
4.2.3 Gefüge	
4.2.4 Röntgen- und Mikrosondenanalyse	
<b>4.3 Das Kriechverhalten</b>	<b>88</b>
4.3.1 Meßergebnisse	
4.3.2 Gefüge	
4.3.3 Phasenanalyse	
<b>5. Diskussion</b>	
<b>5.1 Mechanismen der SiC-Whiskerverstärkung in den     untersuchten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-Keramiken</b>	<b>120</b>
5.1.1 Verfestigung	
5.1.2 Zähigkeitsteigerung	
<b>5.2 Oxidationsprozeß</b>	<b>124</b>
5.2.1 Stabilität der SiC-whiskerverstärkten Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> -Keramiken	
5.2.2 Einflüsse auf die Oxidationsgeschwindigkeit der	



## SiC-whiskerverstärkten $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Keramiken

### 5.2.3 Oxidationsmechanismus

## 5.3 Kriechverhalten 133

### 5.3.1 Theoretische Analyse

### 5.3.2 Einflüsse auf das Kriechverhalten der SiC-whiskerverstärkten $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Keramik

### 5.3.3 Kriechmechanismus in SiC-whiskerverstärkter $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Keramik

## 6. Zusammenfassung 147

## Literatur 150

## Anhang 164

## 1. Einleitung

Moderne Hochleistungskeramiken haben durch ihre hohe Festigkeit und die guten Korrosionseigenschaften im Hochtemperaturbereich ein großes Anwendungspotential. Die Sprödigkeit dieser Werkstoffe ist eine der Hauptschwierigkeiten im Hinblick auf die Anwendung, so daß bei der Entwicklung neuer Keramikwerkstoffe der Verbesserung der Zähigkeit und - für hohe Temperaturen - des Kriechverhaltens eine große Bedeutung zukommt.

Man versucht durch verschiedene Verstärkungsmechanismen die Zähigkeit zu erhöhen:

- Phasenumwandlungsverstärkung und -zähigkeitssteigerung
- Mikrorißzähigkeitssteigerung
- Partikelverstärkung
- Lang- oder Kurzfaserver- oder Whiskerverstärkung

Im Vergleich zur Faserverstärkung und Zähigkeitssteigerung haben die anderen Methoden verschiedene Grenzen: Die Mikrorißzähigkeitssteigerung ist auf ein enges Gebiet begrenzt, in dem thermische Expansionsfehlpassungen oder Anisotropien vorliegen. Sie wird auch von der Temperatur begrenzt und ist empfindlich bezüglich der mechanischen Festigkeit. Phasenumwandlungsverstärkung und -zähigkeitssteigerung werden vom Material und der Phasenzusammensetzung bzw. der Temperatur  $T \ll T_{ms}$  (Martensit-Punkt) begrenzt, z. B. die Verstärkung durch die Einlagerung von  $ZrO_2$ -Teilchen in eine keramische Matrix ist nur bis zur Temperatur von etwa 700 °C wirksam. Die Rißzähigkeit faserverstärkter Materialien beträgt zur Zeit ca.  $5-15 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}}$  [1]. Weil die Einbringung langer Fasern in die Matrix schwierig bzw. teuer ist, konzentriert sich die Aufmerksamkeit der Forschungsarbeiten und der Industrie seit einigen Jahren auch auf die Whiskerverstärkung. Whisker (z.B. SiC-Whisker) können durch unterschiedliche industrielle Methoden hergestellt werden und ihr Preis ist um den Faktor  $10-10^3$  niedriger als der für lange Fasern. Außerdem können whiskerverstärkte Keramikverbundwerkstoffe durch konventionelle pulvertechnologische Verfahren (z.B. Pressen + Sintern oder Heißpressen) hergestellt werden. Sie zeigen hohe Rißzähigkeit, gute Thermoschock- und Hochtemperaturverformungs-beständigkeit. Aber der Nachteil ist, daß durch Hautkontakt mit Whiskern und Einatmen von Whiskern eine tumor-erzeugende Gefahr besteht. Um das Gefahrenpotential zu verringern, versucht man, dickere Whisker herzustellen und nicht direkt mit freien Whiskern in Verbindung zu kommen.

Es wurden bereits mehrere Forschungsarbeiten über SiC-whiskerverstärkte Keramiken

durchgeführt, z.B. über Herstellungsmethoden [2-5], zum Verständnis der mechanischen Eigenschaften bei Raum- und Hochtemperatur [6-10] und zum Oxidationsverhalten [2,11,12]. Bis jetzt gibt es jedoch kaum Untersuchungen über die Veränderungen in solchen Werkstoffen durch Langzeitbeanspruchung unter verschiedenen Umgebungsbedingungen. Weil ein für den Hochtemperatureinsatz geeigneter Konstruktionswerkstoff nicht nur gute Zähigkeit, sondern auch eine ausreichende Kriechfestigkeit haben und in korrodierenden Atmosphären stabil sein soll, ist die Untersuchung des Einflusses der SiC-Whisker sowohl auf die Kriechverformung als auch auf den Oxidationsprozeß Gegenstand dieser Arbeit. Es ist auch möglich, daß sich das Verhalten und das Kriechgesetz der SiC-Whisker auf andere Whisker oder auch auf kurzfaserverstärkte Keramiken anwenden lassen. SiC-whiskerverstärktes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit unterschiedlichem Whiskergehalt wurde als Beispiel gewählt, da diese Werkstoffe von der Industrie als Schneidkeramik [13-15] bereits hergestellt werden.

Zielsetzung dieser Arbeit ist es, das Hochtemperaturverformungsverhalten von  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Keramikwerkstoffen ohne und mit SiC-Whisker zu vergleichen, um das Kriechverhalten eines kurzfaser(whisker)verstärkten Werkstoffes zu verstehen und den Einfluß der SiC-Whisker auf den Verformungsprozeß zu klären.

Das Oxidationsverhalten wird durch den SiC-Whiskereinsatz kompliziert. Einerseits unterliegen Whisker aufgrund chemischer Reaktionen eher der Degradation als Fasern. Andererseits haben Whisker weniger Verunreinigungen und sind hochtemperaturstabiler als Fasern, da sie Einkristalle und meistens von einer Schutzschicht umgeben sind. Bisherige Untersuchungen zeigen, daß die Oxidation der SiC-whiskerverstärkten Keramiken wahrscheinlich einen negativen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften hat [16]. Dieses Problem wird vielleicht durch die Einlagerung von  $\text{ZrO}_2$  verschärft, da  $\text{ZrO}_2$  ein guter Sauerstoffionenleiter ist. Bis jetzt gibt es jedoch kaum Veröffentlichungen über SiC-Whisker +  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ , so daß in dieser Arbeit erstmals systematische Untersuchungen durchgeführt werden, um das Oxidationsverhalten der SiC-Whisker in der Oxidmatrix und den Einfluß auf das Kriechverhalten zu klären. Ferner werden auch die verschiedenen theoretischen Reaktionsmöglichkeiten diskutiert.

Bei der Herstellung der whiskerverstärkten Keramikwerkstoffen werden oft Additive verwendet, um hohe Dichten zu erreichen. Flüssige Phasen schmelzen bei relativ niedrigen Temperaturen, wodurch der Kornverbund hergestellt wird und für den Sintervorgang wichtige Diffusionsprozesse entlang der Korngrenzen erheblich beschleunigt werden. Die Additive bilden im Material eine Korngrenzenphase und können somit einen starken Einfluß auf die Hochtemperatureigenschaften ausüben. Durch diese Phasen können Gleitprozesse und Diffusionsprozesse begünstigt werden, welche die Hochtemperaturfestigkeit einschränken. Bei guter Löslichkeit des Kristalls in der flüssigen

Phase kann die Diffusionsrate um mehrere Größenordnungen ansteigen und zur dominierenden Einflußgröße auf die Kriechgeschwindigkeit werden oder nahezu superplastisches Verhalten des zweiphasigen Werkstoffs verursachen. Dieses Phänomen trat in SiC-whiskerverstärktem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  auf, bei dem die Kriechgeschwindigkeit des Materials mit SiC-Whisker und Additiven größer als ohne SiC-Whisker und Additive war [17]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Kriech- und Oxidationsversuche an solchen Werkstoffen durchgeführt, um den Einfluß der Additive in SiC-whiskerverstärkter Keramik zu klären. Zusätzlich wurden die mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur untersucht, um ein umfassendes Verständnis des Verhaltens whiskerverstärkter Keramiken zu gewinnen.

## 2. Literaturübersicht

### 2.1 Whiskerverstärkte Keramik und ihre mechanischen Eigenschaften

#### 2.1.1 Mechanismus der Whiskerverstärkung in Verbundwerkstoffen

Die mechanischen Eigenschaften von faserverstärkten Verbundwerkstoffen sind abhängig von den mechanischen Eigenschaften der benutzten Fasern und Matrices, deren chemischer Kompatibilität, der Verbundfestigkeit zwischen Faser und Matrix sowie der Verteilung und Anordnung der Fasern. Die Verbundfestigkeit zwischen Faser und Matrix ist dabei für die Wirksamkeit der Fasern entscheidend. Die Verbundfestigkeit soll so groß sein, daß die Fasern die Hauptbelastungen übertragen können; vor dem Bruch der Fasern soll aber durch Faser -" pull out " möglichst viel Bruchenergie verbraucht werden.

Generell muß unterschieden werden zwischen Verstärkung mittels

- Langfasern
- Kurzfasern und Whiskern

Im folgenden sind hier nur letztere von Interesse. In der veröffentlichten Literatur wurden an verschiedenen Stellen meist empirische Beziehungen zur Berechnung der Verbundfestigkeit und zur Bestimmung der Wirkmechanismen der Zähigkeitsverbesserung angegeben [1,18-28]. Hier werden davon nur solche beschrieben, die besonders für whiskerverstärkte Keramik brauchbar erscheinen.

#### (1) Festigkeitssteigerung

Unter Annahme linear elastischen Verhaltens der eindimensional faserverstärkten Verbundwerkstoffe kann durch die Mischungsregel gezeigt werden [22]:

$$\sigma_v = \sigma_f V_f + (1 - V_f) \sigma_m \quad (2.1.1)$$

bei  $\epsilon_{fb} > \epsilon_{mb}$

$$\sigma_{vb} = V_f E_f \epsilon_{mb} + (1 - V_f) \sigma_{mb} \quad (2.1.2)$$

bei  $E_f \gg E_m$

$$\sigma_{vb} = V_f E_f \epsilon_{mb} \quad (2.1.3)$$

Die unterschiedliche Dehnung verursacht eine Scherspannung in der Grenzfläche zwischen Faser und Matrix. Die Belastung wird durch diese Scherspannung auf die Whisker übertragen. Die übertragene Spannung ist abhängig von der Länge des Whiskers und den mechanischen Eigenschaften der Matrix und der Faser. Sie steigt bis zu einer kritischen Länge  $l_c$  und erreicht dann ihr Maximum [29]

$$l_c = \sigma_f r / \tau \quad (2.1.4)$$

$l_c$  ist nicht konstant, sondern abhängig von dem Radius  $r$  und  $\sigma_f$ . Termonia [30] hat auch eine einfache Beziehung für Grenzflächenmodell(b) (Abb.2.1) entwickelt:

$$l_c/d = 2 E_f/E_m \quad (2.1.5)$$

Wenn es einen sehr festen Verbund zwischen Whisker und Matrix gibt, kann die  $l_c/d$  mit elastisch-elastisch-Analyse gerechnet werden, die von Dow und Rosen [39,146] bestimmt wurde:

Dow-Modell [39]

$$l_c/d = 8.40/\Gamma \quad (2.1.6)$$

$$\text{mit } \Gamma = 24(\mu_f/E_f)[1 + (V_f/V_m)(E_f/E_m)]/[1 - 3(\mu_f/\mu_m)] \\ + 2(\mu_f/\mu_m)(V_f^{-3/2} - 1)(V_f^{-1} - 1)$$

Rosen-Modell [39,146]

$$l_c/d = [(V_f^{-1/2} - 1)E_f/E_m]^{1/2} \cosh^{-1}\{[1 + (1 - \Phi_1^2)]/[2(1 - \Phi_1)]\} \quad (2.1.7)$$

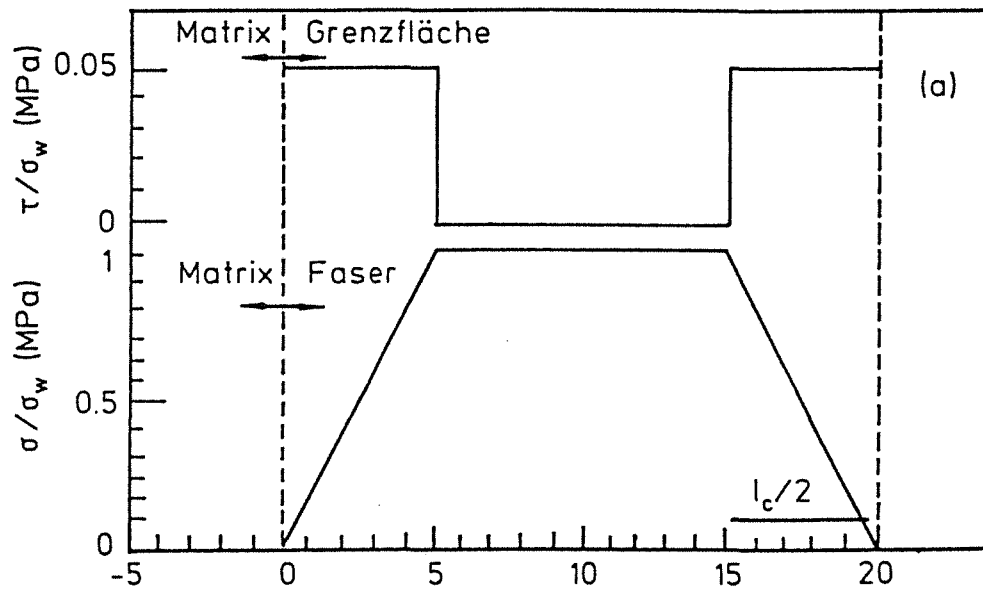
$$\text{mit } \Phi_1 = 0.97, (\Phi_1 = \sigma_f/\sigma_{f\infty}, \sigma_{f\infty} : \sigma_f \text{ bei } l = \infty)$$

In Abb.2.1 ist die Spannungsverteilung entlang dem Whisker im Verbundwerkstoff unter Last dargestellt [68]. Im Vergleich zur langen Faser konzentriert sich die Spannung am Ende des Whiskers ( oder der Kurzfasern ) (end-effect).

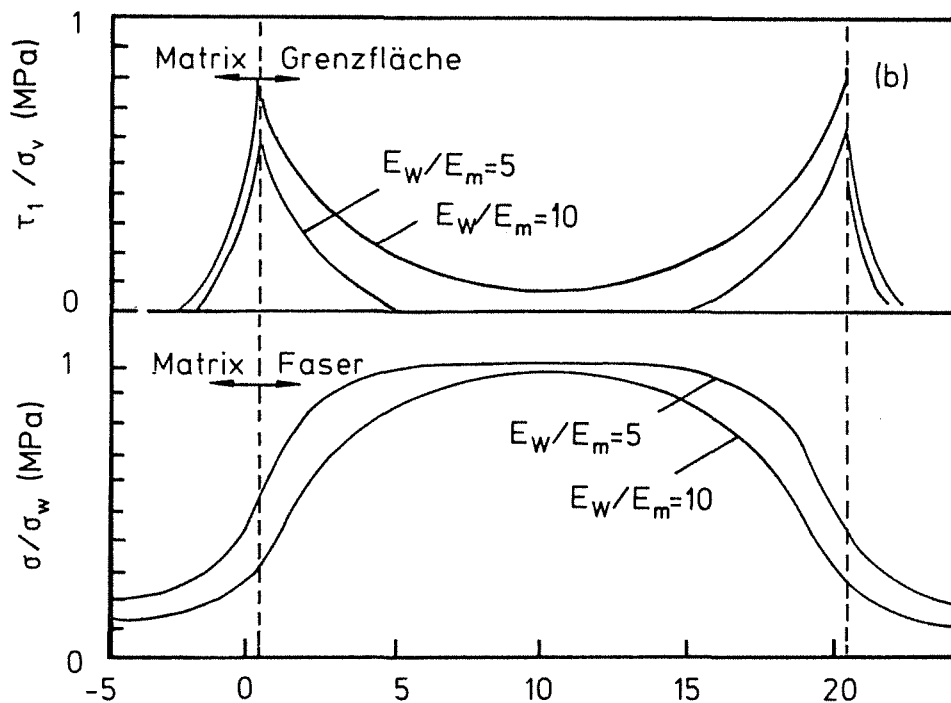
## (2) Mögliche Rißzähigkeitsverbesserungs-Mechanismen in whiskerverstärkten Werkstoffen und ihre Modelle

Die Mechanismen der Rißzähigkeitsverbesserung, wie Rißüberbrückung, Faser-Pullout, Rißablenkung und Mikrorisse sind an den Wirkmechanismen des Whiskers beteiligt. In Tabelle 2.1 ist ein umfassender Überblick über die vier wichtigsten Mechanismen dargestellt. Meistens sind mehrere Mechanismen gleichzeitig wirksam.

**Rißüberbrückung:** Bei hoher Verbundfestigkeit zwischen Matrix und Whisker und relativ niedriger Festigkeit des Whiskers bildet der Whisker in der Rißfront eine überbrückende






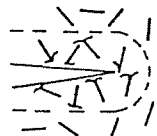
Länge entlang der Achse der Whisker (Streckungsgrad,  $Y/d$ )



Länge entlang der Achse der Whisker (Streckungsgrad,  $Y/d$ )

Abb. 2.1 : Spannungsverteilung unter Last in einem kurzfaserverstärkten Verbundwerkstoff<sup>[68]</sup>, (a) Grenzflächenmodell unter Annahme von Reibung  
(b) Grenzflächenmodell unter Annahme chemischer Bindung

Tabelle 2.1 : Mechanismen und ihre Voraussetzungen für whiskerverstärkte  
Verbundwerkstoffe

Mechanismus	Schematische Darstellung	Festigkeit und Zähigkeit des Whiskers	Volumenprozent der Whisker	Verbundfestigkeit zwischen Matrix und Whisker	Orientierungsabhängigkeit	Radial-Eigen- spannung
Rißüberbrückung		hoch	niedrig	hoch	hoch	nein
Pull out		relativ hoch	niedrig	niedrig	mäßig	abhängig vom Verbund
Rißablenkung			hoch		mäßig	hoch
Mikrorisse				gut	niedrig	sehr hoch



Zone und behindert das weitere Rißwachstum (Tabelle 2.1a ). Evans and McMeeking [31] berechnen  $\Delta G_c$  und  $\Delta K_c$  für fest miteinander verbundene Whisker-Matrix-Grenzflächen:

$$\Delta G_c = V_f \sigma_{fb}^2 r / E_f \quad (2.1.8)$$

$$\Delta G_c = V_f \sigma_{fb}^3 r / 6 E_f \tau \quad (2.1.9)$$

$$\Delta K_c = 1.1 \sigma_{fb} [ V_f r (1 - \sqrt{V_f})(1 - V_f) ]^{1/2} \quad (2.1.10)$$

P. E. Becher et al [32] haben ein Modell entwickelt, das auf der Veränderung von Spannungsintensität und Energie [33 ] beruht:

$$\Delta K_c = \sigma_{fb} [ V_f r / 6 (1 - \nu)^2 - E_v / E_f \cdot G_m / G_1 ]^{1/2} \quad (2.1.11)$$

Die Auswirkung der Orientierung der Whisker nach diesem Mechanismus ist nicht gesichert. Nur wenn die Whisker in großem Winkel zur Bruchflächen normal vorliegen, ist es möglich, daß der Rißüberbrückungsmechanismus versagt [1].

**Faser-Pullout** : Läuft ein Riß über einen Whisker hinweg, wird dieser aus der Matrix herausgezogen, was dem Riß Energie nimmt und eine größere Oberfläche erzeugt. Dies führt zu einer größeren Bruchenergie. Eine niedrige Verbundfestigkeit zwischen Matrix und Whisker begünstigt den Pulloutprozeß. Ob die Faser herausgezogen werden kann oder nicht, ist auch abhängig von der kritischen Faserlänge  $l_c$  [6,29]. Wenn  $l_w \leq l_c$  ist, so können alle Whisker herausgezogen werden. Die Bruchenergie setzt sich dabei aus zwei Teilen zusammen, dem Ablösen der Faser von der Matrix und dem Herausziehen der Faser, dem Reibungskräfte entgegenwirken. Die Ursache der Reibungskräfte sind Druckeigenstressungen im Material, da die gebrochenen Fasern sich radial ausdehnen als Folge der vorangegangenen Querkontraktion unter Zug [22]. Folgende  $\Delta G$  werden mit Hilfe der Bruchmechanik bestimmt [31]:

$$\Delta G_c = \tau V_f l_f^2 / 6r \quad (l_f < l_c) \quad (2.1.12)$$

bei  $l_f = l_c$

$$\Delta G_c = V_f \sigma_{fb}^2 r / 6\tau \quad (2.1.13)$$

D. M. Thouless and A.G. Evans [34] analysieren mit einer Näherung, die auf dem Modell des schwächsten Gliedes in einer Kette beruht, den Einfluß des Herausreißen der Faser aus der Matrix auf die mechanischen Eigenschaften. Sie bestimmen mit statistischen Methoden die Zusammenhänge zwischen dem Ort des Faserbruches, der Länge des herausgezogenen Faserstückes und den Eigenschaften der Faser, der Matrix und der Faser-Matrix- Grenzfläche.

**Rißablenkung**: Wenn ein wachsender Riß auf einen Whisker trifft, so wird er abgelenkt

und läuft entlang der Whisker-Matrix-Grenzfläche weiter. Dadurch wird die Energiedissipation erhöht. K. T. Faber und A. G. Evans haben ein Modell über diesen Mechanismus entwickelt [35,36]. Diese Analyse baut auf der Bestimmung der anfänglichen Verkipfung und der maximalen Verdrehung der Reißfront zwischen den Teilchen auf. Daraus läßt sich die durch die Abweichung induzierte Verringerung der treibenden Kraft für die Reißbildung ableiten. Weiterhin wird auch über den Einfluß von dreidimensionalen stäbchenförmigen Fasern berichtet. Die ideale zweite Phase soll chemisch stabil sein und in einer Menge von 10-20 Vol % vorliegen. Stengelförmige Teilchen mit einem hohen Streckungsgrad ( $l/d$ ) sind günstig für eine starke Erhöhung der Reißzähigkeit. Kürzlich stellten Liu et al ein Modell für den Reißablenkungsmechanismus des Whiskers vor [37]. Dieser beruht auf zweidimensionalen stäbchenförmigen Teilchen (weil sich Whisker senkrecht zur Pressrichtung orientieren). Dieses Modell paßt gut zu den experimentellen Daten. Es wurde bewiesen, daß die Reißzähigkeit nicht nur abhängig vom Volumengehalt und dem  $l/d$ -Verhältnis der Whisker, sondern auch von deren Orientierung ist. Wenn die Reißfläche und das Reißwachstum senkrecht zur Whiskerfläche sind, wird die kritischen Energiefreisetzungsrates um den Faktor 7 und der kritische Spannungsintensitätsfaktor um den Faktor 2 erhöht. Die meisten experimentellen Daten sind niedriger als die nach dem Modell berechneten Werte, was auf die gleichzeitige Wirkung mehrerer Mechanismen bei der Whiskerverstärkung und eine Begrenzung der Reißablenkung bei einer stärkeren Matrix-Whisker-Haftung zurückzuführen ist.

**Mikrorisse:** Wenn der Whisker eine größere Bruchdehnung als die Matrix hat, wird bei Zugbeanspruchung parallel zum Whisker bei Erreichen der Matrixreißspannung und dem damit verbundenen Auftreten erster Matrixrisse die von der Matrix getragene Last auf den Whisker übertragen. Solange der Whisker zusätzliche Last aufnehmen kann, werden weitere zahlreiche Risse an anderen Stellen in der Matrix entstehen. Eine andere Möglichkeit für die Bildung von Mikrorissen ist die unterschiedliche Ausdehnung zwischen Whisker und Matrix [1,38]. Beim Reißwachstum trifft die Reißspitze auf die Mikrorißzone. Durch die Bildung und Verlängerung der Mikrorisse wird Energie absorbiert und der E-Modul des Materials nimmt ab, wodurch die Bruchzähigkeit ansteigt [39]. Das Modell über diesen Mechanismus wird in /40/ detailliert beschrieben.

### 2.1.2 Whisker

Whisker sind einkristalline Fasern. Sie besitzen eine hohe Zugfestigkeit und einen hohen E-Modul. Im Vergleich zu polykristallinen Fasern haben sie oft eine verbesserte Hochtemperaturbeständigkeit und zeigen eine große Bruchenergie (work-of-fracture). Für die Verstärkung der Keramiken sind SiC-Whisker von besonderem Interesse.

SiC-Whisker können durch verschiedene Prozesse hergestellt werden. Zur Anwendung kommen üblicherweise folgende Methoden:

**Vapour-Liquid-Solid (VLS) Prozeß [41]:** Bei ca. 1400°C liegt der metallische Katalysator (z.B. Fe-Legierung) in Form schmelzflüssiger Kugeln vor. C und Si werden über die Gasphase (z.B. CH<sub>4</sub> bzw. SiO) auf die Oberfläche des flüssigen Katalysators transportiert und die Whisker scheiden sich als aufwachsendes Substrat ab.

**Reishüllen-Prozeß [42-44]:** Bei dem Prozeß reagieren das SiO<sub>2</sub> und der Kohlenstoff bei ca. 1400 °C in den Reiskornhüllen miteinander. Dafür wird ein Metall als Katalysator in den Reishüllen benutzt. Zur Zeit wird diese Methode ohne Einlagerung des Katalysators durchgeführt [43].

Die meisten SiC-Whisker haben eine glatte Oberfläche und sind überwiegend hexagonal, manchmal auch vier- oder dreieckig. Der Querschnitt kann regelmäßig oder unregelmäßig sein [45]. Fast alle Whisker haben Stapelfehler mit verschiedenen Abständen (1 - 20 nm), die senkrecht zur Wachstumsrichtung des Whiskers vorliegen [46,47]. In der Mitte gibt es oft Poren, die von Gaskomponenten aus der Sinteratmosphäre herrühren [46]. Nach verschiedenen Herstellungsprozessen gibt es in der Mitte manchmal Verunreinigungen, wie z. B. Ca, Al, Mn, SiO<sub>2</sub> und C [45,48,49]. Dünne oxidreiche Schichten treten an der Oberfläche auf [45,50-52]. Manchmal ist die Spitze der Whisker aufgrund von SiO<sub>2</sub>-Anreicherungen abgerundet [52]. In allen von der Industrie hergestellten SiC-Whiskerqualitäten liegen nicht nur faserförmige, sondern auch partikelförmige Whisker vor [44,45], so daß eine Vorbehandlung zur Separierung dieser partikelförmigen SiC-Teilchen notwendig ist.

Einige mechanische und physikalische Eigenschaften der Whisker sind in Tabelle 2.2 angegeben [24]. Zugfestigkeitsmessungen wurden ebenfalls durchgeführt [41,53,54]. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Zugfestigkeit von der Länge der Whisker abhängig ist. Der Mittelwert der Zugfestigkeit der VLS-SiC-Whisker beträgt ca. 3 GPa für eine Länge von 75 µm und 16 GPa für 5 µm Länge [55]. Die Zugfestigkeit weicht von der Weibullverteilung ab [53]. J. J. Petrovic berichtet auch über die Reißfähigkeit von Whiskern [56]. Die Reißfähigkeit  $K_{1C}$  beträgt 3.23 MPam<sup>1/2</sup> und die Bruchflächenenergie 9.06 J/m<sup>2</sup> in <111> Richtung.

Die chemischen und morphologischen Eigenschaften des SiC-Whiskers haben einen starken Einfluß auf den Herstellungsprozeß und die mechanische Eigenschaften von Verbundwerkstoffen.

Tabelle 2.2 : Mechanische und physikalische Eigenschaften verschiedener SiC-Whisker

Bezeichnung	Struktur-Zusammensetzung	Durchmesser $\mu\text{m}$	Länge $\mu\text{m}$	L/D	Zugfestigkeit GPa	E-Modul GPa	Dichte $\text{g/cm}^3$
VLS-Wh	$\beta$ -SiC	3-10		40-50	15.9	580	3.2
Silar SC-9	$\alpha$ + $\beta$ -SiC	0.6	10-80	20-110	6.9	690	3.2
SCW	$\beta$ -SiC	0.05-0.2	10-40		21	490	3.2
Tokai Wh	$\beta$ -SiC	0.1-1	10-100		14	400-700	3.2
VC-1	$\alpha$ + $\beta$ -SiC	1-10	20-200		18	550	

### 2.1.3 Einfluß der Whisker auf die Eigenschaften whiskerverstärkter Keramik

Die Verstärkung mit SiC-Whiskern wird in erster Linie bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [2,57,58],  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [59-62], Mullit [8,58,63] und  $\text{ZrO}_2$  [64,65] angewendet. Die in der Literatur angegebenen Eigenschaften dieser Verbundkeramiken sind in Tabelle 2.3 zusammengestellt. Die Einlagerung der Whisker bewirkt eine hohe Festigkeit, Reißzähigkeit und Thermoschockbeständigkeit. Im folgenden Abschnitt werden exemplarisch die experimentellen Daten von whiskerverstärkten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Werkstoffen über den Einfluß der Whisker auf die Eigenschaften der Verbundwerkstoffe dargestellt.

#### (1) Einfluß der SiC-Whisker auf die Festigkeit und Reißzähigkeit

In Abb. 2.2 sind die Festigkeit und Reißzähigkeit in Abhängigkeit des SiC-Volumenprozentanteils in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dargestellt. Die Festigkeit erhöht sich zunächst mit ansteigendem SiC-Gehalt bis 40 vol %, und nimmt anschließend ab. Die Reißzähigkeit erreicht bei etwa 30 vol % SiC-Gehalt ihr Maximum. Die Ursachen dafür sind bis jetzt noch nicht ganz klar. Es ist wahrscheinlich, daß die Wirkung der Reißablenkung mit zunehmendem SiC-Whiskergehalt schwächer wird [16] und die Herstellung von Werkstoffen mit hohen Whiskergehalten Schwierigkeiten bereitet. Ferner steigt die Biegefestigkeit und Reißzähigkeit bei gleichem Volumengehalt bzw. Gewichtsanteil mit zunehmender durchschnittlichen Whiskerlänge bis zu einem Maximum an. Y. K. Beak und C. H. Kim haben die Festigkeit nach der Verfestigungstheorie [siehe 2.1.1 (1)] und der Fukuda Methode [66,67] bestimmt. Die berechneten Ergebnisse stimmen gut mit den

Tabelle 2.3 : Mechanische und physikalische Eigenschaften  
der SiC-whiskerverstärkten Keramiken

Matrix	Wh-gehalt %	E-Modul GPa	Biegefestigkeit MPa	$K_{IC}$ MPam <sup>1/2</sup>	Literatur
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (<5μm)	0	380	385	5.0	6
	30 Vol	375	650	9.5	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0		391±60	2.1	58
	5 Vol			3.6	
	15 Vol		652±100	4.6	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	400		4.6	2
	20		805	9	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	380	385±18	5±0.2	70
	30 Vol	375	641±34	8.7±0.2	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	~400	520	4.7	69
	20	~580	650	8.5	
ZrO <sub>2</sub>	0	205	1120(25°C) 170(1000°C)	6.2	65
	30 Vol	232	670(25°C) 400(1000°C)	12	
Mullit	0		244	2.8	69
	20		452	4.4	
Mullit	0		300	3.0	189
	10		390	4.1	
	20		473	5.0	
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0	297	790	4.7	61
	20	311	720	4.8	
	30	333	990	6.4	
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>			900	6	59
	20		600	5	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 15% t-ZrO <sub>2</sub>	0		1080	6.2	69
	20		700	13.5	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 40% m-ZrO <sub>2</sub>	0		/	2	69
	20		880	8.5	

Messwerten für lange Whisker überein. Es wurde gezeigt, daß die  $K_{1C}$ -Werte mit der Veränderung des Streckungsgrades  $l/d$  nicht wesentlich verändert werden. Wahrscheinlich spielt der Whisker-Pullout Mechanismus in den untersuchten Verbundwerkstoffen eine große Rolle.

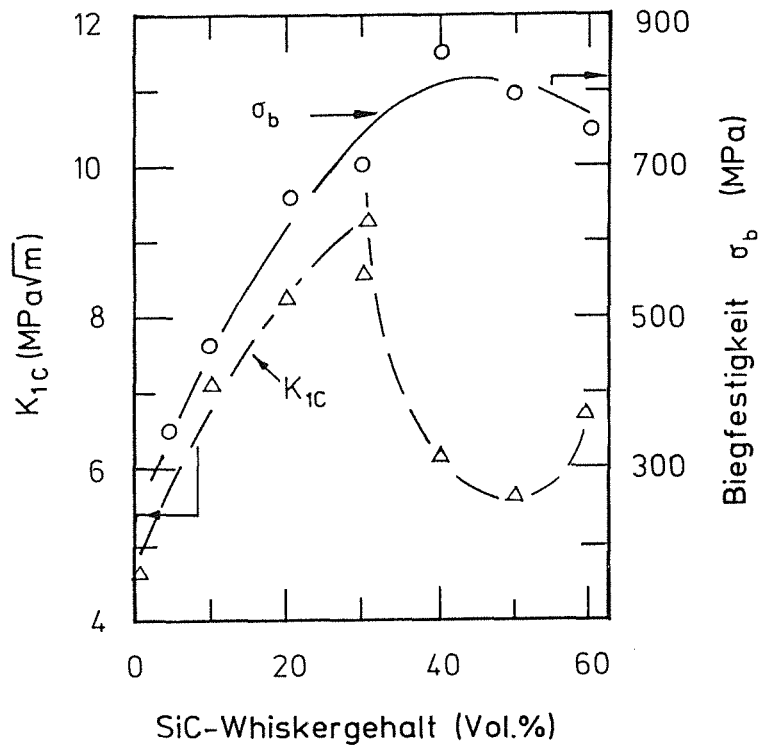


Abb. 2.2 : Zusammenhang zwischen SiC-Whiskergehalt, Festigkeit und Rißzähigkeit<sup>[16]</sup>

Die Orientierung des Whiskers ist ein weiterer Einflußfaktor hinsichtlich der Festigkeit und Rißzähigkeit. Becher et al berichten, daß die Festigkeit und Rißzähigkeit senkrecht zur Heipressrichtung 805 MPa und  $8.7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  betragen, parallel zur Heipressrichtung dagegen nur 361 MPa und  $5.6 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  [26].

Die Wirkung der Whiskerverstkung in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei Hochtemperatur ist in Abb. 2.3 dargestellt [12,61]. Ab 1000 °C nimmt die Festigkeit ab.

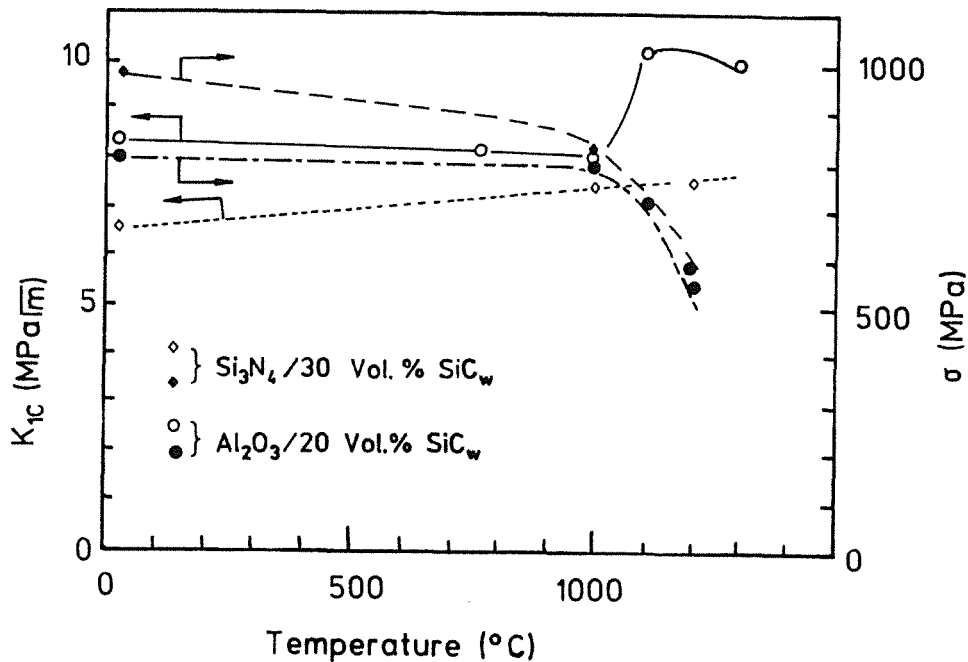


Abb. 2.3 : Zusammenhang zwischen Festigkeit, Zähigkeit und Temperatur in whiskerverstärkter Keramik<sup>[12,61]</sup>

Durch die Kombination von Whisker- und  $ZrO_2$ -Verstärkung lassen sich die mechanischen Eigenschaften der Hochleistungskeramiken weiter verbessern. Becher et al berichten über  $Al_2O_3/ZrO_2$  mit 20 vol %  $SiC$ -Whisker, für welches bis 20 vol %  $ZrO_2$  ein  $K_{1C}$ -Wert von  $10 \text{ MPa}\sqrt{m}$  gemessen wurde. Der Wert ohne  $ZrO_2$  betrug nur  $8.3 \text{ MPa}\sqrt{m}$  [57]. Claussen und Petzow erhielten für Messungen an einem bei  $1500^\circ\text{C}$ , 24h in Argon geglühten  $Al_2O_3 + 15 \text{ vol } \% \text{ t-}ZrO_2 + 20 \text{ vol } \% \text{ SiC-Whisker}$  einen  $K_{1C}$ -Wert von  $13.5 \text{ MPa}\sqrt{m}$  und eine Festigkeit von  $700 \text{ MPa}$  [69].

## (2) Einfluß der Whisker auf die Morphologie der Bruchfläche

Die meisten Autoren weisen die Mechanismen der Rißablenkung und das Whisker-Pullout nach [27,28]. M. G. Jenkins et al haben die Länge des pull-out der Whisker gemessen. Diese beträgt  $\sim 3 \mu\text{m}$ , ca. 4 mal der Durchmesser des Whiskers [28]. Deutliche Beweise von Rißüberbrückung wurden an den von Vickers-Härteeindrücken ausgehenden Rissen im REM beobachtet [70]. Rühle et al berichten nach REM- und TEM- Untersuchungen, daß die Länge einer rißüberbrückenden Zone ca.  $5\text{-}10 \mu\text{m}$  und die Trennungslänge des rißüberbrückenden Whiskers ungefähr dem Durchmesser des Whiskers entspricht [71].

### (3) Einfluß der Whisker auf die Temperaturwechselbeständigkeit

Durch die Verstärkung mit Whiskern konnte das Thermoschockverhalten von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  stark verbessert werden [15,16,72]. Monolithisches  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zeigt bereits nach einer Abkühlung von 700 K einen deutlichen Festigkeitsverlust, wobei das mit 20 vol % SiC-Whisker verstärkte Material bei einer Abkühlung von 900 K nur eine sehr geringe Schwächung erlitt [72]. Erst nach 10 Zyklen trat ein Festigkeitsverlust von ca. 70 MPa ein. Bei einem  $\Delta T > 400$  K entstehen in der Matrix durch Thermospannungen Mikrorisse [16], die aber durch Whisker überbrückt werden. Der Whisker hindert die Mikrorisse daran weiterzuwachsen, sodaß der Riß nicht die kritische Rigre erreicht. Die Erhöhung der Rißzähigkeit durch Whiskereinlagerung ist der Hauptgrund der Verbesserung der Themoschockbestndigkeit des Materials.



## 2.2 Kriechen

### 2.2.1 Kriechverhalten und Modell der faserverstärkten Verbundwerkstoffe

Das Kriechverhalten der Verbundwerkstoffe ist abhängig vom Kriechverhalten der Matrix und der Fasern. Es wird angenommen, daß Matrix und Fasern sowohl in einem Verbundwerkstoff als auch in einem monolithischen Werkstoff den gleichen Kriechmechanismus zeigen. Die Beschreibung des Kriechverhaltens beruht auf der Mischungsregel der Spannung in den Verbundwerkstoffen. Die zweite Phase (Fasern) kann auch die Mikrostruktur verändern. Diese Wirkung ist bei Fasern  $< 10 \mu\text{m}$  sehr deutlich [73]; so treten beispielsweise Grenzflächenreaktion zwischen Matrix und Faser auf, sofern die thermodynamischen und kinetischen Voraussetzungen dafür gegeben sind.

#### (1) Lange Fasern oder Whisker

M. McLean hat ein Modell für lange Fasern vorgestellt [74]. Wenn  $l/d$  so groß ist, daß es keine Beeinflussung durch die Enden der Fasern gibt, so kann man bei Belastung parallel zur Faser gleiche Verformungsbeträge von Faser und Matrix annehmen. Es gibt zwei Möglichkeiten: (1) Beide ( Matrix und Fasern ) kriechen; (2) Elastische Verformung der Faser und Kriechverformung der Matrix.

Wegen der hohen Festigkeit und dem hohen E-Modul der Whisker kann man annehmen, daß die Whisker beim Versuch nicht kriechen, sondern sich nur elastisch verformen (siehe 2.2.2 ). Im folgenden wird nur dieser Fall betrachtet.

Die Fasern verformen sich nach dem Hooke'schen Gesetz und die Belastung wird auf die Fasern ( Whisker ) übertragen. Daher nimmt die Belastung auf die Matrix ab, woraus eine reduzierte Kriechgeschwindigkeit  $\dot{\epsilon}$  resultiert. Im idealen Fall (  $\dot{\epsilon} = 0$  ) erreicht die Dehnung den kritischen Wert  $\epsilon_c$  und die ganze Belastung wirkt auf die Faser.

$$\epsilon_c = \sigma / E_f V_f \quad (2.2.1)$$

Die Kriechdehnung nähert sich mit der Zeit ihrem Maximum und die Kriechgeschwindigkeit der Matrix nimmt ab. Nach dem in der Literatur [75] beschriebenen Modell gilt für diesen Fall :

$$\dot{\epsilon} = \alpha \dot{\epsilon}_{m_0} ( 1 - \epsilon / \epsilon_c )^{nm}, \quad (n \text{ Index } m) \quad (2.2.2)$$

$$\text{mit : } \dot{\epsilon}_{m_0} = A_m \cdot \sigma_{m_0}^{nm} \cdot \exp( - Q_m / RT ) \quad (2.2.3)$$

Dies ist die Kriechgeschwindigkeit für den Fall, daß die ganze Belastung von der Matrix

aufgenommen wird.

$$\alpha^{-1} = (1 + E_f V_f / E_m V_m) V_m^{nm} \quad (2.2.4)$$

Die Integration von Gleichung (2.2.2) mit der Randbedingung :

$$\epsilon_0 = \sigma / (E_m V_m + E_f V_f), \quad \text{bei } t = 0 \quad (2.2.5)$$

ergibt folgende Beziehung :

wenn  $n_m > 1$ :

$$\epsilon = \epsilon_c - (\epsilon_c - \epsilon_0) \left( 1 + (1 - \epsilon_0 / \epsilon_c)^{n_m - 1} \cdot [(n_m - 1) \alpha \dot{\epsilon}_{m_0} t] / \epsilon_c \right)^{-1 / (n_m - 1)} \quad (2.2.6)$$

und wenn  $n_m = 1$ :

$$\epsilon = \epsilon_c \{ 1 - (1 - \epsilon_0 / \epsilon_c) \exp[ - (\alpha \dot{\epsilon}_{m_0} t) / \epsilon_c ] \} \quad (2.2.6b)$$

## (2) Kurzfasern oder Whisker

### (a) Kelly-Street Modell

A. Kelly und K.N. Street haben ein Modell des Kriechens kurzfaserverstärkter Verbundwerkstoffe mit Grenzgleiten zwischen Faser und Matrix für das sekundäre Kriechen entwickelt [79]. In Abb. 2.4 ist dieses Modell dargestellt. Der Punkt A liegt weit

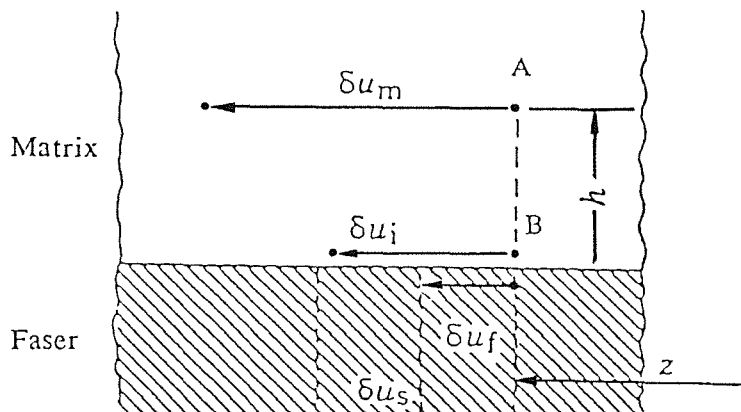


Abb. 2.4 : Querschnitt durch den Verbundwerkstoff parallel zur Achse der Whisker

von dem Ende der Faser entfernt und hat einen Abstand  $h$  von der Oberfläche. Der Punkt B ist an der Oberfläche der Faser.  $\dot{u}_m$  ist die Fließgeschwindigkeit im Punkt A,  $\dot{u}_1$  ist die Fließgeschwindigkeit von Punkt B,  $\dot{u}_s$  ist die Gleitgeschwindigkeit an der Oberfläche der Faser,  $\dot{u}_f$  ist die Fließgeschwindigkeit beim Kriechen der Faser. Aus Abb. 2.4 geht hervor, daß die Fließgeschwindigkeit von Punkt B mit folgender Gleichung beschrieben werden kann:

$$\dot{u}_1 = \dot{u}_f + \dot{u}_s \quad (2.2.7)$$

Für die Matrix gilt :

$$\dot{u}_m = \dot{\epsilon}_m z \quad (2.2.8)$$

mit  $z$  : Abstand zwischen der Mitte der Faser und diesem Punkt.

Die Autoren nehmen an

$$\dot{u}_s = \eta (\dot{u}_m - \dot{u}_f) \quad (2.2.9)$$

Dies bedeutet, daß  $\dot{u}_s$  proportional zur Differenz der Geschwindigkeiten des Punktes in der Faser und der Matrix ist, und das Gleiten auch von der Temperatur und der Betriebsbelastung abhängig ist. Diese Betriebsbelastung ist von den unterschiedlichen Ausdehnungen von Faser und Matrix abhängig. Der Gleitfaktor  $\eta$  ist abhängig von der Verbundfestigkeit der Faser und der Matrix und nimmt die Werte  $0 \leq \eta \leq 1$  an. Wegen der unterschiedlichen Fließgeschwindigkeit des Materials in der Matrix und an den Grenzen, gibt es eine Scherverformungsrate in der Matrix (Punkt A) :

$$\dot{\gamma} = (1/h) (\dot{u}_m - \dot{u}_1) \quad (2.2.10)$$

mit den Gleichungen (2.2.7), (2.2.9), (2.2.10) ergibt sich

$$\dot{\gamma} = (1/h) [\dot{u}_m - \dot{u}_f - \eta (\dot{u}_m - \dot{u}_f)] \quad (2.2.11)$$

Die Kriechgeschwindigkeit für das sekundäre Kriechen kann mit dem Newton'schen Kriechansatz beschrieben werden:

$$\dot{\epsilon}_m = \dot{\epsilon}_{m_0} (\sigma_m / \sigma_{m_0})^{n_m} \quad (2.2.12)$$

Da das Volumen beim Kriechen konstant ist, folgt:

$$\dot{\epsilon}_m = 2/3 \dot{\gamma}$$

Mit  $\sigma_m = 2\tau$ , ergibt sich

$$\dot{\gamma} = 3/2 \dot{\epsilon}_{m_0} (2\tau / \sigma_{m_0})^{n_m} \quad (2.2.13)$$

Unter der Annahme, daß die Körner der Matrix hexagonal sind, und  $h$  die Hälfte des minimalen Abstandes zwischen der Oberfläche zweier benachbarter Fasern in hexagonaler Anordnung ist:

$$h = \frac{1}{2} d \{ [(2\sqrt{3}/\pi)(V_f)]^{-\frac{1}{2}} - 1 \} \quad (2.2.14)$$

Die Kombination der Gleichung (2.2.11), (2.2.12), (2.2.13) und (2.2.14), ergibt die Scherspannung auf der Oberfläche der Faser in  $z$ :

$$\tau = (\beta' \sigma_{m_0}) / (\dot{\epsilon}_{m_0} d)^{1/n_m} \cdot [\dot{\epsilon}_{m_z} - \dot{u}_f - \eta (\dot{\epsilon}_{m_z} - \dot{u}_f)]^{1/n_m} \quad (2.2.15)$$

$$\text{mit } \beta' = \frac{1}{2} (4/3)^{1/n_m} \{ [(2\sqrt{3}/\pi) \cdot V_f]^{-\frac{1}{2}} - 1 \}^{-1/n_m} \quad (2.2.16)$$

Die Spannung auf der Faser kann

$$\text{mit } \sigma_f = - \int_0^z (4\tau/d) dz \quad (2.2.17)^*$$

berechnet werden und der Mittelwert der Spannung ist:

$$\bar{\sigma}_f = 2/l \int_0^{l/2} \sigma_f dz \quad (2.2.18)$$

Die Spannung  $\sigma_v$  in Verbundwerkstoffen bei konstanter Kriechgeschwindigkeit kann auch mit (2.2.15-2.2.18) und folgender Gleichung bestimmt werden:

$$\sigma_v = \bar{\sigma}_f V_f + \sigma_m (1 - V_f) \quad (2.2.19)$$

Kelly und Street haben auch verschiedene Fälle diskutiert. Für elastische Kriechverformung der Fasern ohne Gleiten der Grenzen zwischen Matrix und Faser ( $\dot{u}_f = 0$  und  $\eta = 0$ ), bekommen sie:

$$\sigma_f = 4\beta' [n_m / (n_m + 1)] \sigma_{m_0} (\dot{\epsilon}_m / \dot{\epsilon}_{m_0})^{1/n_m} \cdot (1/2d - z/d)^{(n_m+1)/n_m} \quad (2.2.20)$$

Die Spannung nimmt von Null am Ende der Faser (wo  $z/d = 1/2d$ ) in Richtung Fasermitte zu und erreicht dort das Maximum. Der Mittelwert der Spannung ist:

$$\bar{\sigma}_f = \Phi \sigma_{m_0} (1/d)^{(n_m+1)/n_m} (\dot{\epsilon}_m / \dot{\epsilon}_{m_0})^{1/n_m} \quad (2.2.21)$$

$$\text{mit } \Phi = (2/3)^{1/n_m} [n_m / (2n_m + 1)] \{ [(2\sqrt{3}/\pi) V_f]^{-\frac{1}{2}} - 1 \}^{-1/n_m} \quad (2.2.21a)$$

$$\text{und } \sigma = \sigma_{m_0} (\dot{\epsilon}_m / \dot{\epsilon}_{m_0})^{1/n_m} \cdot [\Phi (1/d)^{(n_m+1)/n_m} V_f^{**} + (1 - V_f)] \quad (2.2.22)$$

---

[ \* : Hier soll die Randbedingung von  $-1/2$  bis zu  $z$  sein ; \*\* : Hier fehlt ein Glied  $n_m / (n_m + 1)$ . (siehe 5.3.1)]

Tritt keine Kriechverformung der Faser, aber Grenzflächengleiten auf, so gilt den Autoren zufolge: Für große  $n$ -Werte der Matrix, hat die Gleitung der Grenzfläche eine relativ schwache Wirkung auf die Verteilung und die Größe der Scherspannung. Dies bedeutet, daß die Grenzfestigkeit zwischen der Matrix und der Faser für die Matrix, die kleine  $n$ -Werte hat, eine große Rolle spielt.

### (b) andere Modelle

#### Lilholt-Modell

H. Lilholt hat ein Modell über Kriechgesetze für Kurzfaserverbundwerkstoffe beschrieben [76]. Es beschreibt den Fall, wo die Belastung parallel zur Faser anliegt und keine Kriechverformung der Fasern vorliegt. Er korrigiert das Kriechgesetz der Matrix mit einer passenden Methode, d. h. das Kriechgesetz der Matrix kann mit

$$\dot{\epsilon}_m = Z(\sigma_m) \quad (2.2.23)$$

beschrieben werden. Das Kriechgesetz des Verbundwerkstoffes wird durch ein korrigiertes  $\dot{\epsilon}$ , und  $\sigma_m$  bei gleicher Funktion  $Z$  beschrieben. Leider beschreibt dieses Modell nicht den detaillierten Verformungsprozess an der Grenze zwischen Matrix und Faser. Außerdem stimmt dieses Modell nicht unter den Randbedingungen (d. h. nur für die Matrix oder die Faser allein)

#### Kim-Chou Modell

Durch eine "shear-lag" Approximation und Eshelby-Methode [187] haben Kim und Chou ein Kriechmodell entwickelt, in dem der Einfluß der Grenzflächenzustände zwischen Whisker und Matrix und der Orientierung dargelegt ist [77,78].

### 2.2.2 Kriechverhalten der Matrix

Über das Kriechen von keramischen Werkstoffen existieren zahlreiche Veröffentlichungen. In einigen Büchern [81,82,86] und Artikeln [83-85] wird ein Überblick über die Grundlagen gegeben. Spezielle Arbeiten über  $Al_2O_3$  sind von Hübner [87] sowie von Cannon [88-90] veröffentlicht worden. Hier werden nur die Grundzüge kurz angesprochen.

#### (1) Verformungsverhalten und Kriechmechanismus

##### (a) Verlauf der Kriechkurve

Man unterscheidet bei den Kriechkurven drei Abschnitte.

**Primärer Bereich oder Übergangsbereich:** Die Kriechgeschwindigkeit fällt in diesem Bereich ab, bis ein konstanter Wert erreicht wird. Mehrere Zeitgesetze wurden für die Beschreibung des Primärkriechens vorgeschlagen :

$$\epsilon_p = A_0 t^{p_1} \quad (2.2.24)$$

$$\epsilon_p = A_1 ( 1 - e^{-p_2 t} ) \quad (2.2.25)$$

$$\epsilon_p = A_2 \ln( 1 + t/t_0 ) \quad (2.2.26)$$

Für die Spannungsabhängigkeit wird auch für den primären Bereich häufig die Norton'sche Darstellung gewählt:

$$\epsilon_p = C t^{p_1} \sigma^n \quad (2.2.27)$$

$$\epsilon_p = C_1 ( 1 - e^{-p_2 t} ) \sigma^n \quad (2.2.28)$$

**Sekundärer Bereich :** Die Kriechgeschwindigkeit  $\dot{\epsilon}$  bleibt auf einem konstanten Wert :

$$\epsilon_s = \dot{\epsilon}_s t \quad (2.2.29)$$

In diesem Bereich wird meistens folgende Darstellung gewählt ( Norton'sches Gesetz)

$$\dot{\epsilon}_s = B \sigma^n \quad (2.2.30)$$

Andere Darstellungen, die vor allem auf theoretische Überlegungen zurückgehen sind :

$$\dot{\epsilon}_s = B_1 e^{\beta \sigma} \quad (2.2.31)$$

$$\dot{\epsilon}_s = B_2 \sinh(\beta_1 \sigma) \quad (2.2.32)$$

$$\dot{\epsilon}_s = B_3 [\sinh(\beta_2 \sigma)]^n \quad (2.2.33)$$

Wenn auch der Temperatureinfluß berücksichtigt wird, gilt :

$$\dot{\epsilon}_s = f_1(\sigma) f_2(T)$$

für  $f_1(\sigma)$  kommen Gl.2.2.30-33 in Frage und für  $f_2(T)$  gilt :

$$f_2(T) = \exp ( -Q/RT ) \quad (2.2.34)$$

**Tertiärer Bereich:** Die Kriechgeschwindigkeit nimmt bis zum Bruch zu.

Bis hier wurden nur Kriechversuche unter zeitlich konstanten Spannungen betrachtet. In der Praxis kommen aber auch zeitlich variable Spannungen vor, die dann instationäres Kriechen zur Folge haben. Hierzu gehören die Probleme der Spannungsrelaxation sowie

die Biegung unter Kriechbedingungen. Zur Beschreibung des Kriechverhaltens bei veränderlichen Spannungen wurden spezielle "Zeitverfestigungsregeln oder Dehnungsverfestigungsregeln" vorgeschlagen. Mit zwei Methoden - Rechnerisches Verfahren und Graphisches Verfahren - kann das Kriechverhalten nach beiden Verfestigungsregeln darstellt werden [81,186].

### (b) Kriechmechanismus

Das durch verschiedene Prozesse gesteuerte Kriechen läßt sich für den stationären Fall in einer allgemeinen Kriechgleichung zusammenfassen [83]:

$$\dot{\epsilon}_s = (AD\mu b/KT) (b/d_k)^m (\sigma/\mu)^n \quad (2.2.35)$$

Die Beziehung zwischen den Mechanismen und den m-, n-Werten ist in Tabelle 2.4 angegeben. Allgemein kann festgestellt werden, daß die plastische Verformung von polykristallinem  $Al_2O_3$  aufgrund der hohen zum Gleiten notwendigen Spannung kaum über Versetzungsbewegung abläuft. Dagegen spielen Diffusionsprozesse für  $Al_2O_3$  bei hohen Temperaturen eine wichtige Rolle. Hier wird nur dieser Bereich kurz erläutert.

### **Diffusionsprozesse**

Zum diffusionsgesteuerten Kriechen gibt es zwei verschiedene Modelle:

#### Nabarro-Herring-Kriechen

Eine Wanderung von Leerstellen aus dem zugbelasteten in den druckbeaufschlagten Bereich findet durch die Volumendiffusion unter einer äußeren Spannung statt. In umgekehrter Richtung findet ein Materialtransport statt. Dies kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\dot{\epsilon}_s = B_1 (D_1\mu b/KT) (\sigma/\mu) (b/d_k)^2 \quad [91,92]. \quad (2.2.36)$$

#### Coble-Kriechen

Die Leerstellen diffundieren entlang der Korngrenzen aus dem Bereich wirksamer Zugspannung in den Druckspannungsbereich. Dies wird durch

$$\dot{\epsilon}_s = B_2 D_b\mu b/KT (\delta/b) (\sigma/\mu) (b/d_k)^3 \quad (2.2.36)$$

beschrieben [93].

Tabelle 2.4 : Kriechmechanismen und ihre entsprechenden m-, n-Werte und Diffusionswege [82]

Kriechmechanismen	m	n	D
(1) Korngrenzenmechanismen			
(a) mit zweiter Phase	1	1	$D^l$
(b) ohne zweite Phase			
Nabarro-Herring Kriechen	2	1	$D_1$
Coble Kriechen	3	1	$D_b$
Korngrenzgleiten			
ohne viskoses Fließen	1	2	$D_1/D_b$
mit viskosem Fließen	3	1	
(2) Gittermechanismen			
durch Klettern kontrolliertes Versetzungsgleiten und -klettern	0	4.5 3	$D_1$
durch Gleiten kontrolliertes Versetzungsgleiten und -klettern	0	3	$D_{vg}$
Auflösung von Versetzungsringen	0	4	$D_1$
Versetzungsklettern aus Bardeen-Herring-Quelle	0 0	3 5	$D_1$ $D_c$
nichtkonservative Bewegung der Schraubenversetzung mit Sprüngen	0	3	$D_1$
Nabarro-Herring Kriechen von Subkorngrenzen	0	3 1	$D_1$
Versetzungsklettern von Subkorngrenzen	0	3 4	$D_1$



Weil  $\text{Al}_2\text{O}_3$  überwiegend ionischen Bindungscharakter hat, müssen Anionen und Kationen entsprechend der Stöchiometrie am Diffusionsfluß teilnehmen. Die Gesamtverformung setzt sich deshalb aus Volumen- und Korngrenzendiffusion von  $\text{Al}^+$  und  $\text{O}^-$  zusammen. Die Kriechgeschwindigkeit kann mit Hilfe des komplexen Diffusionskoeffizienten dargestellt werden. Dieser ist abhängig vom Diffusionsweg und -koeffizienten des Anions und Kations [82,94,95], d. h. es wird von dem langsameren Ion auf dem schnelleren Weg bestimmt. Da die Diffusion des  $\text{O}^{2-}$  unter normalen Bedingungen sehr viel schneller als die Volumen- und Korngrenzendiffusion des  $\text{Al}^{3+}$  ist, wird  $D_{\text{komp}}$  vereinfacht und  $\dot{\epsilon}$  wird als

$$\dot{\epsilon}_s = 44/\pi [(\Omega_c/\alpha')\sigma D_1^{\text{Al}}/[\text{KT}(d_k)^2] + [44(\Omega_c/\alpha')\sigma\delta_{\text{Al}}D_1^{\text{Al}}/[\text{KT}(d_k)^3]] \quad (32.2.37)$$

beschrieben.

Hier:  $\Omega_c$ : Volumen des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Moleküls,  $\alpha'$ : Stöchiometriefaktor ( bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha' = 2$  ),  $\delta$ : Korngrenzendicke

Eine große Rolle für das Kriechverhalten vieler Keramiken spielen flüssige Phasen zwischen den festen Körnern [85,96]. In diesem Fall kann der Materialtransport in zwei Teilabläufe zerlegt werden:

-- Die Lösung-Wiederausscheidung von Matrixmaterial in und aus der zweiten Phase. Die Makrokriechverformung kann durch

$$\dot{\epsilon}_s = (C \Omega / \text{KT}d_k) \sigma \quad (2.2.38)$$

bestimmt werden [97,98].

-- Die Diffusion des gelösten Materials in der flüssigen Phase. Coble und andere [96,99] haben ein Modell entwickelt:

$$\dot{\epsilon}_s \sim [D\delta / (\text{KT}d_k^3)] \sigma \quad (2.2.39)$$

### Korngrenzengleiten

Korngrenzengleiten kann durch Diffusion oder viskoses Fließen der Korngrenzsubstanz bzw. einer zweiten flüssigen Phase verursacht werden.

Den ersten Fall nennt man das Korngrenzengleiten für das sogenannte " Nicht Newton'sche viskose Fließen ". Die Gefügekontinuität wird durch das Aufeinander-Gleiten der Körner gestört. Dadurch entstehen Poren und Risse. Bevorzugte Stellen sind Tripelpunkte oder Einschlüsse. Cannon et al haben die Verformungsdynamik in feinkörnigem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  analysiert [89,90] . Die Kriechgeschwindigkeit beträgt  $\dot{\epsilon} \sim \sigma^{1-2}/d_k$ . Sie nehmen an, daß das Korngrenzengleiten durch die Diffusion oder das Gleiten in

günstig orientierten Körnern bestimmt wird. Sobald die Kriechdehnung nicht mehr vollständig durch Korngrenzgleiten erfolgen kann, entstehen Poren, vorzugsweise an den Tripelpunkten.

Für den zweiten Fall nimmt man Newton'sches viskoses Fließen an. Dieses Verformungsmodell beruht auf dem viskosen Fließen der zweiten Phasen zwischen den Körnern. Drucker hat ein zweidimensionales kontinuumsmechanisches Modell entwickelt [100]. Er nimmt an, daß das Material sich durch homogenes Fließen der intergranularen Phase in einem hexagonalen Kornverband aus den Druckbereichen in die Zugbereiche hinein verformt. Das Makrokriechverhalten kann mit

$$\dot{\epsilon}_s = \sqrt{3/3} \cdot \sigma / \eta' \cdot (\delta / d_k)^3 \quad (2.2.40)$$

beschrieben werden.

Durch Korngrenzgleiten wird Kornverhakung und Ausrichtung der Körner verursacht, wodurch es zur Verfestigung des Materials kommt. Untersuchungen über glasphasenhaltiges  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde von Wiederhorn [101] und Clarke [128] durchgeführt. Es gibt einen deutlichen Primärbereich, aber kaum stationäres Kriechen und ein sehr kurzes Tertiärstadium. Weiterhin treten hohe Spannungsexponenten  $n > 1$  ( 4.2 von Wiederhorn, 6.3 von Clarke ) bei Temperaturen bis  $1100^\circ\text{C}$  auf. Diese Werte sind wesentlich höher als die in anderen Modellen an glasphasenhaltigen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bestimmten Exponenten.

### Elastisches Kriechen

Hasselman diskutiert elastische Kriechvorgänge in mehreren Veröffentlichungen [102-105]. Es handelt sich um die durch Risse verursachte Zunahme der Kriechgeschwindigkeit [106] und um eine zeitabhängige Abnahme des E-Moduls in einem belasteten Material [107]. In ersten Fall erzeugen die Risse durch ihre Kerbwirkung in ihrer näheren Umgebung Spannungskonzentrationen, was eine Zunahme der Kriechgeschwindigkeit zur Folge hat. Im zweiten Fall nimmt der E-Modul durch die Wirkung von Poren und Rissen ab, die während des Kriechprozesses entstanden sind.

Das elastische Kriechen ist nicht linear spannungsabhängig; vielmehr nimmt es oft mit steigender Belastung z. B.  $\dot{\epsilon}_e \sim \sigma^3$  zu [102]. Hasselman analysiert, daß die n-Werte des elastischen Kriechens nicht nur von dem Mechanismus, sondern auch von der Rißverteilung abhängig sind. Rißbeschleunigtes Kriechen und elastisches Kriechen durch Rißwachstum können gleichzeitig auftreten. Deswegen kann die Kriechkurve in vier Bereiche unterteilt werden (Abb. 2.5) [103]. Im Bereich 1 kriechen die Werkstoffe mit der Kriechgeschwindigkeit ohne Rißbildung. Im Bereich 2 tritt elastisches Kriechen infolge von Mikrorißwachstum mit linearer Kriechgeschwindigkeit auf, die von der Rißlänge  $a_i$

und Rißdichte  $N_\sigma$  abhängig ist. Im Bereich 3 liegt eine konstante Kriechgeschwindigkeit vor. Die gesamte Dehnung ist die Summe der im Bereich 2 erreichten elastischen Kriechdehnung und Kriechdehnung aufgrund des Rißwachstums im Bereich 3. Im Bereich 4 führt die Konzentration der Risse zu deutlichen Fehlern, wobei  $\dot{\epsilon}$  stark von der Spannung abhängig ist. Bei hoher Belastung erreicht die Dichte der Risse die maximal mögliche Rißdichte  $N_\infty$ . Während des Kriechens im Bereich 2 und 3 nimmt manchmal die Kriechgeschwindigkeit  $\dot{\epsilon}$  ab; dies haben schon Evans [108] und Coble [109] berichtet. Die vier Bereiche können sich überlagern, deshalb gibt es zwischen den Bereichen keine deutlichen Grenzen.

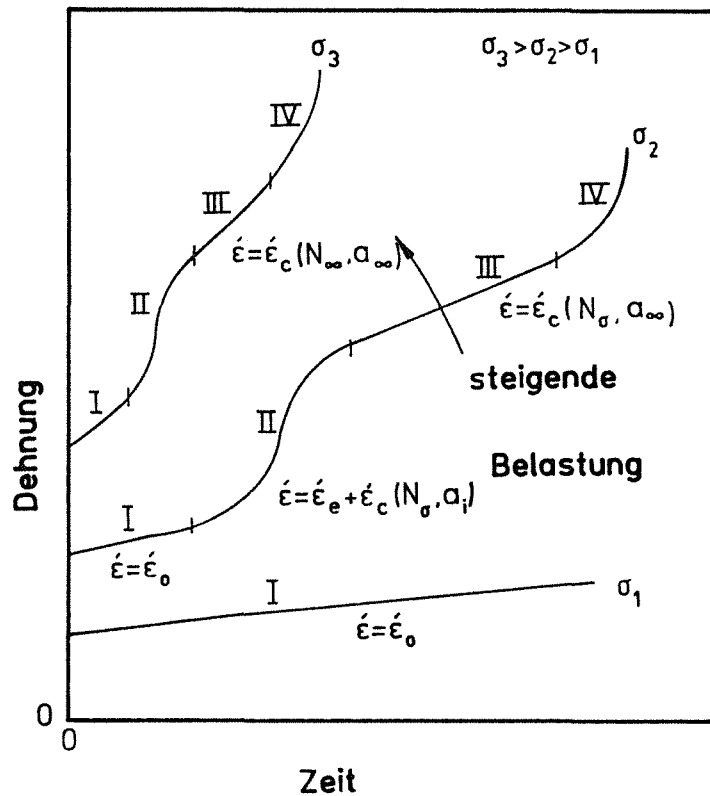


Abb: 2.5 : Schematische Kurven des elastischen Kriechens bei drei Spannungsniveaus<sup>[103]</sup>  
 $\dot{\epsilon}_c$ : Kriechgeschwindigkeit mit Rissen in der Matrix,  $\dot{\epsilon}_0$ : Kriechgeschwindigkeit ohne Risse,  $N$ : Zahl der Risse in der Flächeneinheit,  $a_i$ : die halbe Länge des Risses

Die Aktivierungsenergie  $Q$  beim elastischen Kriechen ist abhängig von der Temperatur. Bei höheren Temperaturen wird  $Q$  hoch. Dieser Einfluß durch die Ergebnisse von Evans [110] bei der Untersuchung von polykristallinem Ni-dotierten  $Al_2O_3$  deutlich.

#### Porenbildung und Porenwachstum

Über dieses Thema gibt es zahlreiche Veröffentlichungen für metallische [111-115] und

keramische [116-119] Werkstoffe.

Bei einphasiger Keramik bilden sich und wachsen die Poren durch Diffusionsprozesse. Einige grundlegende Arbeiten von Evans [99,120,121] und Chokshi [122] für diesen Fall werden wie folgt kurz zusammengefaßt:

- Keimbildung an Korngrenzen, Tripelpunkten und Verunreinigungen und Ausbreitung entlang der Korngrenzen, die unter Zugspannung stehen.
- Umwandlung von Gleichgewichtsformen (rund oder zylindrisch) in eine rißartige Form und Wachstum der rißähnlichen Hohlräume.
- Die Neigung zu dieser Umwandlung nimmt mit steigender Spannung, Porengröße bzw. Korn- und Oberflächendiffusion zu [122-124].
- Vollständige Trennung von Körnern.

Die Kriechporosität im reinen  $Al_2O_3$  nimmt mit dem Verformungsgrad zu [125,126].

Bei zweiphasigen Keramiken spielt die Glasphase eine wichtige Rolle [85,127,128]. Evans und Rana [129] zeigen zwei Mechanismen der Porenbildung:

- Zum einen benetzt die flüssige Phase gleichmäßig die Körner der Matrix und bildet an den Korngrenzen ein Netzwerk. Die viskose Phase aus druckbeanspruchten Bereichen fließt in die zugbeanspruchten Bereiche und baut dort die Zugspannung ab. Je höher der Anteil der flüssigen Phase ist, desto mehr Poren bilden sich.
- Zum zweiten ist die Glasphase nicht gleichmäßig verteilt, sondern liegt bevorzugt in Tripelpunkten vor, an denen sich Kristalle in der flüssigen Phase lösen. Dadurch erhöht sich das Volumen der Flüssigphase und neutralisiert auf diese Weise den negativen Druck.

Die Keimbildungsgeschwindigkeit steigt mit der Temperatur und dem Volumenanteil der zweiten Phase an und nimmt mit der Viskosität der Glasphase ab [130], bzw. ist spannungsabhängig [131]. Das Wachstum hingegen tritt nur oberhalb einer Grenzspannung auf und ist stark spannungsabhängig.

### **Rißbildung und Rißwachstum**

Risse entstehen bevorzugt an strukturellen Inhomogenitäten. Das Rißwachstum kann in zwei Typen eingeteilt werden:

- Rißausbreitungsmodell [132] : Die Spannung an der Rißspitze bei intergranularem Riß

bringt eine Erniedrigung des chemischen Potentials der Korngrenze und verursacht einen Diffusionsfluß der Atome in die Korngrenzen an der Rißspitze.

-- Schädigungszonenmodell [133] : Im Spannungsfeld der Rißspitze findet Porenbildung statt. Diese Schädigungszonen orientieren sich meist um 45° seitlich geneigt zur Rißrichtung. In den Schädigungszonen wirken Zug- und Schubspannungen. Das Porenwachstum wird durch die Normalspannung angeregt, die bevorzugt an Korngrenzen auftritt. Die Schubspannung beeinflusst wahrscheinlich auch die Porenbildung, z.B. durch Korngrenzengleiten und führt zu einer Erhöhung der lokalen Kriechgeschwindigkeit durch Akkomodationsprozesse.

## (2) Kriechdaten von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZrO<sub>2</sub>

Die aus der Literatur ermittelten Kriechdaten wurden in Tabelle 2.5 zusammengefaßt.

Tabelle 2.5 : Kriechdaten von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZrO<sub>2</sub>

Material [Literatur]	Temperatur T ( °C )	Belastung σ ( MPa )	Versuchs- methode*	Atmosphäre	Spannungs- exponent n	Aktivierungs- energie, Q (KJ mol <sup>-1</sup> )
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>						
[89]	1200-1750	1.4-310	B	Luft	-1-2	410-568
[135]	1357-1497	6.7-62	B	Vak.	1-2	595
[136]	1450-1700	9.8-73.5	B	Vak.	1.4	585
[137]	1450	9.8-49	D	Luft	-1	770
[148]	1300-1470	6.7-10	D	Luft	1.1-1.3	400-520
[149]	1384-1675	0.34-1.7	Z	Luft	1.8-2.3	505,775
[150]	1450	9.8-49	D	Luft	1.8	/
<b>ZrO<sub>2</sub></b>						
[109]	1163-1535	4.1-71	D	Luft	1.6	360,210

\* B : Biegung ; D : Druck ; Z : Zug

Abb. 2.6 zeigt ein Deformationsdiagramm für eine polykristalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramik mit MgO bei 1500°C. Die Kriechmechanismen sind in Abhängigkeit von Spannung und Korngröße dargestellt. Unter 100 MPa und bei ca. 0.4 ~ 4 µm Korngröße ist ein diffusionskontrollierter Korngrenzengleitprozeß oder ein Korngrenzendiffusionsprozeß

bestimmend.

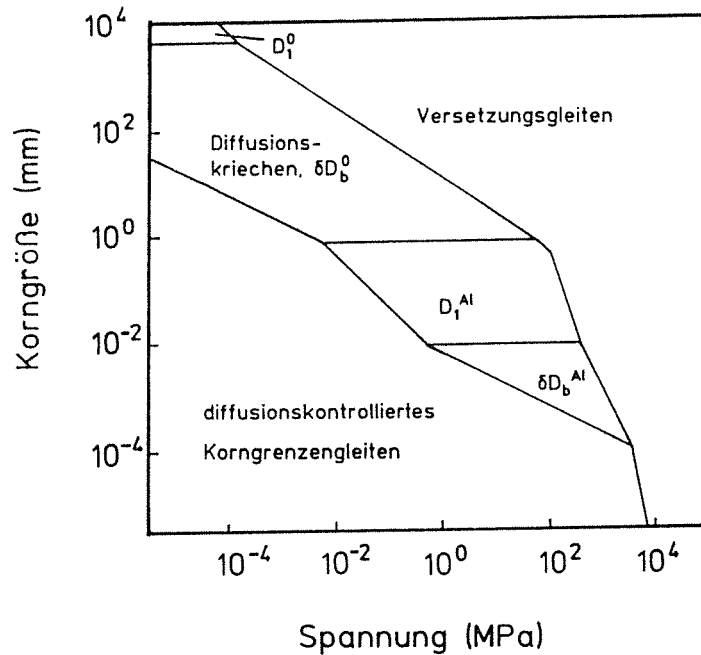


Abb. 2.6 : Deformationsdiagramm von  $Al_2O_3 + MgO$  bei  $1500\text{ °C}$ <sup>[90]</sup>

### 2.2.3 Kriechverhalten von SiC-Whiskern

Zur Zeit gibt es keine Veröffentlichungen über das Kriechverhalten von SiC-Whiskern. Die Untersuchungen über die Festigkeit von SiC-Einkristallen haben gezeigt, daß bei  $1750\text{ °C}$  keine plastische Verformung vorliegt [138].

### 2.2.4 Kriechverhalten von SiC-whiskerverstärkten Keramiken

#### (1) Kriechdaten

In einer Reihe von Arbeiten ist das Kriechverhalten von SiC-whiskerverstärktem  $Al_2O_3$  und  $Si_3N_4$  über einen Spannungs- und Temperaturbereich von  $30 < \sigma < 350\text{ MPa}$  bzw.  $1100 < T < 1500\text{ °C}$  bei verschiedenen Belastungsarten ( Vierpunktbiegung und Druck ) untersucht worden (Tabelle 2.6).

Tabelle 2.6 : Kriechdaten von SiC-whiskerverstärkten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 

Material [Literatur]	Temperatur T ( °C )	Belastung ( MPa )	Versuchs- methode	Spannungs- exponent n	Aktivierungs- energie, Q ( $\text{KJmol}^{-1}$ )
$\text{Al}_2\text{O}_3$					
+15%SiC <sub>w</sub> [58]	1500	40-143	B	5	450(80MPa)
+15%SiC <sub>w</sub> [10]	1500	48-128	B	5.2	
+5%SiC <sub>w</sub> [147]	1500	15-69.5	B	1.6	
		70-150		2.7	
+15%SiC <sub>w</sub>		33-69.5		7,9	
+33%SiC <sub>w</sub> [141]	1200,1300	30-250	B	1	450
					(niedrige Spannung)
				5	500
					(hohe Spannung)
+20%SiC <sub>w</sub> [188]	1500	26-65	B	1.6(primäre Kriechen)	
				2.9(sekundär Kriechen)	
$\text{Si}_3\text{N}_4$					
+15%SiC <sub>w</sub> [16]	1400,1500	5-150	B	2	
+20Gew.%SiC <sub>w</sub> [145]	1193-1347	50-350	D	0.4-1.6	

Die Kriechdaten zeigen, daß durch den Einsatz der Whisker der Kriechwiderstand der Verbundwerkstoffe verbessert wird [10,58,141] ; z.B.: Die Einlagerung von 15 Gew. % SiC-Whiskern führt zu einer Verminderung der Kriechgeschwindigkeit  $\dot{\epsilon}$  um 2 Größenordnungen [10,140]. Dies wurde auch durch die Vergleichsversuche an partikel- und whiskerverstärktem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  von GTE Labor weiterhin deutlich [143,144]. Während die Kriechgeschwindigkeit  $\dot{\epsilon}$  in SiC-partikelverstärktem- $\text{Si}_3\text{N}_4$  (<30 Vol.% ) steigt, nimmt  $\dot{\epsilon}$  in SiC-whiskerverstärktem- $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( < 30 Vol.% ) ab.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Kriechgeschwindigkeit stark von der Temperatur abhängig ist ; z.B. : Sie verändert sich von  $2 \times 10^{-6}$  1/s zu  $1.7 \times 10^{-4}$  1/s bei einer Temperatursteigerung von 1100°C auf 1300°C bei einem 25 Gew.% SiC-whiskerverstärkten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Argon [142].

Die Kriechkurven zeigt drei Bereiche bei 1500 °C [10,140,188]. Der Kriechspannungsexponent n beträgt 5 für 15 Gew.% SiC-whiskerverstärktes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei 40-143 MPa und ist größer als für reines  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( n = 1.8 ) [58]. Die anderen Versuchen zeigen, daß der n-Wert im primären Bereich ca. 1.6 und in sekundären Bereich ca. 2.9

beträgt [188].

Die Kriechversuche im Temperaturbereich 1100 - 1300°C zeigen komplizierte Erscheinungen. Die Untersuchung, die von K. Jakus und S.V. Nair an 25 Gew.% whiskerverstärktem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  unter Argon bei 1100-1300°C und  $80 < \sigma < 200$  MPa durchgeführt wurde, zeigt : Die Kriechgeschwindigkeit ist nicht spannungsempfindlich. Bei der Veränderung der Spannung bei 1200°C bekommen die Autoren streuende Werte [142]. Dagegen zeigen die Kriechversuche, die von Becher et al an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit 33 Vol.% Whiskeranteil in einem Temperatur- und Spannungsbereich von 1200 ~ 1300°C bzw. 30 ~ 250 MPa (4- Pkt.-Biegung ) durchgeführt wurden, zwei Bereiche mit zwei verschiedenen Spannungsabhängigkeiten [141] (Abb. 2.7) : Der Kriechspannungsexponent  $n$  im Bereich I beträgt 1, im Bereich II, 5. Die Daten im Bereich I ( $n = 1$ ) ergeben eine Aktivierungsenergie von 450 KJ/mol, wie Porter bei 1500 °C an 15 Gew.% SiC-whiskerverstärktem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ermittelt hat [58] ; die Daten im Bereich II ( $n = 5$ ) ergeben einen Wert von 500 KJ/mol. In reinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beträgt der  $n$ -Wert dagegen 1 ~ 2 und  $Q = \sim 430$  KJ /mol [89].

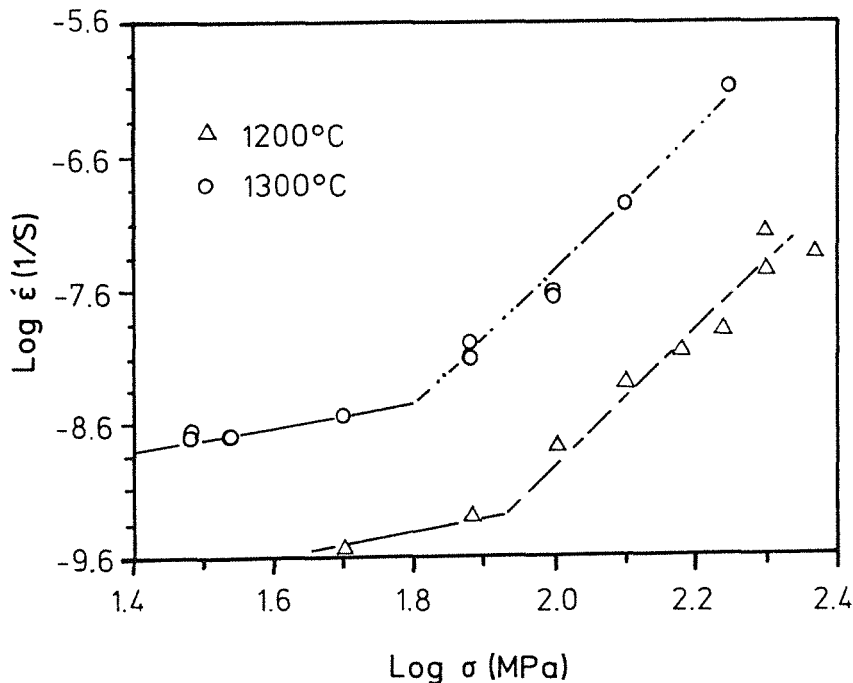


Abb. 2.7 : Zusammenhang zwischen Kriechgeschwindigkeit  $\dot{\epsilon}$  und Belastung in SiC-whiskerverstärktem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [141]

Druckversuche an  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 20\% \text{ ZrO}_2 + 20\% \text{ SiC}$ -Whisker nach dem Heißpressen



wurden bei  $T = 1250 \sim 1450 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\sigma = 15 \sim 300 \text{ MPa}$  durchgeführt. Im Kriechversuch waren die Whisker parallel zur Druckspannung ausgerichtet. Die Kriechkurve zeigt eine Kriechverformung bis 30 % mit kleinem Primäranteil (bis ca. 2-3 %) und gut definiertem Sekundärbereich. Der Spannungsexponent nimmt mit ansteigender Spannung ab. Dies führt zur Definition einer unteren Grenzspannung  $\sigma_0$ . Danach ist der n-Wert konstant, und entsprechend  $\dot{\epsilon}_s \sim (\sigma - \sigma_0)^n$  mit  $n = 1.4$ ,  $\sigma_0 = 60 \text{ MPa}$  (1250 °C), 42 MPa (1300 °C), 14 MPa (1450 °C). Die Bedeutung von  $\sigma_0$  ist unklar. Die Aktivierungsenergie wurde mit konstanter effektiver Spannung ( $\sigma - \sigma_0$ ) bestimmt und beträgt 800-900 KJ/mol. Das Kriechen wurde durch Phasengrenzflächen kontrolliert. Durch den Whiskerzusatz wurde eine etwa 10fach kleinere Kriechgeschwindigkeit erreicht.

## (2) Kriechmechanismus

Der Kriechmechanismus und die Rolle der Whisker bei der Reduzierung der Kriechgeschwindigkeit ist unklar. Wahrscheinlich können die Whisker das Korngrenzgleiten behindern und die Empfindlichkeit gegen Rißwachstum erniedrigen [139,141-144,188]. Darüber gibt es verschiedene Meinungen.

J.R. Porter et al haben ein Experiment an 15 Gew. % SiC-whiskerverstärktem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Biegeversuch bei einer konstanten Temperatur von 1500°C durchgeführt. TEM-Untersuchungen zeigen Versetzungsnetzwerke. Die Autoren nehmen an, daß die Einlagerung der Whisker den Kriechmechanismus verändert. Die an den Korngrenzen liegenden Whisker können wahrscheinlich das Korngrenzgleiten behindern. Anhand der Kriechdaten kann man auch vermuten, daß ein intergranularer Versetzungsgleitmechanismus in diesem Verbundwerkstoff möglich ist [10, 58, 140]. J. R. Porter meint, daß der Kriechwiderstand in Richtung der Whisker in einem einachsig whiskerverstärkten Verbundwerkstoff höher ist als in einem zweidimensional verstärkten Material. In solchen Werkstoffen liegen Whiskernetzwerke vor, wo die Whisker an den Enden nicht frei "drehbar" sind. Solche Whiskernetzwerke haben einen niedrigeren E-Modul als einzelne Whisker unter Zugspannung. Um die Dehnungsreduktion bei Entlastung zu ermöglichen, muß die Dehnung im Whiskernetzwerk durch elastische Biegung der Whisker aufgenommen werden. Vermutlich verhindert die hohe Belastung der Whisker teilweise die nicht rückgängig zu machende Verformungsanpassung durch Whiskerdrehung. Während des Kriechens bleibt der Winkel zwischen den Whisker konstant und verursacht die Verformung durch den Bruch einiger Whisker. Der Autor hat folgendes Modell entwickelt [147]:

$$\epsilon = \sigma/E [ 1 - \exp (t/T)] + Bt$$

hier : T, B : konstant , E: E-Modul des Whiskernetzwerks und  $E = f(\epsilon)$

Die Versuchsergebnisse von Becher zeigen (Abb. 2.7) die verschiedenen Kriechmechanismen in zwei Bereichen [141]. TEM-Untersuchungen beweisen eine sehr niedrige Versetzungsdichte und eine silicatische Glasphase in den Korngrenzen. Bei niedriger Belastung ist der Mechanismus für das primäre Kriechen das Diffusionskriechen und das Korngrenzgleiten entlang der intergranularen Silicatglasphase. Unter höherer Belastung treten Poren an den Tripelpunkten und Grenzen auf und führen zu einer Erhöhung der Kriechgeschwindigkeit. Die Glasphase wurde wahrscheinlich durch die Oxidation der Whisker verursacht.

Die Untersuchung der Ribbildung und des Ribwachstums wurde von K. Jakus und S. V. Nair an 25 Gew % whiskerverstärktem  $Al_2O_3$  durchgeführt [142]. Die Versuche erfolgten unter Argon bei 1100, 1200, 1300 °C und  $80 < \sigma < 200$  MPa. Die Ergebnisse zeigen, daß die Ribakkumulierung der Bruchmechanismus ist. Es gibt eine Spannung-Schwelle für Kriechribkeimbildung bei 1200 °C und 1300 °C. " Pull out "der Whisker wurde nicht beobachtet. Die Whisker können wahrscheinlich die kleinen Körner der Matrix "agglomerieren". Solche Wirkung ist wie ein Korn. Durch diesen Einfluß auf die Matrix nimmt einerseits die Tendenz zum Kriechen ab, andererseits steigt jedoch die Tendenz zur Ribbildung und zum Ribwachstum.

### (3) Kriechverhalten von SiC-whiskerverstärkten Keramiken mit Additiven

Über das Kriechverhalten von SiC-whiskerverstärkten Keramiken mit Additiven gibt es nur wenige Veröffentlichungen [17,144,145], insbesondere Kriechergebnisse über SiC-whiskerverstärktes  $Si_3N_4$  mit Additiven. Ob die oben beschriebenen SiC-whiskerverstärkten  $Al_2O_3$ -Werkstoffe Additive enthalten oder nicht, wurde nicht von allen Autoren angegeben.

Versuche von J.R. Porter et al [17] an  $Si_3N_4$  mit 15 vol % SiC-Whisker und 7 oder 15 mol% Additiven bei 1400 °C und 1500 °C haben gezeigt, daß die Kriechgeschwindigkeit  $\dot{\epsilon}$  in den Verbundwerkstoffen mit Whisker höher als in den Werkstoffen ohne Whisker ist und der n-Wert 2 beträgt. Dies wurde von folgenden Veränderungen der Mikrostruktur durch die Einlagerung der SiC-Whisker verursacht: Korngröße des  $Si_3N_4$  ; Erniedrigung des Schmelzpunktes der Korngrenzenphase durch Verunreinigungen der SiC-Whisker ; Existenz von  $Si_2N_2O$  und anderen unbekanntenen Phasen ; schnelleres Kornwachstum in  $Si_3N_4$  ohne Whisker, wobei  $\dot{\epsilon}$  hauptsächlich durch die  $Si_3N_4$ -Korngröße beeinflusst wird.

B. R. Nixon et al haben einen Druck-Kriechversuch im Temperatur- und Spannungsbereich von 1193 °C ~ 1347 °C bzw.  $50 \text{ MPa} < \sigma < 350 \text{ MPa}$  mit einer glasphasenhaltigen  $Si_3N_4$ -Qualität mit 20 Gew.% SiC-Whisker + 6 Gew.%  $Y_2O_3$  + 1.5

Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  unter  $\text{N}_2$  Atmosphäre durchgeführt [145]. Die n-Werte betragen 0.4 ~ 1.6 für  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mit Whisker und 1.2 ~ 1.6 für  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ohne Whisker. Eine bedeutsame Erniederung des Spannungsexponenten tritt in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mit Whiskern bei relativ niedriger Belastung auf. Bei einer Belastung > 250 MPa bleibt der n-Wert gleich. Die Temperatur, die Viskosität und die Kristallisation der amorphen Korngrenzenphase hat einen starken Einfluß auf das Kriechverhalten in solchen Verbundwerkstoffen.

## 2.3 Oxidation

Die Hochtemperatureigenschaften von faserverstärkten Keramikverbundwerkstoffen sind auch vom Oxidationsverhalten abhängig. Das Oxidationsverhalten der Verbundwerkstoffe wird von folgenden Punkten bestimmt:

- chemische Stabilität bei Hochtemperatur und das Oxidationsverhalten der Fasern oder Whisker.
- Das Maß, in dem die Matrix die Oxidation der Fasern (oder Whisker) verhindern kann.
- Die Reaktionsmöglichkeit zwischen dem Oxidationsprodukt und der Matrix bzw. der Faser (oder dem Whisker).

### 2.3.1 Oxidation von Siliziumkarbid und SiC-Whiskern

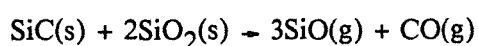
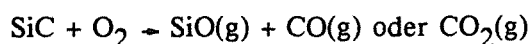
#### (1) Allgemeines Oxidationsverhalten von Siliziumkarbid

Weil SiC-Whisker nadelförmige Einkristalle sind, wurden oft die gleichen Phänomene bei der Oxidation der Whisker festgestellt wie bei monolithischem Siliziumkarbid.

Über das Oxidationsverhalten und die -mechanismen existiert eine Fülle von Literaturarbeiten [151-157]. Eine zusammenfassende Darstellung über die SiC-Oxidation wurden von J. Schlichting und J. Kriegesmann [151,152] gegeben. Eine zusammenfassende Übersicht über bisher gemessene Aktivierungsenergien für die Oxidation von SiC sowie die Abläufe der Mechanismen ist in /173,174/ gegeben. Hier wird auf eine vollständige Darstellung verzichtet, nur die Grundzüge werden kurz angesprochen.

Insgesamt läßt sich folgender Stand der Kenntnisse über die Mechanismen der Siliziumkarbid-Oxidation angeben:

- In Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck und von der Temperatur treten aktive (SiO-Bildung, Gewichtsabnahme) und passive (SiO<sub>2</sub>-Bildung, Gewichtszunahme) Oxidation auf [158]. Bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken bzw. hoher Gasströmungsgeschwindigkeit tritt SiO-Bildung auf:



Gulbransen und Jansson haben beobachtet, daß diese aktive Oxidation nur bei Drücken

niedriger als  $3 \times 10^{-4}$  atm bei 1400 °C auftritt [159]. In anderen Veröffentlichungen ist der begrenzende Sauerstoffpartialdruck 0.1 atm [160].

-- In dem bisher überwiegend untersuchten Hochtemperaturbereich ( $> 1000^{\circ}\text{C}$  und relativ hoher Sauerstoffpartialdruck ) wird eine passive Oxidation mit der Oxidationsgeschwindigkeit durch ein parabolisches Zeitgesetz ( $\sim \sqrt{t}$ ) bestimmt [155,161,162]. Die ermittelte Aktivierungsenergie liegt im Bereich zwischen 84 - 489 KJ/mol. Einige Autoren nehmen an, daß die Oxidationsgeschwindigkeit von der Diffusion des Sauerstoffs durch das Oxidationsprodukt bestimmt wird, wenn die Aktivierungsenergie bei 65 - 277 KJ/mol liegt [153,156]. Andere geben an, daß ein hoher Aktivierungsenergiewert mit 405 - 548 der von CO(g) durch die Grenzfläche zwischen SiC/SiO<sub>2</sub> gesteuerten Oxidationsgeschwindigkeit entspricht [155,163].

-- Es wird in verschiedenen Arbeiten das zeit- und temperaturabhängige Auftreten amorpher Phasen neben kristalliner Cristobalitphase postuliert ; z.B. E. Gugel et al [162] beobachteten im Temperaturbereich von 1000 - 1500 °C ebenso wie S.C. Singhal [155] eine Cristobalit-bildung und eine amorphe Phase.

J.A. Costello et al haben einen Oxidationsversuch an einkristallinem SiC durchgeführt [153]. Die (0001) Si-Fläche von SiC-Kristallflächen weist eine niedrigere parabolische Oxidationsgeschwindigkeit auf als die (0001) C-Fläche mit einem Faktor 10 bei 1200°C. Die Aktivierungsenergie steigt von 120 KJ/mol unter 1400°C auf ~300 KJ/mol über 1400°C an.

B. Frisch et al [157] haben nach Entwicklung einer Meßapparatur mit massenspektrometrischer Analytik und synchroner Eichung in weitem Temperaturbereich 300 - 1300°C die Sauerstoffkorrosion bei 1033 mbar von SiC-Pulvern untersucht. Im Temperaturbereich  $575 < T < 870^{\circ}\text{C}$  wird aus den zu Beginn der Verzunderung einem Jander-Mechanismus folgenden Oxidationsraten auf eine erhöhte Oberflächenaktivität geschlossen. Letztere wird im weiteren zeitlichen Verlauf reduziert. Die Aktivierungsenergie beträgt 110.5 KJ/mol. Die in diesem Temperaturbereich gebildete Oxidschicht hat eine chemische Zusammensetzung entsprechend SiO<sub>2</sub> und ist röntgenamorph. Im Temperaturbereich  $T > 870^{\circ}\text{C}$  folgt die zeitlich in zwei Stufen ablaufende Oxidation. Die erste Zeitphase zeigt gleiche Phänomene, wie bei  $575 < T < 870^{\circ}\text{C}$  ermittelt wurde. Gleichzeitig erfolgt mit der vorliegenden Bildung der röntgenamorphen Phase eine zeitverzögerte Keimbildung von Cristobalit nach einem Avrami-Mechanismus. Durch das Einsetzen eines beschleunigten Keimwachstums kommt es zu einer weitgehenden Umwandlung der röntgenamorphen Phase, so daß nach einem temperaturabhängigen Zeitintervall von ca. 130 bis 180 Minuten die weitere Oxidation ausschließlich über unmittelbare Cristobalit-Bildung mit einer Aktivierungsenergie von

182.8 KJ/mol bestimmt wird.

-- Fremdionen und zusätzliche korrosive Medien beeinflussen die Oxidationskinetik [155,164,165]. Abhängig von dem Vorhandensein von Sinterhilfsmitteln und den Verunreinigungselementen können kompliziertere chemische Reaktionen ablaufen ; so können z. B. die Elemente Al, Fe, K, Mg in der Oxidschicht zur Bildung einer flüssigen Oxidphase bei relativen niedrigen Temperatur führen [153,155,164]. Im heißgepreßten SiC mit  $Al_2O_3$  als Aditiv, ist Mullit das mögliche Oxidationsprodukt [151,165]. Im Bordotierten SiC bildet sich Mullit durch Grenzdifffusion und es bilden sich Borosilicate [167].

## (2) Thermische Stabilität von SiC-Whiskern

SiC-Whisker sind sehr stabil bei hoher Temperatur, weil es sich um Einkristalle handelt, die nicht wie SiC-Fasern durch Kornwachstum degradiert werden. Außerdem ist der Sauerstoffgehalt sehr niedrig (< 0.1 Gew. % ).

Während des Herstellungsprozesses bis zu einer Temperatur von 1900 °C ist die Stabilität der SiC-Whisker in der Keramikmatrix bemerkenswert [2]. Durch Mikrostrukturuntersuchungen kann man beobachten, daß SiC-Whisker in SiC-Matrix unter der relativ hohen Heißpreßtemperatur (~2000°C) rekristallisieren. Unter Luft bei Hochtemperatur oxidieren SiC-Whisker. R.A. Marra und D.J. Bray [168] haben beobachtet, daß SiC-Whisker bei einer Aufheizung über 1200°C eine Massenzunahme vom 22 Gew.% zeigen. Die DTA zeigt einen exothermen Peak zwischen 1300 ~ 1500°C. Die Massenspektroskopie weist einen Anstieg der  $CO_2$ -Konzentration erst über 1400 °C auf. Die Zusammensetzung nach der Oxidation ist Cristobalit und restliches SiC. Die ESCA Untersuchung nach der Oxidation an Luft zeigt, daß hauptsächlich Si-O Bindung in der Oberfläche der Whisker mit einigen C-C und sehr wenigen Si-C Bindungen auftritt. Die Whisker nach Oxidation bewahren normalerweise ihre Morphologie gemäß REM-Untersuchung. Unter Vakuum bzw. Argon nimmt das Gewicht der SiC-Whisker 14 % bzw. ~ 2 % ab. ESCA zeigt hauptsächlich Si-C Bindungen und wenige C-C Bindungen nach der Wärmebehandlung unter Vakuum oder Argon. Die Ergebnisse der massenspektroskopischen Untersuchung beweisen, daß CO (g) und SiO (g) entstanden sind.

G.P. Latorre et al haben die thermische Stabilität der Whisker mit Hilfe von FT-IRRS (Diffuse Stage Fourier Transform Infrared Refrared Reflection Spectroscopy) untersucht [169]. SiC-Whisker wurden bei 500 - 1000°C während 5h kaum, bei 1000°C, 96h teilweise, bei 1300°C, 24h stark oxidiert. FT-IRRS und Röntgenanalyse beweisen, daß es sich bei den Oxidationsprodukten der SiC-Whisker bei 1000°C um amorphes  $SiO_2$  und bei 1300 und 1500°C um kristallines  $SiO_2$  handelt, das aber nicht stöchiometrisch vorliegt.

### 2.3.2 Oxidationsverhalten SiC-whiskerverstärkter Keramik

#### (1) Kinetik des Oxidationsprozesses und Oxidationsprodukte

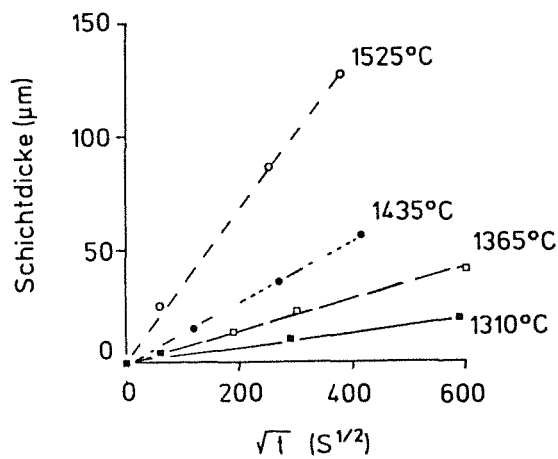
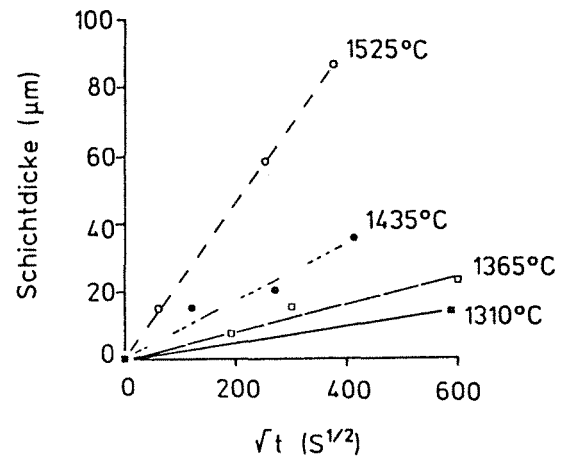
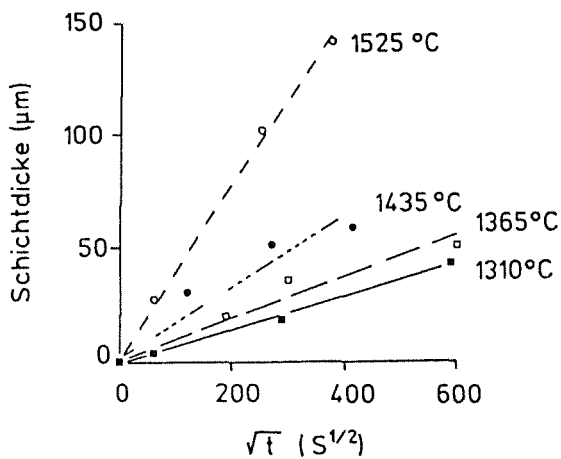
Die bisherigen Untersuchungen an SiC-whiskerverstärkter Keramik zeigen, daß der Oxidationswiderstand im niedrigen Temperaturgebiet (~ 1000°C) gut ist. Einige Oxidationsdaten, die in Veröffentlichungen bisher angegeben wurden, sind in Tabelle 2.7 zusammengefaßt.

Tabelle 2.7 : Oxidationsdaten von SiC-whiskerverstärkten Keramiken

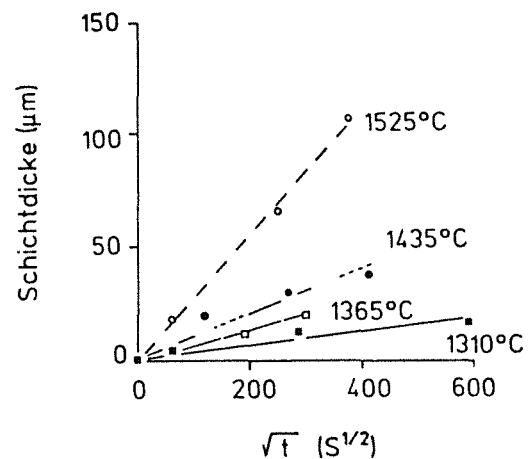
Material	Atmosphäre	Oxidations- temperatur ( °C )	Oxidations- zeit (h)	Gewichts- gewinn (g/m <sup>2</sup> ) (%)	Reduktion der Biegefestigkeit bei RT (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +20 Vol.% SiC <sub>w</sub> [16]	Luft	800	500	0.74	7.8
		800	1000	1.77	19.6
		1000	500	1.77	25.5
		1000	1000	3.53	31.3
		1200	100	3.93	9.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +50 Vol.% SiC <sub>w</sub> [172]	Luft	1200-1500		10	
		>1550		25	
SiC <sub>w</sub>	Vakuum	>1550		-22	
	Argon	>1400		-2	
Mullit +20Vol.% SiC <sub>w</sub>	Luft	1000	100	0.8	
		1200	100	8	
Mullit+10 Vol.% ZrO <sub>2</sub> +20 Vol.% SiC <sub>w</sub> [182]	Luft	1000	100	2	
		1200	100	9	

Im Temperaturbereich 500 - 1000 °C tritt kaum Gewichtszunahme auf und es gibt wahrscheinlich keine Oxidation der Whisker im SiC-Whisker/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Verbundwerkstoff. Bei 800 °C und 1000 °C über 1000h erscheint die Oxidationsgeschwindigkeit relativ linear, was darauf hinweist, daß der Sauerstofftransport durch die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Matrix und entlang der

Korngrenzen ohne Bildung einer Schutzschicht auf der Oberfläche der Whisker erfolgt [16]. Über 1200 °C nimmt das Gewicht durch Oxidation stark zu. Zwischen 1200 ~ 1500°C ist die Gewichtszunahme ähnlich wie bei reinem SiC. Oberhalb 1500 °C gibt es eine sehr starke Zunahme. Im Vakuum nimmt das Gewicht nach der Wärmebehandlung ab, was zeigt, daß wahrscheinlich ein aktiver Oxidationsprozess besteht (die Bildung von Si(g), C(s), SiC<sub>2</sub>(g), Al(g), Al<sub>2</sub>O(g), CO(g), SiO(g) sind möglich ) [168].

(a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 20 Vol.% SiC Partikel(b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 20 Vol.% SiC Whisker

(c) Mullit- 30 Vol.% SiC Partikel



(d) Mullit - 20 Vol.% SiC Whisker

Abb. 2.8 : Zusammenhang zwischen der Oxidschichtdicke und der Zeit



Die Oxidationsgeschwindigkeit in solchen Stoffen kann, vor allem bei hohen Temperaturen, durch ein parabolisches Zeitgesetz beschrieben werden [170]. Die Dicke der Oxidationsschicht ist proportional zu  $\sqrt{t}$  (Abb. 2.8). Die Aktivierungsenergie beträgt für die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix mit SiC 500 KJ/mol und für die Mullit-Matrix 380 KJ/mol. Es gibt verschiedene Daten für die Aktivierungsenergie bei der Untersuchung des Oxidationsverhaltens in SiC-whiskerverstärkten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sie beträgt 350 KJ/mol in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit 15 % Whiskergehalt bei 1500 - 1700°C [140], 502 KJ/mol in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit 20 % SiC-Whisker bei 1400°C und 345-465 KJ/mol in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit 50 Vol.% SiC-Whisker bei 1375°C [172].

Die Oxidationsgeschwindigkeit ist proportional zum Gehalt der oxidierbaren Phase ( SiC ). Da die Anwesenheit des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  die Sauerstoffdiffusion zur Oberfläche beschleunigt, steigt die Oxidationsgeschwindigkeit für SiC in Mullit oder in einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix um einen Faktor 10 ~ 20 gegenüber reinem SiC an. Die Additive oder Verunreinigungen erhöhen ebenfalls die Oxidationsgeschwindigkeit, da die Sauerstoffdiffusion durch die Oxidschichten beschleunigt wird. Vergleicht man die Aktivierungsenergien von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit 20 Gew.% SiC-Partikel und 1 % Verunreinigungen mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , das 20 Gew.% SiC-Whisker enthält, so zeigt die Probe mit Verunreinigungen einen niedrigen Oxidationswiderstand [170]. Leider wird in dieser Arbeit kein Vergleichsversuch zwischen SiC-partikelverstärktem und whiskerverstärktem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durchgeführt. Wahrscheinlich verändert sich auch die Oxidationskinetik durch den Whiskereinsatz, infolge ihrer Morphologie.

Die Oxidationsprodukte der SiC-whiskerverstärkten Keramik sind bis jetzt noch nicht ganz klar. Die Oxidationsprozesse in solchen Verbundwerkstoffen bestehen aus mehreren Reaktionen zwischen SiC,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Sauerstoff und den Oxidationsprodukten. Die Oxidationsprodukte sind Mullit und  $\text{CO}_2$  [140]. Mullit-Peaks wurden auch von M.P. Borom bei der XRD-Analyse bei der Untersuchung der Oxidschicht nachgewiesen.  $\text{SiO}_2$  existiert wahrscheinlich zusammen mit amorphem Aluminiumsilicat. Die Blasenstruktur hat bewiesen, daß CO-Gas als Reaktionsprodukt beim Oxidationsprozess entsteht [170]. Eine dunkle Zwischenschicht tritt zwischen dem unoxidierten Material und der Oxidschicht auf. Nutt hat aufgrund von TEM-Untersuchungen berichtet, daß Graphit-Kohlenstoff in der Nähe der Reaktionsgrenzfläche vorliegt [171]. Bei der Röntgenanalyse existieren außer Mullit- und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Peaks auch andere Peaks im diesem Gebiet. Ein Peak bei 22° (4.04 Å) zeigt Cristobalit, aber es liegt kein Peak bei 65.1° (1.43Å) vor [147].

K.L. Luthra meint, das der Oxidationswiderstand der Whisker von der Matrix abhängig ist. Für SiC-whiskerverstärktes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einem SiC-Whiskergehalt kleiner als 24.4 Vol.%, wurden als Oxidationsprodukte Aluminiumoxid und Mullit erhalten, für höhere SiC-Gehalte,  $\text{SiO}_2$  und Mullit [172].

## (2) Oxidationsmechanismus

Über die Oxidationsmechanismen des SiC-whiskerverstärkten Keramik gibt es verschiedene Meinungen :

J.R. Porter [147] hat die Aktivierungsenergie der Oxidation in 15 % Whisker + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu 350 KJ/mol ( zwischen 1500 - 1700°C ) bestimmt. Vermutlich wurde diese Reaktion von Gas-Diffusion durch SiO<sub>2</sub> kontrolliert.

K.L. Luthra [172] hat vier verschiedene Möglichkeiten analysiert. Er nimmt an, daß die Oxidationsgeschwindigkeit der SiC-Whisker von der Diffusion des Sauerstoffs und der gasförmigen Oxidationsprodukte zusammen kontrolliert werden und die Oxidationsgeschwindigkeit des SiC-whiskerverstärkten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramik von Sauerstoffdiffusion durch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Mullit gesteuert wird. Luthra hat auch den parabolischen Geschwindigkeitskoeffizienten  $K_p$  auf Grundlage der Grenzflächen- und Volumendiffusion berechnet. Folgende Ergebnisse wurden erzielt :

0-24.4 % SiC

Diffusion durch Aluminiumoxid

$$K_p = 7.0 (D_0^{0,*} / \tau') (P_{O_2}^i)^{-1/6} [(1-V_f)/V_f - 3.0995]$$

Diffusion durch Mullit

$$K_p = 5.2 (D_0^{0,*} / n' \tau') [(P_{O_2}^g)^{n'} - (P_{O_2}^i)^{n'}]$$

24.4 - 100 % SiC

Diffusion durch Mullit

$$K_p = 1.7 (D_0^{0,*} / n' \tau') [(1-V_f)/V_f] [(P_{O_2}^g)^{n'} - (P_{O_2}^i)^{n'}]$$

Diffusion durch geschmolzenes Siliziumoxid

$$K_p = 1.6 (D_0^{0,*} / \tau') [1 - 0.32 (1-V_f)/V_f] P_{O_2}^g$$

$D_0^{0,*}$  ist hier der Diffusionskoeffizient von Tracer-Sauerstoff bei einem Sauerstoffpartialdruck von 1 bar ;  $\tau'$ : Krümmungsfaktor (tortuosity factor), vom Diffusionsweg abhängig ;  $n'$ : der Diffusionskoeffizient  $D_0$  ist vom Sauerstoffpartialdruck abhängig und kann mit  $D_0^* = D_0^{0,*} P_{O_2}^{n'}$  berechnet werden, für Siliziumoxid ist  $n' = 1$ , für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gilt  $n' = -1/6$ , für Mullit ist  $n'$  unbekannt ;  $V_f$ : SiC-Volumengehalt, g und i zeigen die Grenze von Gas/SiO<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub>/SiC

Die von der obigen Gleichung berechneten  $K_p$ - und Q-Werte in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 20 Vol.% SiC-

Whisker bei 1400°C bei der Diffusion durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  betragen  $6.6 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ , 330-465 KJ/mol und sind ähnlich den im Versuch gemessenen Werten  $3.9 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$  und 502 KJ/mol. Die unter der Annahme, daß der Sauerstoff durch das geschmolzene Siliziumoxid diffundiert, bestimmten  $K_p$ - und Q-Werte in  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 50 \text{ Vol.}\% \text{ SiC}$ -Whisker bei 1375 °C sind  $3.9 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$  und 82.4 KJ/mol. Zum Vergleich mit den im Versuch erhaltenen Werten  $K_p = 6.4 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$  und  $Q = 345\text{-}465 \text{ KJ/mol}$  nimmt der Autor an, daß der Oxidationsprozeß wahrscheinlich nicht von der Diffusion durch geschmolzenes  $\text{SiO}_2$ , sondern von der Diffusion durch Mullit kontrolliert wird.

### (3) Einfluß der Oxidation auf die mechanischen Eigenschaften

Die Oxidation der SiC-Whisker in der Aluminiumoxid Matrix reduziert die Biegefestigkeit (Tabelle 2.7). Je länger die Oxidationszeit ist, desto stärker reduziert sich die Biegefestigkeit. Dadurch wird wahrscheinlich die Anwendung solcher Werkstoffen bei Hochtemperatur zeitlich begrenzt. Über den Einfluß auf die anderen mechanischen Eigenschaften von SiC-Whiskern in einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix wurde bis jetzt nicht berichtet. Die Grundkenntnisse zeigen, daß sich die Oxidation auch auf das Kriechverhalten auswirkt, z.B. an "Oxidationsnarben". Oxidationsnarben bilden sich auf der Oberfläche oxidierbarer Keramiken. In Abb. 2.9 wird dies schematisch dargestellt. Diese Fehler erzeugen in ihrer Umgebung ein erhöhtes Spannungsfeld, wodurch eine Rißbildung begünstigt ist [133].

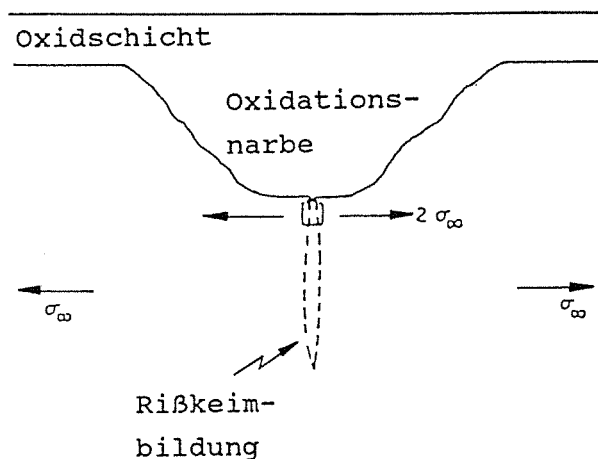


Abb. 2.9 : Spannungskonzentration und Rißentstehung an einer Oxidationsnarbe

### 3. Verwendete Proben und angewandte Untersuchungsmethoden

#### 3.1 Werkstoffe

Für die Untersuchungen wurden Proben aus der Industrie mit vier verschiedenen Zusammensetzungen verwendet (Tabelle 3. 1). Für die Proben W0Z8, W31Z8 und W17Z8 dienten die gleichen Rohstoffe. Die Whisker wurden mit gleicher Aufbereitung behandelt und Scheiben (Durchmesser 150 mm oder 60 mm) über das konventionelle Heißpressen in Graphitmatrizen hergestellt. Die Materialien W0Z8, W17Z8, W31Z8 enthalten den gleichen  $ZrO_2$ -Gehalt (8 Gew.%), jedoch einen verschiedenen Whiskergehalt. W17Z8 und W17Z12 enthalten einen gleichen Whiskergehalt (~21 Vol.%); der  $ZrO_2$ -Gehalt ist unterschiedlich. Dabei wurde für W0Z8 und W31Z8 kein Sinterhilfsmittel benutzt. Für W17Z8 kam 0.3%  $SiO_2$  und für W17Z12 1%  $MgO+SiO_2$  als Sinterhilfsmittel zum Einsatz, um gleichmäßige Proben, hohe Dichte und eine höhere RT-Biegefestigkeit zu erreichen.

Tabelle 3.1 : Zusammensetzung der verwendeten Werkstoffe

Nummer	nominelle Zusammensetzung					Dichte* [g/cm <sup>3</sup> ]	relative* Dichte[%]	m- $ZrO_2$ in $ZrO_2$ [Mol%]*
	SiC-Whisker [Gew.%]	[Vol.%]	$ZrO_2$ [Gew.%]	$Al_2O_3$ [Gew.%]	Additive [Gew.%]			
W0Z8	0	0	8	92	0	4.077	99.2	15±5
W31Z8	31	37	8	61	0	3.770	99.0	40±5
W17Z8	17	21	8	75	0.3 $SiO_2$	3.890	98.9	25±5
W17Z12	17	21	12	71	1.0 $SiO_2$ + $MgO$	3.928	99.1	/

\* eigene Messungen

## 3.2 Untersuchungsmethoden

### 3.2.1 Mechanische Eigenschaften

Die *Raumtemperaturfestigkeit* wurde durch Vierpunktbiegung mit Viertel-Teilung der Auflagerabstände (10/20/10 mm; Proben Querschnitt 3.5 x 4.5 mm) bestimmt.

Für die *Bruchzähigkeitsbestimmung bei Raumtemperatur* wurden zwei Methoden gewählt :

(a) mit Chevron-Kerbe, Vierpunktbiegung: Die Querhauptgeschwindigkeit betrug 1  $\mu\text{m/s}$ .

(b) mit Vickersdruck von 3, 5, 7, 10 kg Belastung: Die Berechnung des  $K_{IC}$ -Wertes erfolgte mit der Gleichung [175] für Palmquistrisse ( $0.25 < l/a < 2.5$ )

$$K_{IC} = \frac{0.035 \text{ HV } \sqrt{a}}{\Phi_2 (H/E\Phi_2)^{0.4} \sqrt{l_R/a}}$$

mit HV: Vickershärte

a: halbe Länge der Eindruckdiagonalen

$l_R$ : mittlere Rißlänge

$\Phi_2 \approx 3$  Korrekturfaktor

E: E-Modul

Für die *Hochtemperatur-Bruchzähigkeitsbestimmung* wurden Proben mit Chevron-Kerbe (Dreipunktbiegung, Proben-Querschnitt 3.5 x 4.5 mm) verwendet. Als Versuchstemperatur wurde 1000°C gewählt, um die Wirkung der Whisker zu verdeutlichen, weil bei dieser Temperatur eine Phasenumwandlungsverstärkung keine Rolle spielt.

Zur *Bestimmung des E-Moduls* wurde die Resonanz-Methode über das Impuls-Erregungsverfahren mit dem Meßgerät Grindo-Sonic, Typ M3 angewandt.

Um das *Kriechverhalten* zu untersuchen, wurden 4-Punkt-Biegekriechversuche im Temperaturbereich 1000-1350°C unter konstanter Biegebelastung (40 - 160 MPa) an Luft durchgeführt.

Die Temperaturabhängigkeit wird bei verschiedenen Temperaturen und konstanter Spannung bestimmt, wobei die Änderungen 30 bis 50°C betragen. Dann werden die

Ergebnisse in einem entsprechenden Arrhenius-Diagramm  $f_2(T) = \exp(-Q_k/RT)$  dargestellt ( $\log \dot{\epsilon}_s$  gegen  $1/T$ ), in dem dann  $Q_k$  der Steigung der Arrhenius-Geraden entspricht. Es kann  $Q_k$  auch mit

$$Q_k = \partial \ln \dot{\epsilon} / \partial (-1/RT) = R \ln(\dot{\epsilon}_1/\dot{\epsilon}_2)/(1/T_2 - 1/T_1)$$

gewonnen werden.

Zur Bestimmung des n-Wertes können Spannungswechselversuche oder die Versuche bei verschiedenen Belastungen und der gleichen Temperatur durchgeführt werden, wobei der n-Wert aus dem Verhältnis der stationären Kriechgeschwindigkeiten vor und nach dem Wechsel berechnet werden kann.

$$n = (\Delta \log \dot{\epsilon}_s / \Delta \log \sigma)_E, T = \text{const}$$

Er kann auch aus der logarithmischen Auftragung aller Ergebnisse ( $\log \dot{\epsilon}_s$  gegen  $\log \sigma$  bei  $T = \text{const}$ ) ermittelt werden, da der n-Wert der logarithmischen Form von Gl.  $\dot{\epsilon}_s = A \sigma^n$  die Steigung der Kurve bedeutet.

Um den *Einfluß der Oxidation auf das Kriechverhalten* von SiC-whiskerverstärkten  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  zu untersuchen, wurden die Proben von W31Z8 (und W17Z8) nach einer Voroxidationsglühung (1200°C, 100 h) einem Kriechversuch bei 1200°C/100 MPa (und 1150°C/100MPa) unterzogen. Außerdem wurde auch der Vakuumkriechversuch bei Material W17Z12 durchgeführt, um ihn mit dem Kriechverhalten an Luft zu vergleichen und den Oxidationseinfluß auf das Kriechverhalten zu verstehen.

Die Proben wurden unter Last abgekühlt (wenn sie nicht versagten), und bei RT gebrochen, um die Bruchfläche, das Gefüge und deren Veränderungen durch das Kriechen zu charakterisieren.

### 3.2.2 Oxidationsversuche

Folgende *zwei Aufheiztypen* wurden in der vorliegenden Arbeit verwendet (Abb. 3. 1):

Typ1: Aufheizen der Proben in Luft mit bestimmter Aufheizgeschwindigkeit (2°C/min.)

Typ2: Aufheizen der Proben in Inertgas ( $\text{N}_2$  oder Argon) und bei Erreichen der Testtemperatur Einlaß des Testgases (Luft).

Dieser Typ wurde für die kinetischen Untersuchungen verwendet, wobei ein Luftvolumenstrom von 10 l/h eingestellt wurde.

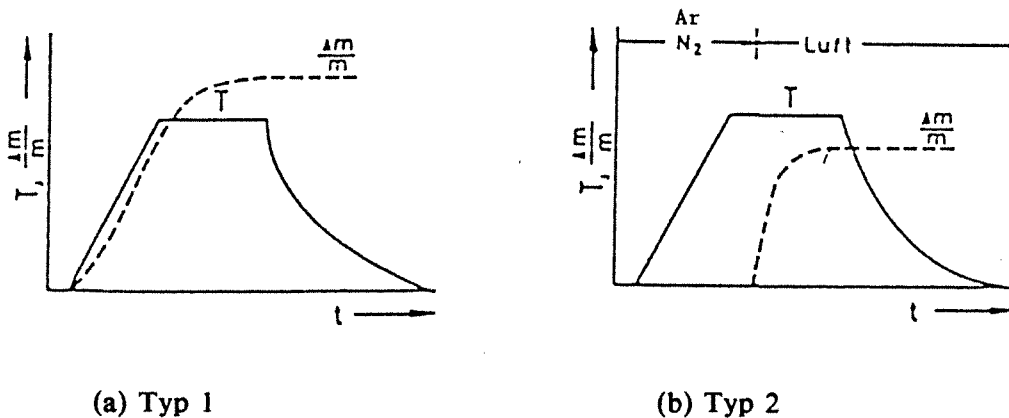


Abb. 3.1 : Für die Oxidationsversuche verwendete Aufheiztypen.

Die *thermogravimetrischen Versuche* mit Proben der Abmessungen ca. 3.5 x 4.5 x 10 mm oder 8 x 7 x 3.5 mm wurden in einer Thermowaage durchgeführt. Alle Proben wurden mit Diamantpaste bis 15  $\mu\text{m}$  geschliffen und danach in einem Trockenschrank bei  $\sim 120^\circ\text{C}$  über Nacht getrocknet. Das Glühprogramm ist in Tabelle 3. 2 beschrieben.

Um das Oxidationsprodukt zu untersuchen, wurden die oberflächenpolierten Proben von W17Z8 und W31Z8 bei verschiedenen Temperaturen (1100, 1200, 1300 und  $1400^\circ\text{C}$ ) 10 oder 30 Minuten in einer Thermowaage nach Typ 2 oxidiert; danach wurden Gefüge und Phasenveränderung untersucht.

Die Oxidschicht, das Gefüge und Phasenveränderung nach den verschiedenen Oxidationsbedingungen wurden ebenfalls untersucht.

### 3.2.3 Mikrostrukturuntersuchung

Das Gefüge wurde im *Anlieferungszustand*, nach dem Kriech- und nach dem Oxidationsversuch mittels Licht-, Raster-, und Durchstrahlungsmikroskopie untersucht. Für die Elementverteilung der Proben vor und nach der Oxidation wurde die wellenlängen- und energiedispersive Mikroanalyse benutzt. Dafür stand ein Lichtmikroskop des Typs Axiomat der Fa. Zeiss, Oberkochen, ein REM mit EDX des Typs Stereoscan Mk II der Fa. Cambridge, ein REM mit WDX, EDX des Typs JEM-840 sowie eine Mikrosonde des Typs JEM-733, ein TEM Hitachi 700 und ein TEM JEM-200-C zur Verfügung.

Tabelle 3.2 : Glühprogramm der Oxidationsuntersuchung

Probennummer	Aufheizgeschwindigkeit (°C/min)	Testtemperatur (°C)	Glühdauer (h)
W31Z8-OX-1	20	1400	70
W31Z8-OX-2	20	1300	70
W31Z8-OX-3	20	1200	70
W31Z8-OX-4	20	1100	70
W31Z8-OX-5	20	1350	70
W31Z8-OX-6	20	1250	70
W17Z8-OX-1	20	1400	70
W17Z8-OX-2	20	1300	70
W17Z8-OX-3	20	1200	70
W17Z8-OX-4	20	1100	70
W17Z8-OX-5	20	1350	70
W17Z8-OX-6	20	1250	70
W17Z12-OX-1#	2	bis 1450	
W17Z12-OX-2	20	1450	100
W17Z12-OX-3	20	1300	45
W17Z12-OX-4	20	1200	100
W17Z12-OX-5	20	1400	100
W17Z12-OX-6	20	1100	100
W17Z12-OX-7*	10	1400	160
W17Z12-OX-8	20	1350	70
W17Z12-OX-9	20	1250	70

# Aufheizen mit Typ1

\* Aufheizen und Abkühlen in einem Luftofen

Bei den *Kriechbruchflächen-Untersuchungen* wurden zwei Arten von Bruchflächen verwendet. Zum einen wurden Biegestäbchen im Kriechversuch bis zum Bruch verformt



und anschließend im REM betrachtet, zum anderen wurden die Kriechversuche nach einer bestimmten Zeitdauer abgebrochen, dann die Proben unter Last abgekühlt und bei RT gebrochen.

Um das *Gefüge* zu untersuchen, wurden geätzte und nicht geätzte Proben benutzt. Es wurden verschiedene Ätzmethoden angewandt. Das Material W0Z8 (whiskerfrei) wurde thermisch geätzt (5°C/Min aufheizen bis 1400°C 30 Minuten, dann mit 5°C/Min abkühlen). Die Materialien mit Whisker wurden mit kochender Phosphorsäure oder mit Ionen geätzt. Um die Rißverläufe nach dem Kriechen zu untersuchen, wurden die Proben 10 Minuten bei einer Temperatur von 1100°C für W31Z8 (1000 für W17Z8) mit Aufheiz Typ 2 oxidiert, dann mit 4% HF geätzt.

*TEM-Folien* wurden parallel und quer aus verschiedenen Proben herauspräpariert:

Parallel-TEM-Folien wurden im Anlieferungszustand und aus Zug- und Druckzonen der verschiedenen Kriechbiegeproben herauspräpariert. Mit einer Sägemaschine wurden die zu untersuchenden Stücke mit Diamantscheiben abgesägt. Folien von 3 mm Durchmesser wurden mit Hilfe eines Ultraschallbohrers ausgebohrt. Danach wurden die Scheiben bis auf eine Dicke von ca. 90 ~ 100 µm geschliffen und im "Dimple-Grinder-Gerät" auf eine Dicke etwa 20 µm gedünnt. Anschließend wurden die Scheibchen in einer Ionenstrahl-Ätzanlage weiter gedünnt, bis ein sehr kleines Loch in der Probe zu sehen war.

Um das Gefüge der Oxidschichten im TEM untersuchen zu können, wurden Querschnitt-TEM-Folien nach einer besonderen Methode [176] hergestellt. Zwei oxidierte Proben wurde mit Hilfe von Klebstoff zusammengeklebt. Danach ist die Klebschicht in der Mitte der TEM-Folien und wird mit der oben beschriebenen Methode weiter bearbeitet. Bei zwei Arbeitsschritten muß besonderes vorsichtig vorgegangen werden: 1.) Beim Sägen müssen die Proben genau senkrecht zur Sägescheibe stehen, um zwei geklebte Teilchen gleichzeitig absägen zu können. 2.) Beim mechanischen Schleifen muß die Klebschicht parallel zur Schleifrichtung sein.

Die *Phasenzusammensetzungen* der Proben im Anlieferungszustand und nach der Oxidation bzw. nach dem Kriechen wurden mit dem Diffraktometer (DACO: MP-Diffraktometer der Fa. Siemens) bestimmt. Diese Untersuchung wurde an der Oberfläche der Proben und bei verschiedenen Abständen von der Oberfläche durchgeführt. Die oxidierten Proben wurden mit Schleifpapier (15 µm) jeweils ca. 10 µm abgeschliffen und anschließend die Diffraktometeruntersuchung durchgeführt. Der relative m-ZrO<sub>2</sub>-Gehalt im ZrO<sub>2</sub> wurde nach dem in [177] beschriebenen Verfahren bestimmt.

### 3.2.4 Dichte und Eigenspannungen

Die Dichte wurde nach der Auftriebsmethode ermittelt. Um die Dichte nach dem Kriechen zu messen, wurden nur der Bereich der Proben verwendet, der während des Kriechversuchs unter konstantem Biegemoment stand.

Die Eigenspannungen wurden durch röntgenographische Messung bestimmt. Dafür stand ein rechnergesteuertes  $\psi$ -Diffraktometer zur Verfügung [178], das Cu-K $\alpha$ -Strahlung verwendet. Die Messungen wurden im Winkelbereich  $2\theta = 40^\circ$ - $167^\circ$  durchgeführt.

## 4. Ergebnisse

### 4.1 Charakterisierung der untersuchten Materialien

#### 4.1.1 Gefüge

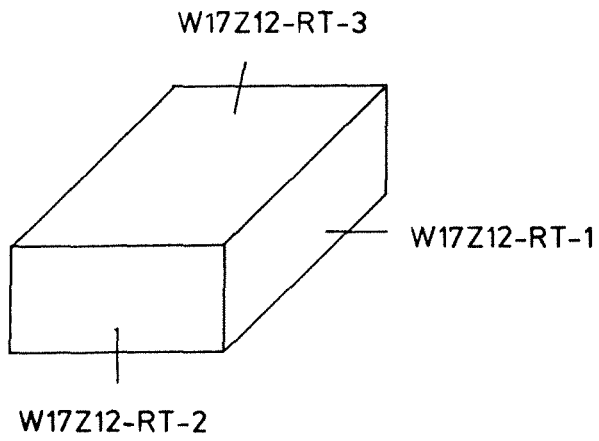
##### (1) Lichtmikroskopie

Die SiC-whiskerverstärkten  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  Werkstoffe haben eine hellgrün-graue Farbe. Im Lichtmikroskop kann man deutlich sehen, daß die SiC-Whisker nicht gleichmäßig verteilt sind und die meisten senkrecht zur Heißpreßrichtung orientiert sind (Abb. 4.1).

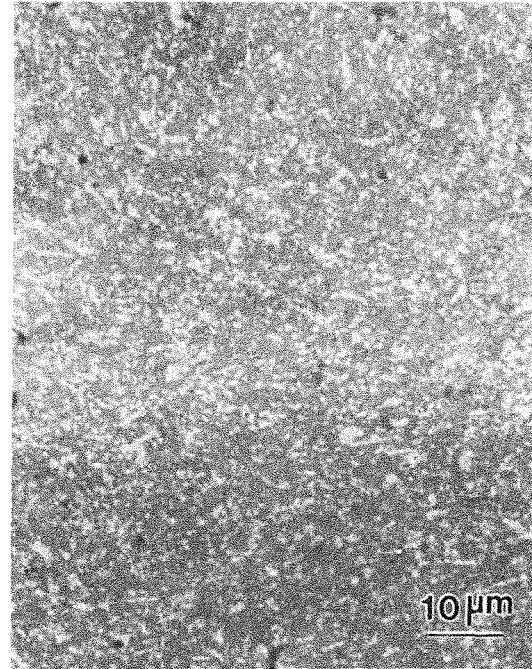
##### (2) REM

Die REM-Aufnahme von  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  ohne Whisker (W0Z8) nach thermischer Ätzung zeigt helle kleine  $\text{ZrO}_2$ -Körner in einer hellgrauen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix (Abb. 4.2a). Die meisten  $\text{ZrO}_2$ -Teilchen liegen an Tripelpunkten der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körner und einige in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körnern. Die Korngröße des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist unregelmäßig und beträgt etwa 0.4 bis 4  $\mu\text{m}$ . Die durchschnittliche Korngröße ist  $\sim 1 \mu\text{m}$ . Die Korngröße der  $\text{ZrO}_2$ -Phase beträgt 0.2 bis 1  $\mu\text{m}$ , der Durchschnitt liegt bei  $\sim 0.3 \mu\text{m}$ . Die Proben sind relativ dicht. Restporen treten hauptsächlich in Tripelpunkten oder in den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körnern auf. Porengrößen sind ca. 0.05 bis 0.2  $\mu\text{m}$ .

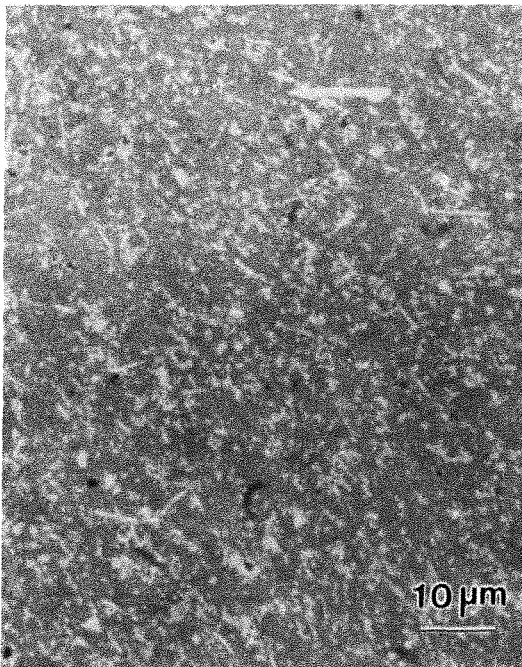
Die Mikrostruktur von SiC-whiskerverstärktem  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  besteht aus sehr feinen SiC-Whiskern in einer entsprechenden Matrix  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ . Die SiC-Whisker liegen an den Korngrenzen oder in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körnern. Die Restporen finden sich meistens zwischen dem SiC-Whiskernetz und der Matrix (Abb. 4.2b-d). Das Gefüge der drei SiC-whiskerverstärkten Werkstoffe (W31Z8, W17Z8, W17Z12) im Anlieferungszustand zeigt, daß es außer bei dem Whisker- und  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt keine großen Unterschiede gibt (wegen der bei hohem SiC-Whiskergehalt aufgetretenen Herstellungsschwierigkeiten treten in W31Z8 mehr kleine Poren auf). Im Vergleich mit W0Z8 ohne Whisker kann man erkennen, daß die Einlagerung der Whisker eine bessere Korngrößenverteilung der Matrix bewirkt. Die Körngröße von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beträgt ungefähr 0.5  $\sim$  2.5  $\mu\text{m}$ , von  $\text{ZrO}_2$ , 0.1  $\sim$  1  $\mu\text{m}$ . Der Durchschnitt der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Korngröße ist  $\sim 0.7 \mu\text{m}$ , womit er niedriger ist als ohne Whisker. Die Durchmesser der SiC-Whisker sind ca. 0.1 bis 0.8  $\mu\text{m}$  und die Länge von 1 bis ca. 15  $\mu\text{m}$ . Der Streckungsgrad  $l/d$  beträgt von 1 bis ca. 25 und der durchschnittliche Wert liegt bei  $\sim 8$ .



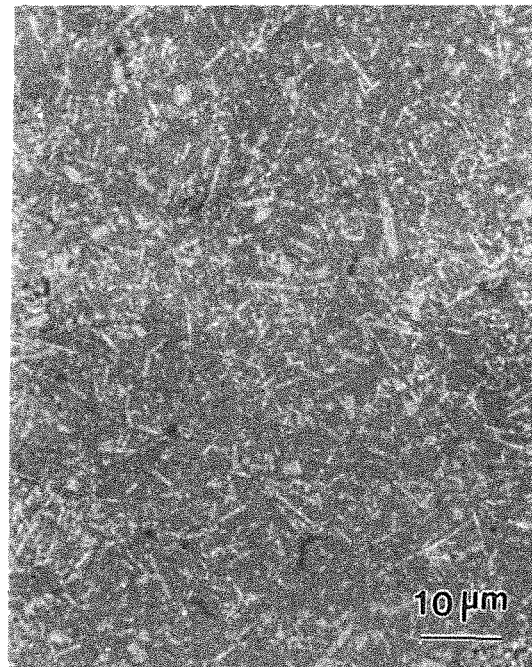
(a) Schema der Richtung der Proben



(b) W17Z12-RT-1

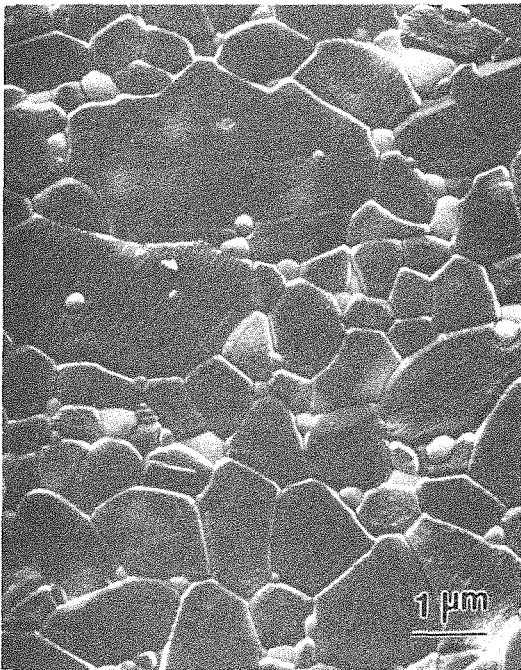


(c) W17Z12-RT-2



(d) W17Z12-RT-3 (senkrecht zur Heißpreßrichtung)

Abb. 4.1 : Gefüge des Werkstoffs W17Z12 in verschiedenen Richtungen (Lichtmikroskop)



(a) W0Z8, thermisch geätzt

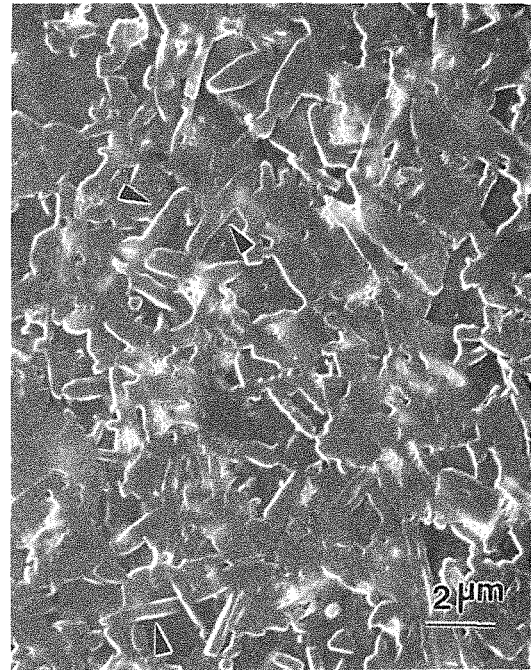
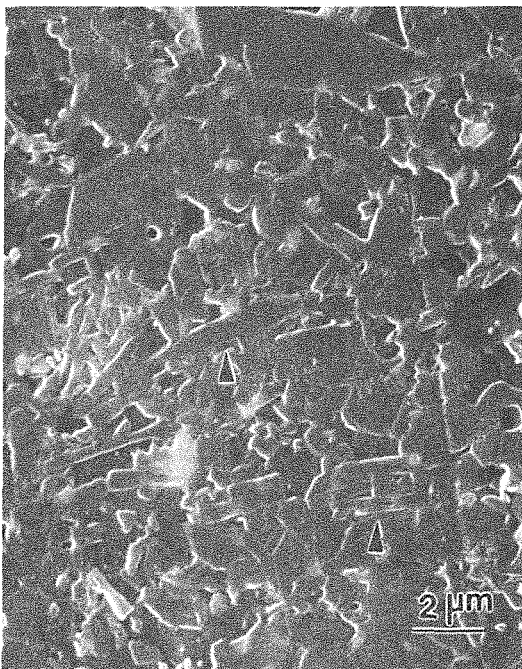
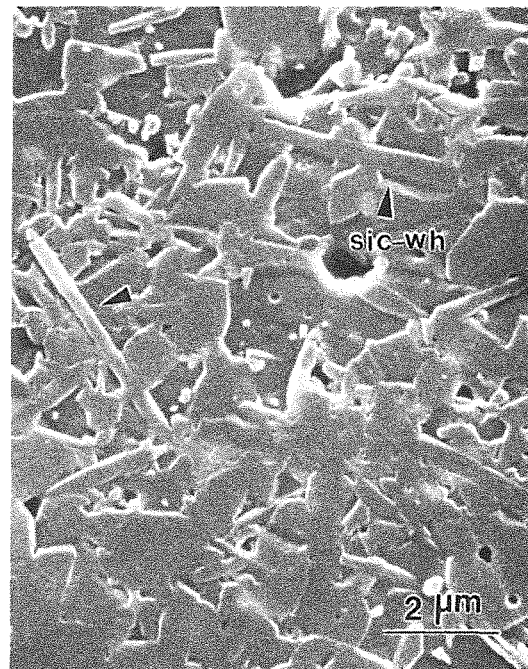
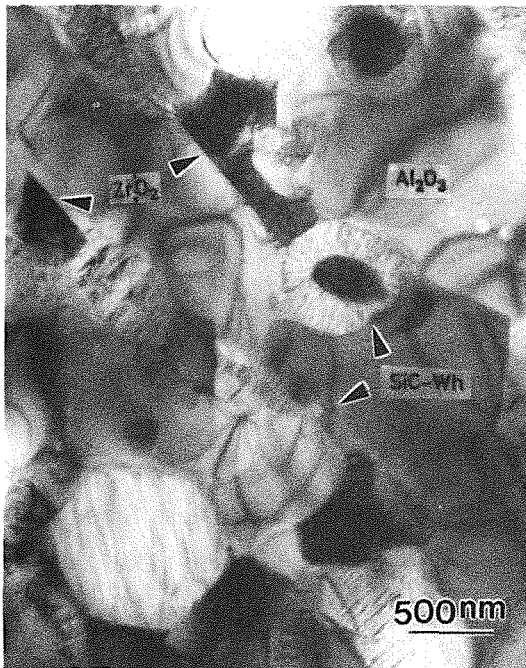
(b) W31Z8, mit  $H_3PO_4$  geätzt(c) W17Z8, mit  $H_3PO_4$  geätzt(d) W17Z12, mit  $H_3PO_4$  geätzt

Abb. 4.2 : Gefügeübersicht im Anlieferungszustand der untersuchten Materialien, REM (senkrecht zur Heißpreßrichtung)

### (3) TEM

Abb. 4.3 zeigt einen Überblick über die Gefügeausbildung der SiC-whiskerverstärkten  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  in TEM-Aufnahmen. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körner sind meistens vieleckig und wenige Versetzung treten auf. Schwarze kleine runde  $\text{ZrO}_2$ -Teilchen liegen in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix vor, andere treten meistens in der Nähe der SiC-Whisker auf, so daß auftretende Scherspannungen in der Grenzfläche relaxieren können. Aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten treten Spannungen an den Grenzen von SiC-Whisker,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  auf, so daß in solchen Bereichen oft Versetzungen auftreten (Abb. 4.3d).

Alle Whisker weisen senkrecht zur Wachstumsachse Stapelfehler auf, die unregelmäßige Abstände haben (Abb. 4.4a). Der Pfeil zeigt zwei verschiedene Dicken. Diese Stapelfehler sind als feine dunkle Linie bestimmter Gitterebenen zu erkennen. Die meisten untersuchten Whisker zeigen nicht nur Teilversetzungen, sondern auch Leerstellenansammlungen (Abb. 4.4). Diese Leerstellenansammlung okkludiert wahrscheinlich Gas aus der Atmosphäre der Herstellung der Whisker. Die Poren im Zentrum von Whiskern sind sicherlich unerwünscht, da sie die Festigkeit der Whisker reduzieren.



(a) W31Z8

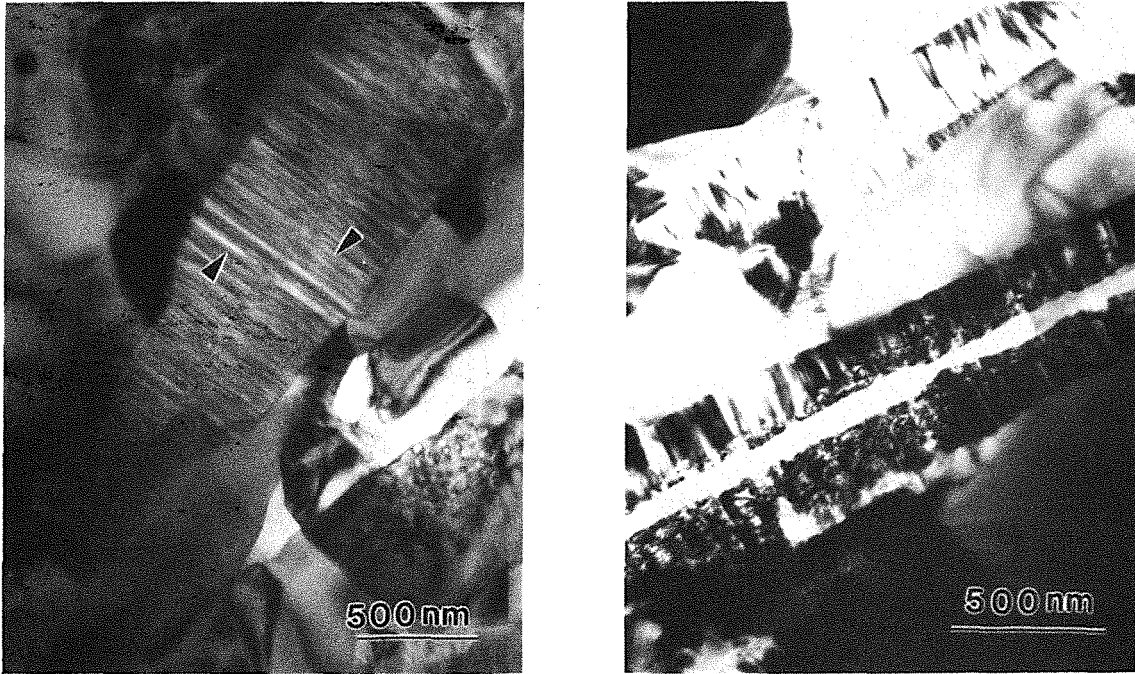


(b) W17Z8



(c) W17Z12

(d) Versetzungen in der  
Grenze SiC-Whisker/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Abb. 4.3 : TEM-Aufnahmen von SiC-whiskerverstärkter Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> Keramik



(a) Stapelfehler

(b) Loch im Zentrum

Abb. 4.4 : Fehler der Whisker im untersuchten Material

#### (4) RXD, EDX und WDX

Die Röntgendiffraktogramme beweisen, daß der Werkstoff W0Z8 aus  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $m+t\text{-ZrO}_2$  Phasen und die Werkstoffe W31Z8, W17Z8, W17Z12 aus  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $m+t\text{-ZrO}_2$  und  $\alpha+\beta\text{-SiC}$  bestehen (siehe Kapitel 4.2.4). Der  $m\text{-ZrO}_2$ -Phasengehalt steigt mit zunehmendem SiC-Whiskergehalt, bei W0Z8 (ohne Whisker) etwa 15 mol% (gegen  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt), bei W31Z8 (31 Gew.%) 40 mol% (Tabelle 3.1).

Mit der energiedispersiven Mikroanalyse (EDX) wurden die Elemente Mg, Ca, K in SiC-whiskerverstärktem  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  nachgewiesen (Abb. 4.5). Leider ist der Gehalt sehr niedrig, so daß er mit der oben genannten Methode nicht genau gemessen werden kann. Eine erste qualitative Analyse hat ergeben, daß der Ca-Gehalt in den drei Werkstoffen (W31Z8, W17Z8, W17Z12) niedriger als 3 % ist. Weiterhin wurde mit der Mikrosonde durch Vergleich mit Standards ermittelt, daß der Ca- und der Mg-Gehalt  $< 0.1$  Gew.% ist. Durch solche Verunreinigungen werden die Hochtemperatureigenschaften der Werkstoffe beeinflusst.



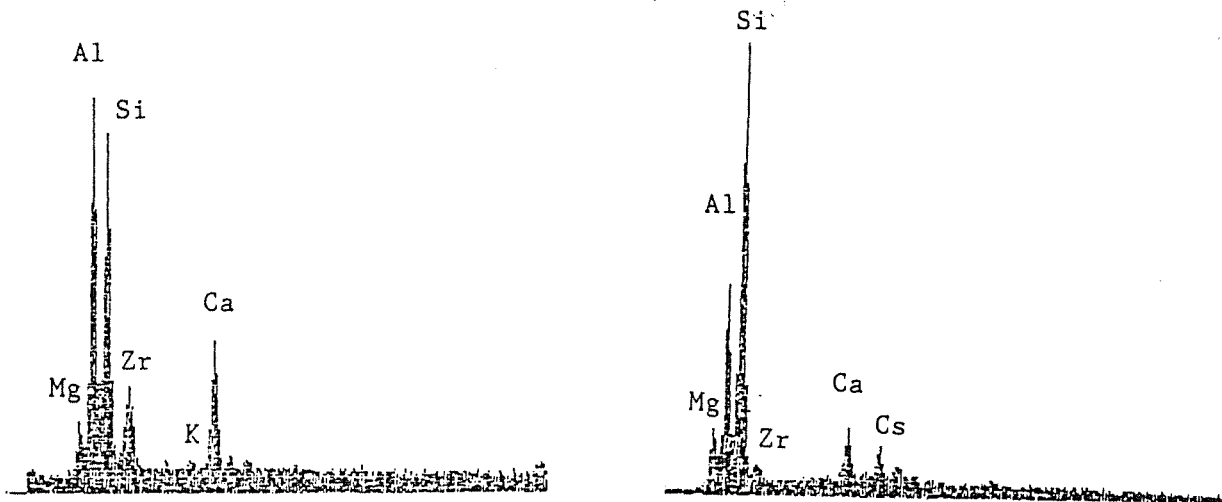


Abb. 4.5 : EDX-Analyse des untersuchten Materials W17Z12

#### 4.1.2 Mechanische und physikalische Eigenschaften

##### (1) Dichte und Eigenspannung

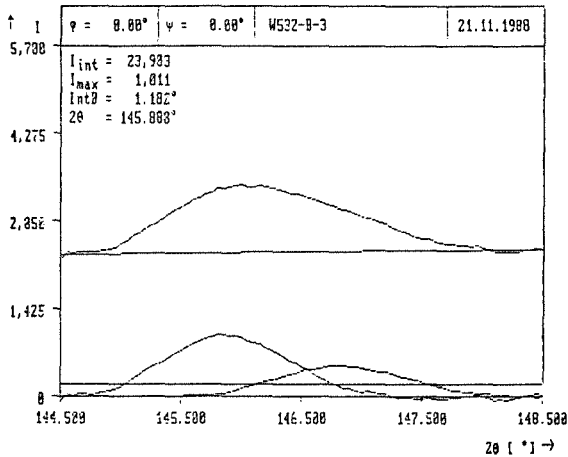
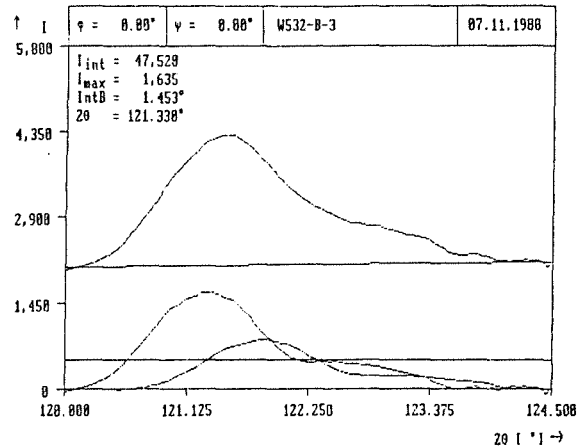
Die untersuchten Materialien haben eine hohe Dichte (99 % relative Dichte) und zeigen keine großen Dichteunterschiede (Tabelle 3.1, S.53). Im Gefüge liegen Eigenspannungen vor. Folgende Ergebnisse wurden aus den Messungen an SiC-whiskerverstärkten Proben W31Z8 (Anlieferungszustand) erzielt (es wurde mit einem E-Modul der SiC-Whisker von 500 GPa gerechnet):

Tabelle 4.1 : Eigenspannungen in SiC-whiskerverstärktem  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  im Anlieferungszustand

	Matrix	Whisker
längs	93 MPa	-1025MPa
quer	60 MPa	-985 MPa

Die entsprechenden Ausdrücke der Meßergebnisse mit Meßparametern und einem Intensitätsverlauf über  $2\theta$  zeigt Abb. 4.6. Die Meßdaten zeigen, daß in den Whiskern Druckeigenspannungen entstehen, während in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix Zugeigenspannungen bei

der Abkühlung nach dem Heißpressen auftreten, da der thermische Ausdehnungskoeffizient von SiC-Whiskern ca. halb so groß wie der von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist. Durch Eigenspannungen bedingt treten Versetzungen in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Matrix um die Whisker auf, wie oben in 4.1.1 beschrieben wurde (Abb. 4.3d).

(a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (4010)

(b) SiC-Whisker, (422)

Abb. 4.6 : Meßergebnisausdruck mit Meßparameter und Intensitätsverlauf über  $2\theta$

## (2) Mechanische Eigenschaften

Die ermittelten anderen Eigenschaften sind in Tabelle 4.2 zusammengefaßt. Die mittlere Biegefestigkeit des Materials ohne Whisker (W0Z8) beträgt 521 MPa, des Materials mit 17 Gew.% Whisker (W17Z8) 643 MPa und des Materials mit 31 Gew.% Whisker (W31Z8) 708 MPa. Die Werkstoffe W17Z8 und W17Z12 haben gleiche Whiskergehalte, aber W17Z12 hat mehr  $\text{ZrO}_2$  (12 Gew.%) und seine Biegefestigkeit ist am höchsten (766 MPa). Es wurde nachgewiesen, daß die Biegefestigkeit mit zunehmenden SiC-Whiskergehalten und  $\text{ZrO}_2$ -Gehalten ansteigt.

Im Vergleich mit  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  ist die Reißfähigkeit der SiC-whiskerverstärkten Verbundkeramik bei Raum- und Hochtemperatur (1000°C) auch erhöht. Die Reißfähigkeit ist durch den SiC-Whisker-Einsatz um 12 % bis 28 % bei Raumtemperatur angestiegen. Bei 1000°C beträgt die Steigerung ca. 50 %. Während der Mechanismus der Phasenumwandlung keine Rolle spielt, zeigt die Faserverstärkung ihre Wirkung.

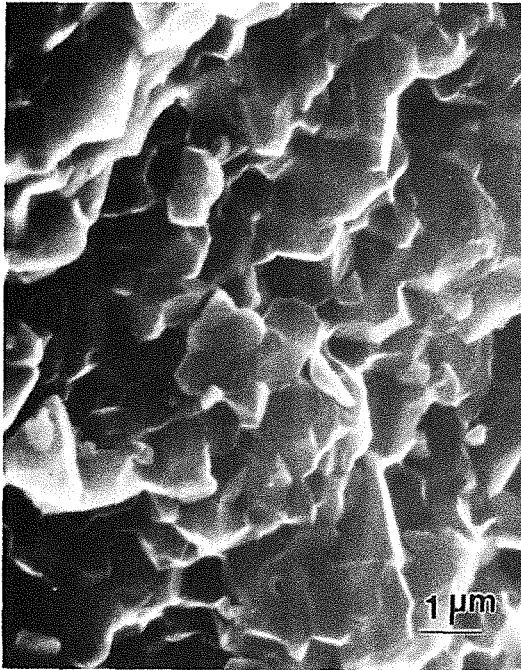
Tabelle 4.2 : Die Eigenschaften der untersuchten Werkstoffe

Material	HV	$\sigma_b^*$ [MPa]	E [GPa]	$K_{IC}$ (bei RT) [MPam <sup>1/2</sup> ] Chevron- kerbe	Vickers- eindruck	$K_{IC}$ (bei 1000°C) Chevronkerbe [MPam <sup>1/2</sup> ]
W0Z8	1682	521	394	4.7	4.8	1.8
W31Z8	2050	708	414	5.3	5.7	2.7
W17Z8	1865	643	395	6.0	5.5	2.8
W17Z12	2426	766	381	5.3	5.8	/

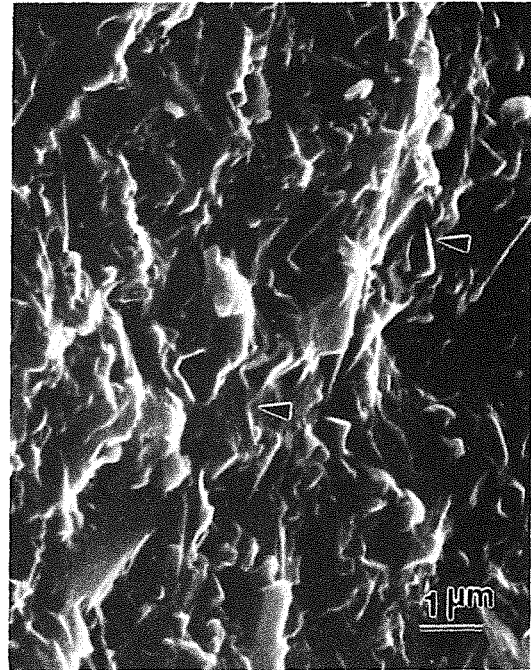
\* von 5 Proben

#### 4.1.3 Bruchverhalten im untersuchten SiC-whiskerverstärkten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>

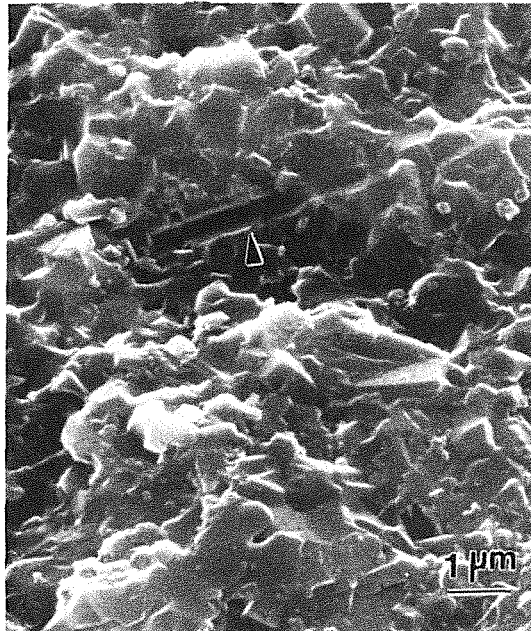
Die Bruchflächenaufnahme von W0Z8 (Whiskerfrei) zeigt einen interkristallinen Bruch (Abb. 4.7a). Durch den Whiskereinsatz verändert sich die Bruchflächenmorphologie (Abb. 4.7b-c). Die Bruchflächen von whiskerverstärkten Keramiken sind rauher als die der Matrix und die Rauigkeit steigt mit zunehmendem SiC-Whiskergehalt. Es handelt sich wahrscheinlich um einen Bruch mit Reißablenkung, und die Bruchflächenmorphologie verändert sich von interkristallin zu transkristallin, weil Zugeigenspannungen die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Matrix schwächen. Außerdem kann man auch deutlich erkennen, daß die Bruchfläche häufig an der Grenzfläche zwischen Whisker und Matrix verläuft (debond). In Abb. 4.7 wurden solche Stellen mit Pfeilen gezeigt. Es gibt nur wenige Nachweise über Whisker pull out und die Pull-out-Länge ist auch sehr kurz.



(a) whiskerfrei



(b) mit 31 Massen-% SiC-Whisker

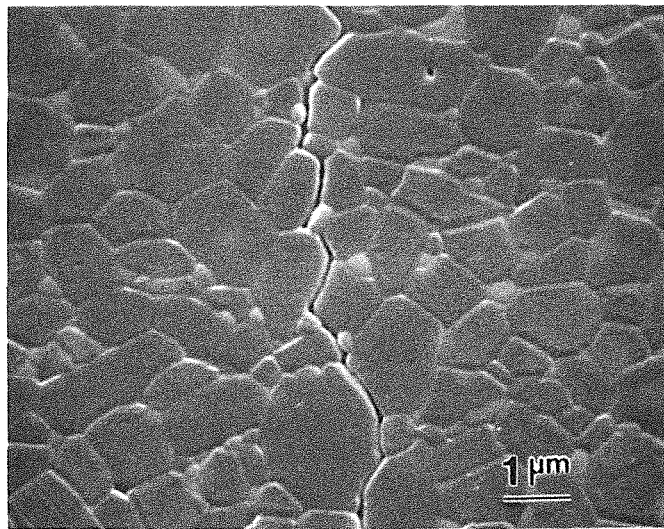


(c) mit 17 Massen-% SiC-Whisker

Abb. 4.7 : REM-Aufnahmen der Bruchfläche von  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  mit und ohne SiC-whiskerverstärkung

Die Rißverläufe der durch Vickers-Härteeindrücke ausgelösten Risse wurden im REM untersucht. Die Risse laufen im Werkstoff W0Z8 ohne Whisker an den Korngrenzen entlang (Abb. 4.8a). Im Vergleich zum Werkstoff W0Z8 laufen die Risse in whisker-

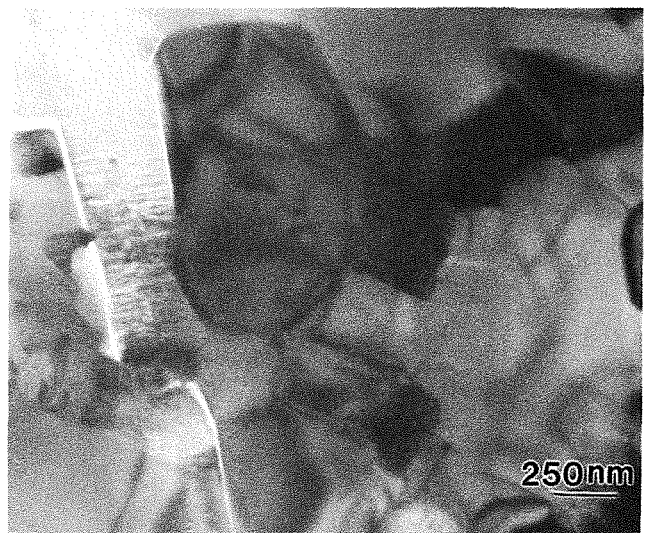
verstärktem  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  den Whisker entlang oder umlaufen diese. Man kann deutlich erkennen, daß die langen Whisker mit großem Querschnitt Risse ablenken können. Manchmal jedoch laufen die Risse durch Whisker hindurch, besonders wenn der Whisker in der Mitte kleine Löcher hat. Mit Hilfe der TEM an einer Folie mit Mikrohärteteindrücken kann beobachtet werden, daß die Risse den Whiskern entlang oder um diese herum laufen. Es wurde anhand der oben beschriebenen Untersuchungen klar, daß der Mechanismus der Verstärkung und die Zähigkeitssteigerung in unserem untersuchten SiC-whiskerverstärkten  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  eine kombinierte Wirkung hat, wovon die Rißüberbrückung die hauptsächliche Rolle spielt. Über dieses Problem wird im Abschnitt 5.1 weiter berichtet.



(a) REM, W0Z8



(b) REM, W12Z8



(c) TEM, W12Z8

Abb. 4.8 : Rißverlauf in  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  mit und ohne SiC-Whiskerverstärkung

## 4.2 Das Oxidationsverhalten

### 4.2.1 Massenzunahme und Dicke der Oxidschicht

Der Oxidationsversuch von Probe W17Z12-OX-1 ( $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  bis  $1450^{\circ}\text{C}$ ) wird in Abb. 4.9 gezeigt. Eine meßbare Massenzunahme erfolgt ab ca.  $950^{\circ}\text{C}$ , ab  $1300^{\circ}\text{C}$  erfolgt eine starke Massenzunahme. Dies zeigt, daß die SiC-whiskerverstärkte  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Keramik einen guten Oxidationswiderstand nur bei relativ niedrigen Temperaturen (unter ca.  $1100^{\circ}\text{C}$ ) hat.

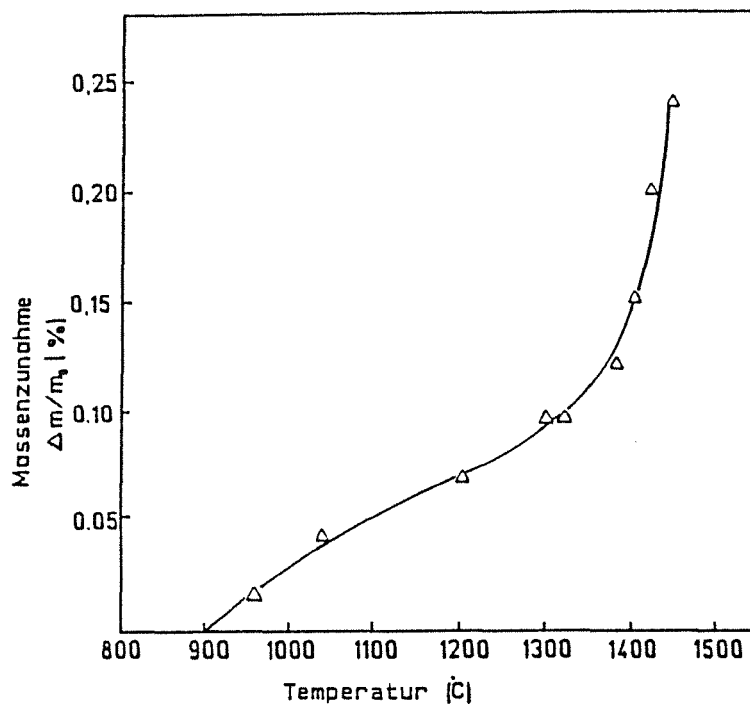


Abb. 4.9 : Massenzunahme der Probe W17Z12-OX-1.

Die Dicke der Oxidschicht und die Massenzunahme nach den Oxidationsversuchen wurden in Tabelle 4.3 dargestellt. Mit zunehmender Temperatur steigen beide Werte an, besonders ab  $1300^{\circ}\text{C}$ . Während die Massenzunahme und die Dicke der Oxidschicht bei  $1150^{\circ}\text{C}$  in W31Z8 (ohne Additive) kaum meßbar sind, betragen  $\Delta m/m_0$  und die Schichtdicke bei  $1400^{\circ}\text{C}$  0.49 und  $38 \mu\text{m}$ . An den Daten kann man deutlich sehen, daß W31Z8 einen relativ guten und W17Z12 (1 Gew.% Additive) einen relativ schlechten Oxidationswiderstand hat. Bei der gleichen Temperatur, z.B. bei  $1350^{\circ}\text{C}$  nach 70 h betragen die Massenzunahme  $\Delta m/s_0$  und die Dicke der Oxidschicht in W31Z8 0.8 und  $22 \mu\text{m}$ , in W17Z8 (0.3 Gew.% Additive), 1.07 und  $50 \mu\text{m}$ , und in W17Z12, 1.52 und  $60 \mu\text{m}$ . Das Material mit höherem Additivgehalt hat einen niedrigen Oxidationswiderstand. Im Vergleich zu den Daten von

monolithischem SiC [151] haben SiC-whiskerverstärkte Verbundwerkstoffe einen niedrigeren Oxidationswiderstand.

Tabelle 4.3 : Ergebnisse der Oxidationsuntersuchungen

Material	Probe- nummer	Temp. (°C)	Zeit (h)	Massenzunahme		Kp (mg <sup>2</sup> /cm <sup>4</sup> h)	Schicht- dicke (µm)
				$\Delta m/m_o$ (%)	$\Delta m/s_o$ (mg/cm <sup>2</sup> )		
W31Z8	OX-1	1400	70	0.49	1.37	$2.91 \times 10^{-2}$	38
	OX-5	1350	70	0.26	0.80	$9.04 \times 10^{-3}$	22
	OX-2	1300	70	0.21	0.57	$5.80 \times 10^{-3}$	16
	OX-6	1250	70	0.10	0.30	$1.52 \times 10^{-3}$	5
	OX-3	1200	70	0.06	0.16	$4.27 \times 10^{-4}$	3
	OX-4	1150	70	/	/	/	1
W17Z8	OX-1	1400	70	0.56	1.65	$3.34 \times 10^{-2}$	58
	OX-5	1350	70	0.35	1.07	$1.64 \times 10^{-2}$	50
	OX-2	1300	70	0.21	0.61	$5.84 \times 10^{-3}$	28
	OX-6	1250	70	0.12	0.40	$2.31 \times 10^{-3}$	14
	OX-3	1200	70	0.08	0.25	$9.27 \times 10^{-4}$	4
	OX-4	1150	70	0.03	0.10	$1.99 \times 10^{-4}$	2
W17Z12	OX-2	1450	70	1.65	5.42		
			100	1.95	6.45	$4.09 \times 10^{-1}$	160
	OX-5	1400	100	0.76	2.61	$9.29 \times 10^{-2}$	130
	OX-8	1350	70	0.50	1.52	$3.42 \times 10^{-2}$	60
	OX-3	1300	45	0.32	1.09	$3.41 \times 10^{-2}$	40
	OX-9	1250	70	0.26	0.86	$1.04 \times 10^{-2}$	32
			100	0.20	0.77	$5.08 \times 10^{-3}$	16
	OX-6	1100	100	0.07	0.23	$1.68 \times 10^{-3}$	/
OX-7	1400	160	/	/	/	200	

#### 4.2.2 Kinetik des Oxidationsprozesses in SiC-whiskerverstärktem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$

Der isotherme Oxidationsverlauf verschiedener SiC-whiskerverstärkter  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Werkstoffe in trockener Luft und bei Temperaturen zwischen  $1100^\circ\text{C}$  und  $1450^\circ\text{C}$  ist in Abb. 4.10 wiedergegeben. Für alle Temperaturen erfolgt die Massenzunahme nach einem parabolischen Zeitgesetz :

$$\Delta m^2 = \text{const} \cdot D \cdot t = K_p \cdot t$$

Dies wird aus Abb. 4.11 ersichtlich. Aus der Steigung der Geraden läßt sich der parabolische Geschwindigkeitskoeffizient  $K_p$  ermitteln (Tabelle 4.3), der in der Arrhenius-Darstellung

$$K_p = C \exp(-Q / RT)$$

in Abb. 4.12 gezeigt wird. Es läßt sich daraus die effektive Aktivierungsenergie ermitteln. Sie beträgt für W31Z8 zwischen  $1200^\circ\text{C}$  und  $1400^\circ\text{C}$   $421 \text{ KJ/mol}$ , für W17Z8 zwischen  $1150^\circ\text{C}$  und  $1400^\circ\text{C}$   $368 \text{ KJ/mol}$  und für W17Z12 zwischen  $1200^\circ\text{C}$  und  $1450^\circ\text{C}$   $350 \text{ KJ/mol}$ . Die Q-Werte zeigen erneut, daß die Kinetik des Oxidationsprozesses SiC-whiskerverstärkter  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Werkstoffe stärker vom Additivgehalt als vom SiC-Whiskergehalt abhängt. Wie beim monolithischen SiC, erfolgt die Oxidation bei SiC-whiskerverstärkter  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Keramik auch einem passiven Oxidationsgesetz. Die Q-Werte liegen im Bereich wie sie für heißgepreßtes SiC berichtet werden [155,163].

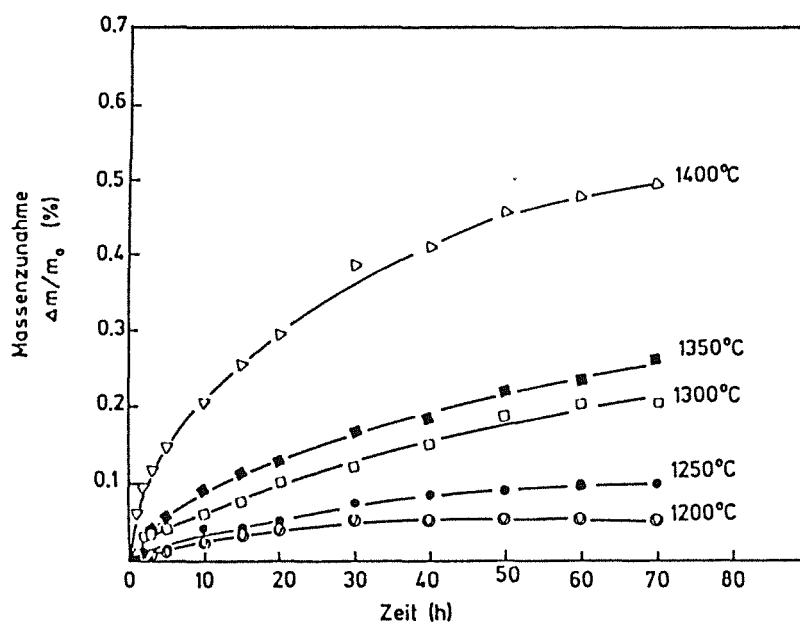


Abb. 4.10a : Oxidationsisothermen von W31Z8 in Luft



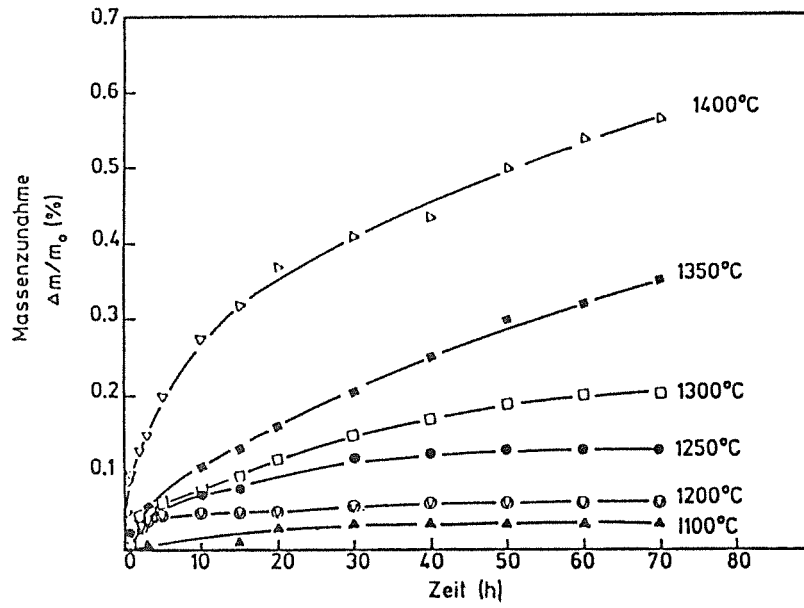


Abb. 4.10b : Oxidationsisothermen von W17Z8 in Luft

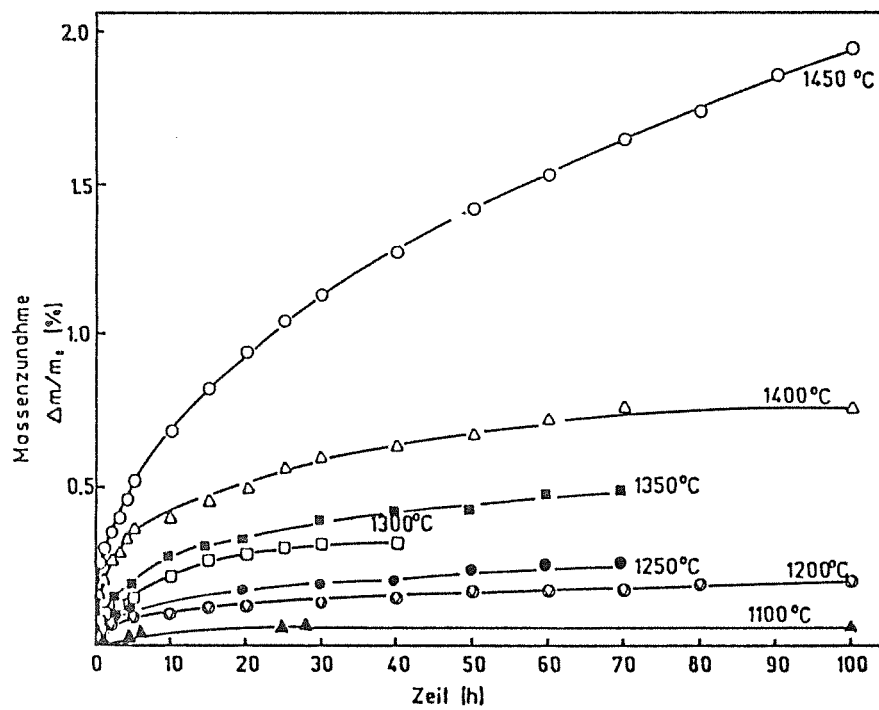


Abb. 4.10c : Oxidationsisothermen von W17Z12 in Luft

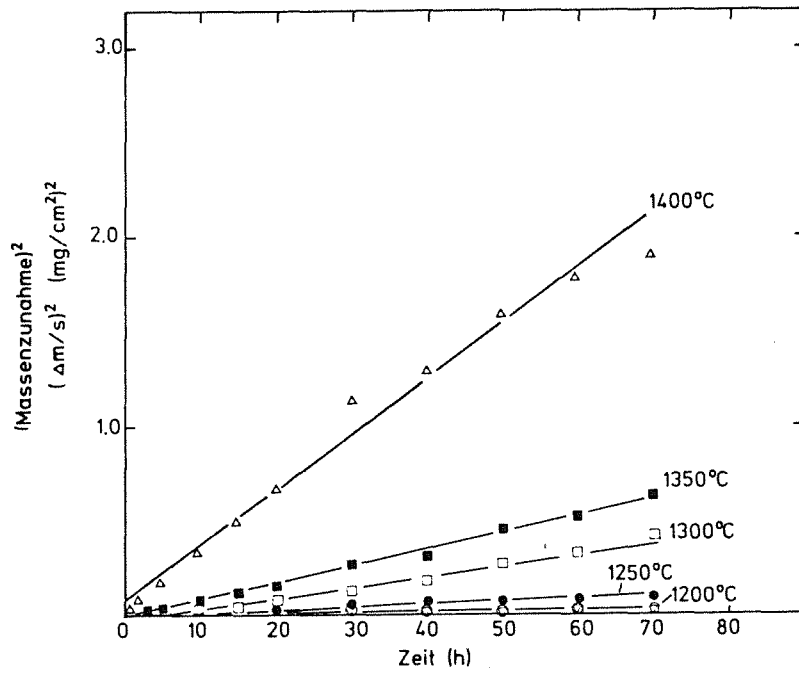


Abb. 4.11a : Massenzunahme in parabolischer Auftragung, W31Z8

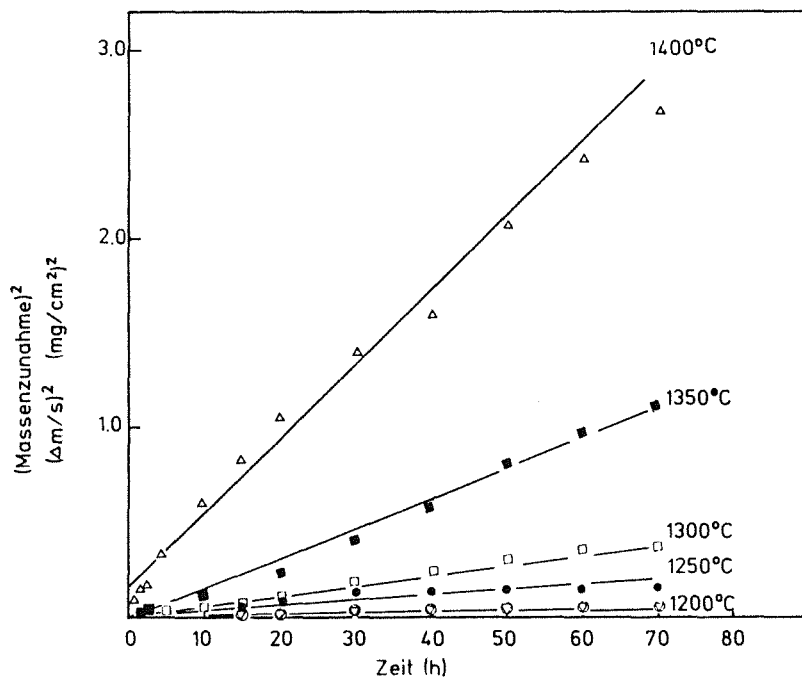


Abb. 4.11b : Massenzunahme in parabolischer Auftragung, W17Z8

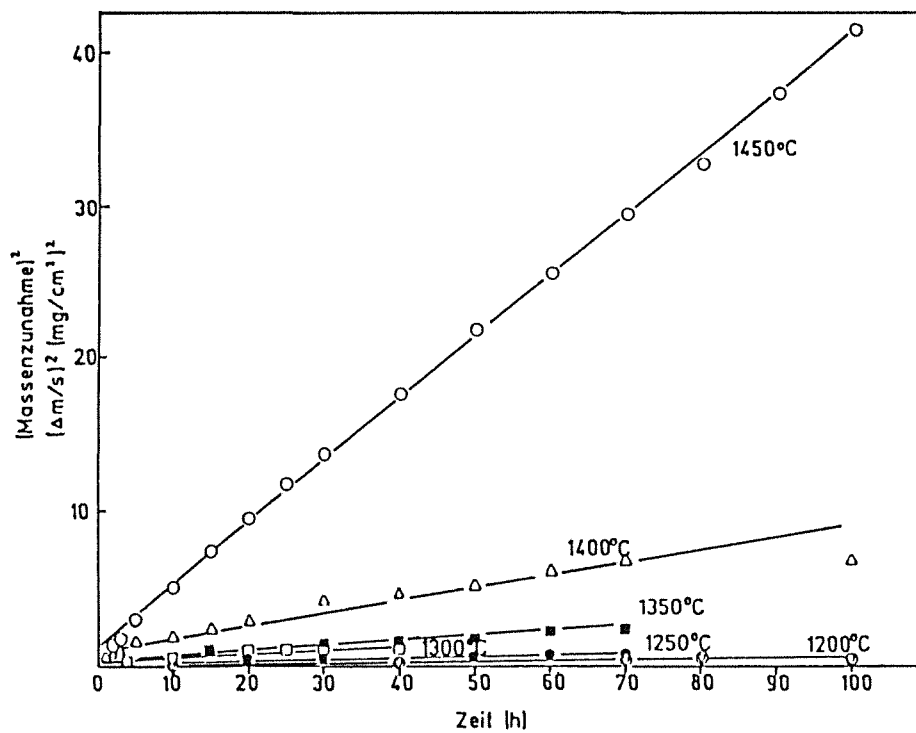


Abb. 4.11c : Massenzunahme in parabolischer Auftragung, W17Z12

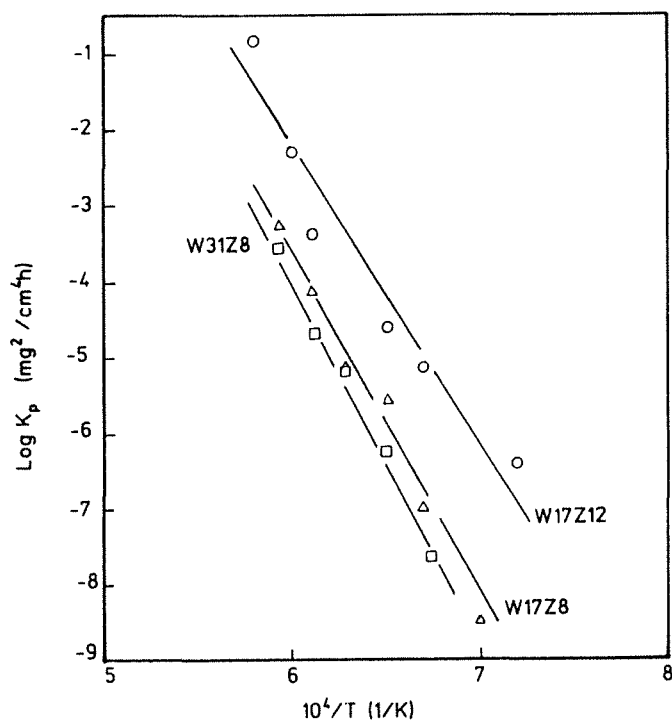


Abb. 4.12 : Temperaturabhängigkeit des parabolischen Geschwindigkeitskoeffizienten

### 4.2.3 Gefüge

#### (1) Lichtmikroskopie

Abb. 4.13 zeigt die Gefügeübersicht nach der Oxidation von der Oberfläche bis zum Zentrum. Im Randgebiet erscheinen großen Poren und weiß-helle Schichten. In der Mitte liegt das Gefüge wie im Anlieferungszustand vor (grün-grau). Dazwischen tritt ein dunkler grauer Übergangsbereich auf (Pfeil).

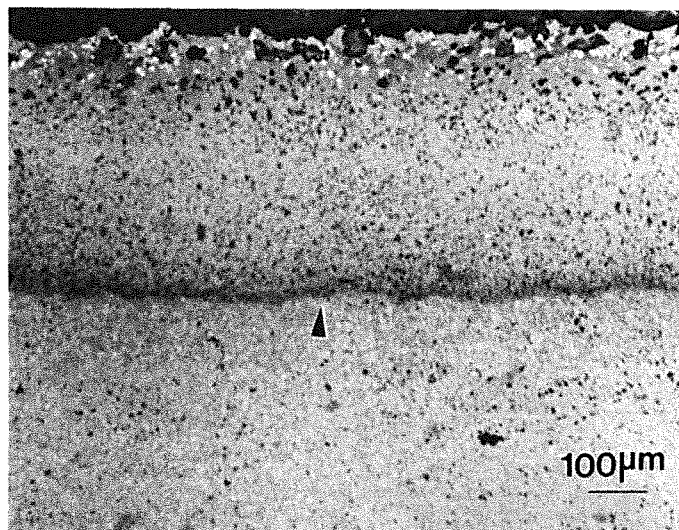


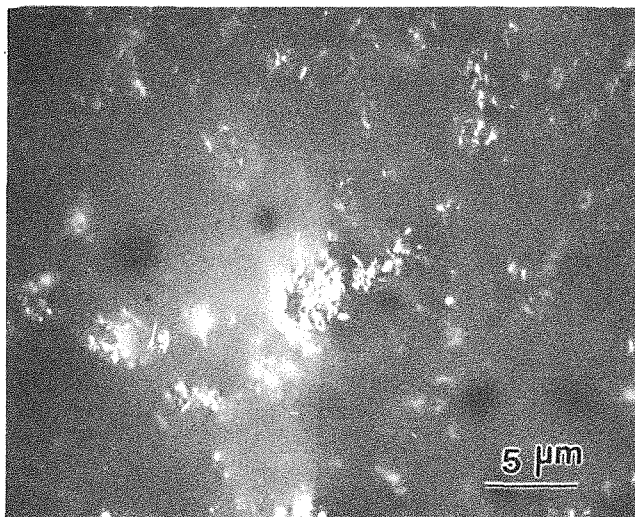
Abb. 4.13 : Gefügeübersicht nach der Oxidation, W17Z12, Lichtmikroskop

#### (2) REM

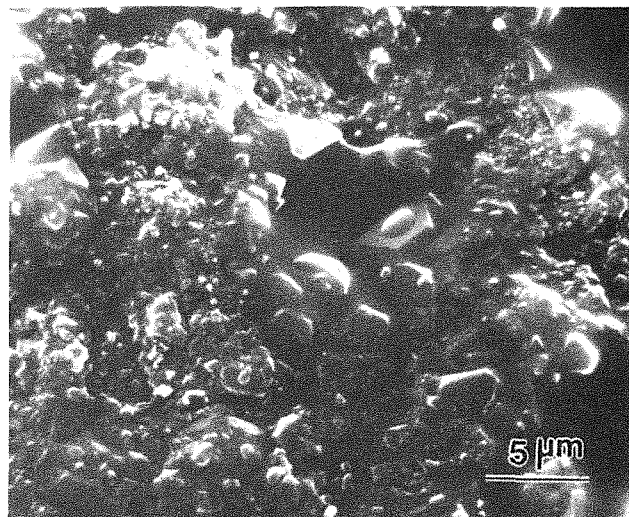
##### (a) Oberfläche nach Langzeitoxidation

Die Gefügeveränderungen an der Oberfläche der Werkstoffe W31Z8 W17Z8 und W17Z12 nach der Oxidation sind ähnlich. Die SiC-Whisker, die frei an der Oberfläche vorliegen, wurden schon bei relativ niedriger Temperatur oxidiert. An der Oberfläche treten im Bereich der oxidierten SiC-Whisker viele verschiedene Poren auf. Je höher die Temperatur wird, desto stärker wird diese Erscheinung (Abb. 4.14). Einige oxidierte SiC-Whisker haben Blasen (Abb. 4.15). Wahrscheinliche Ursachen sind: a) das Gas, das vorher im Zentrum des Whiskers vorliegt, dehnt sich bei hoher Temperatur aus; b) Glasphase und CO<sub>2</sub> (oder CO) entstehen durch die Oxidation der SiC-Whisker, wobei CO<sub>2</sub> (oder CO)

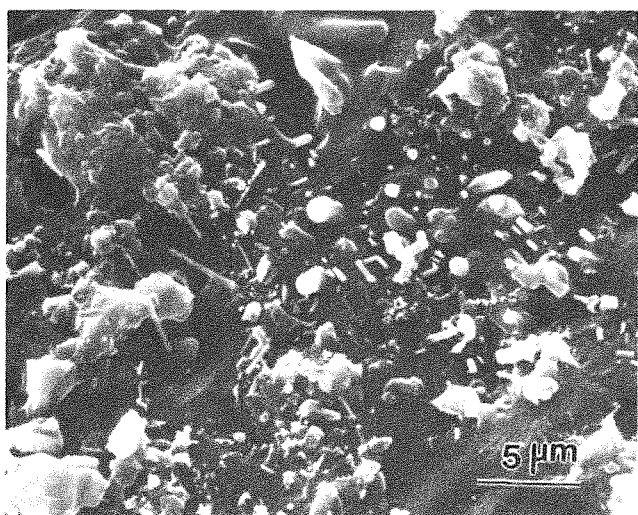
Blasen bildet. Unterhalb von 1300°C scheint die Oberfläche zu verglasen (Abb. 4.14a,b), und ab etwa 1300°C treten nadelförmige weiße Phasen (Mullit)(Abb. 4.14c-d) auf. Bei hohen Temperaturen (über 1300°C) kann man auch Oxidationsprodukte mit kugelförmigem Aussehen beobachten, die wahrscheinlich aus der Oberfläche nach außen wachsen (Abb. 4.14d).



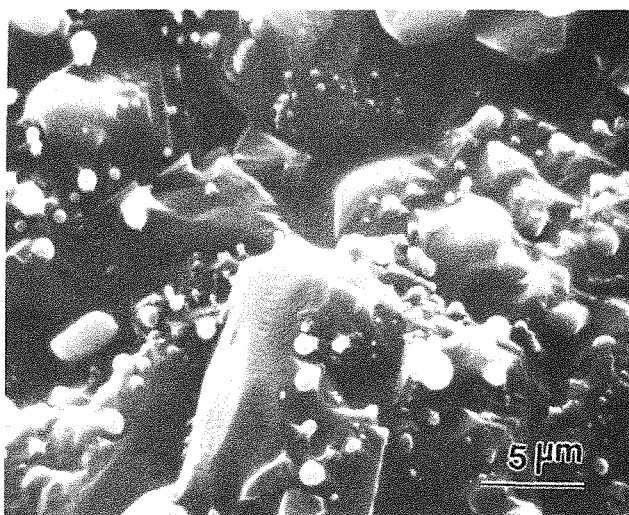
(a) 1100°C



(b) 1200°C



(c) 1300°C



(d) 1400°C

Abb. 4.14 : Morphologie der Oxidationsoberfläche bei verschiedenen Oxidationstemperaturen, W17Z12

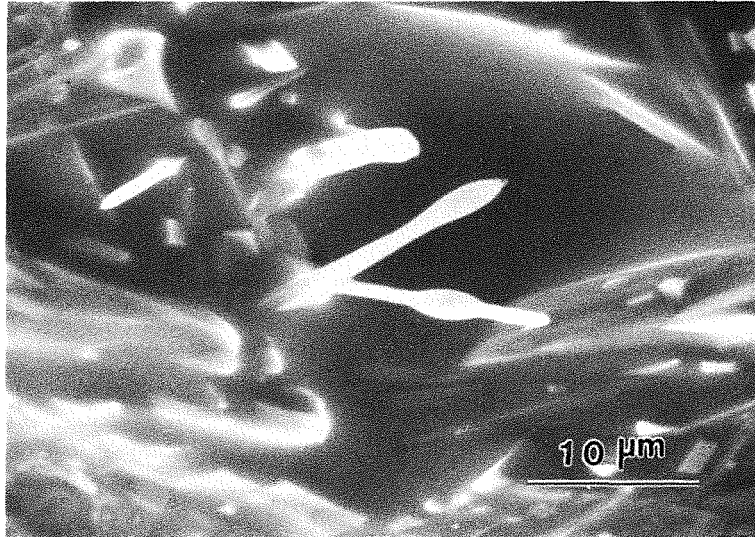


Abb. 4.15 : Blasen von SiC-Whisker nach Oxidation in der Probe W17Z12-OX-1

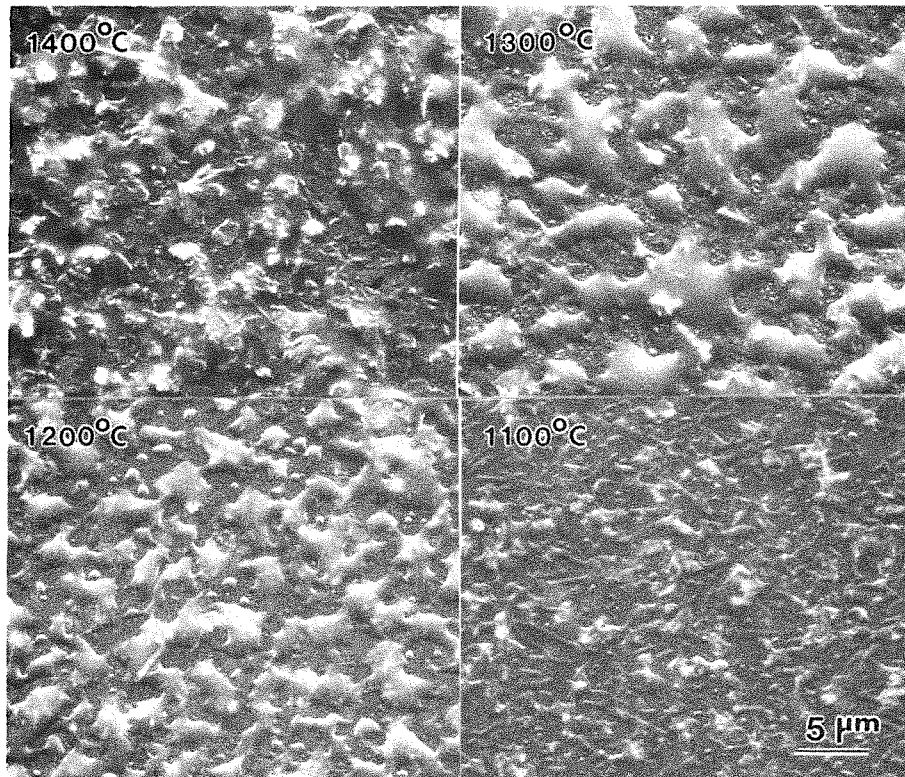
#### (b) Polierte Oberfläche nach der Kurzzeitoxidation

Die oberflächenpolierten Proben von W17Z8 und W31Z8 wurden nach der Kurzzeitoxidation (gemäß Oxidationstyp 2 bei verschiedenen Temperaturen 10 oder 30 Minuten oxidiert, siehe Kapitel 3) untersucht.

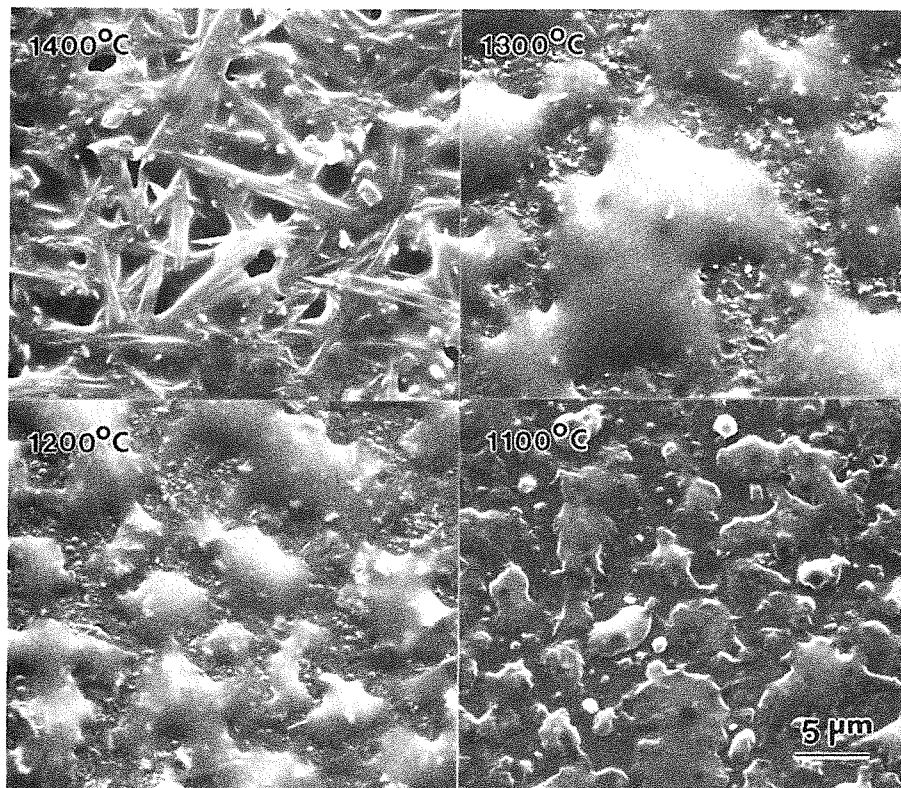
Bei Temperaturen von 1100°C bzw. 1200°C nach 10 (oder 30) Minuten zeigen beide Werkstoffe ähnliche Erscheinungen : Es treten glassphasige Hügelchen oder kleine Kugeln an der Oberfläche auf. Sie vergrößern und verbinden sich miteinander je nach Zeit und Temperatur (Abb. 4.16).

Bei 1300°C nach kurzer Oxidationszeit zeigt sich ein ähnliches Gefüge wie bei 1100°C und 1200°C. Es ist kaum Mullitphase zu sehen, obwohl die Mullitphase in der Langzeit-Oxidationsprobe (W31Z8-OX-2, 1300°C, 70h) bestimmt wurde (siehe 4.2.4). Dies beweist, daß nur am Anfang des Oxidationsprozesses bei dieser Temperatur Glasphase entsteht.

Nach der Kurzzeitoxidation bei 1400°C ist eine weisse, nadelförmige Mullit-Phase deutlich erkennbar. Die frei an der Oberfläche der Probe des Materials W31Z8 vorliegenden Whisker oxidieren und sind nach 10 Minuten mit einer Glasphase bedeckt. Hier kann nur sehr wenig Mullit gefunden werden (im REM bei hoher Vergrößerung), während die Mullitphase im gleichen Material nach 30 Minuten Oxidationszeit deutlich erkennbar ist. In dem anderen Material, W17Z8, wurde Mullitphase nach 10 Minuten Oxidationszeit schon deutlich gesehen, da es Additive enthält.

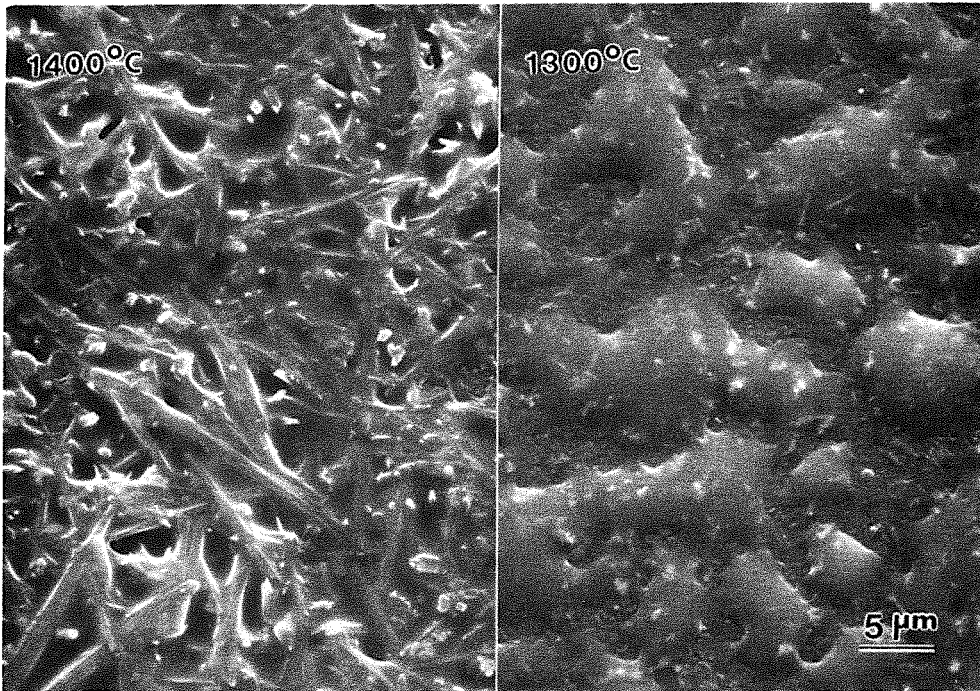


(a) W31Z8, Oxidationszeit: 10 Minuten

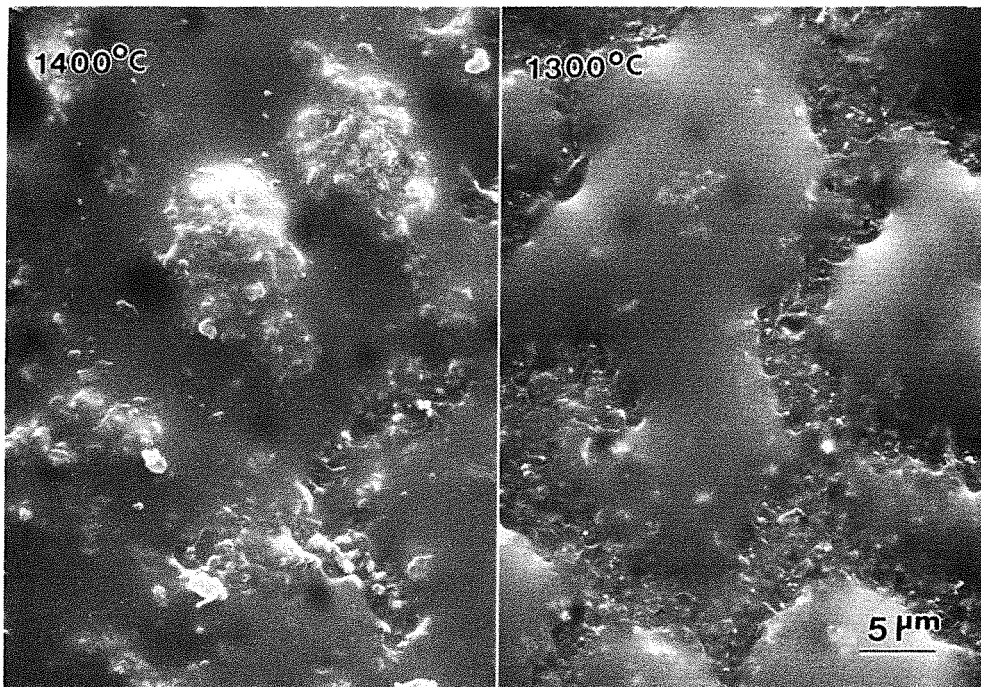


(b) W17Z8, Oxidationszeit: 10 Minuten

Abb. 4.16 : Gefüge der polierten Oberfläche von W31Z8 und W17Z8 nach kurzer Oxidationszeit (Fortsetzung folgende Seite)



(c) W31Z8, Oxidationszeit: 30 Minuten



(d) W17Z8, Oxidationszeit: 30 Minuten

Abb. 4.16 : Gefüge der polierten Oberfläche von W31Z8 und W17Z8 nach kurzer Oxidationszeit (Fortsetzung)



(c) Querschnitt nach Langzeitoxidation

Die Veränderung der Porenstruktur und die Form des  $ZrO_2$ -Teilchen nach Oxidation ist z.B. aus den REM-Aufnahmen der Abb. 4.17 ersichtlich (W17Z12-OX-2). Am Probenrand ist eine relativ dichte geschlossene Zone zu erkennen. Unterhalb folgt ein Bereich, dessen Poren länglich sind. Danach schließt sich ein Gebiet an, dessen Poren zwar nadelförmig sind, aber stark abgerundet wurden. Weiterhin sind die Poren kleiner.  $ZrO_2$ -Teilchen im Randgebiet sind groß. Weiter zur Probenmitte hin ist die Form der  $ZrO_2$ -Teilchen wie beim Ausgangsmaterial.

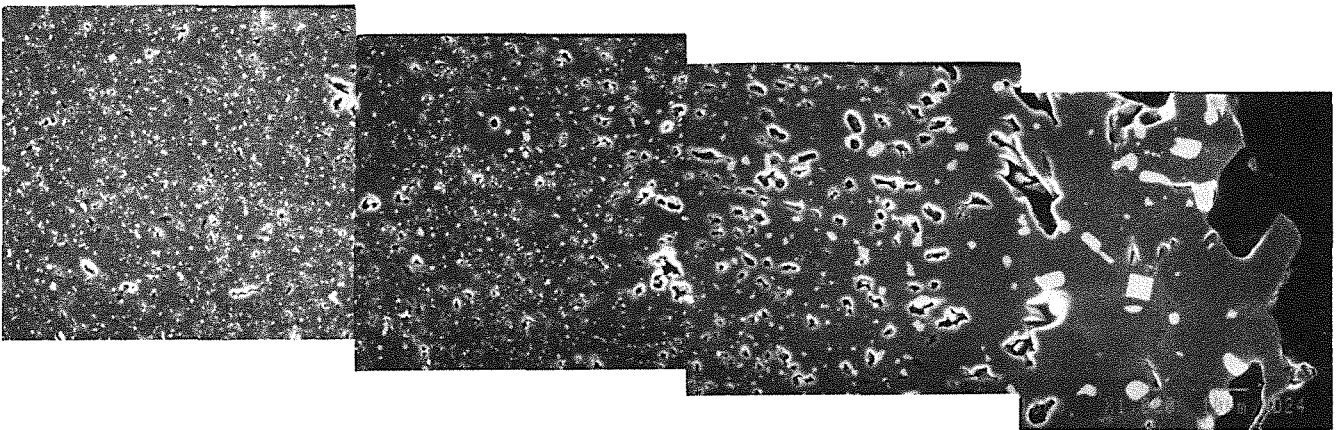
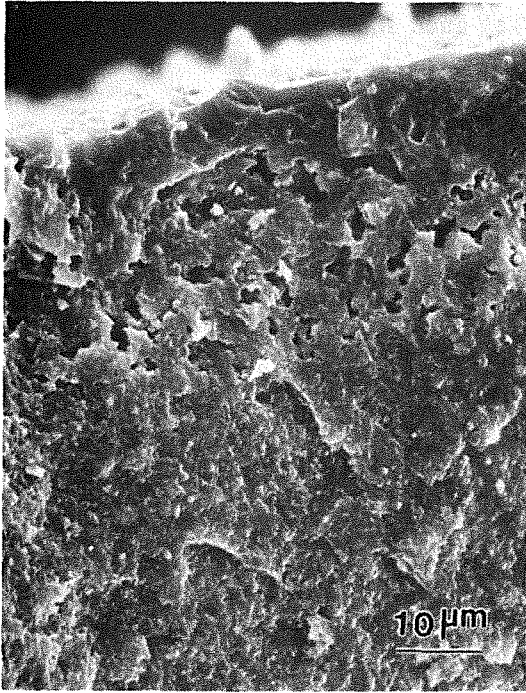
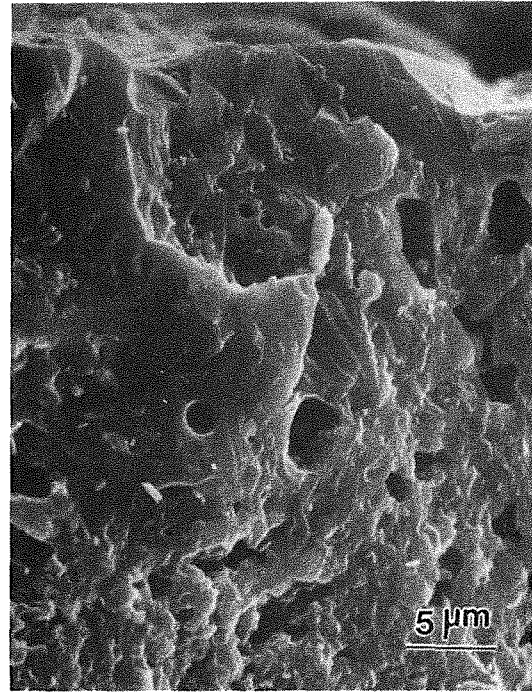


Abb. 4.17 : Querschliff der Probe W17Z12-OX-2, (Oxidationsbedingungen : 1450°C, 100h)

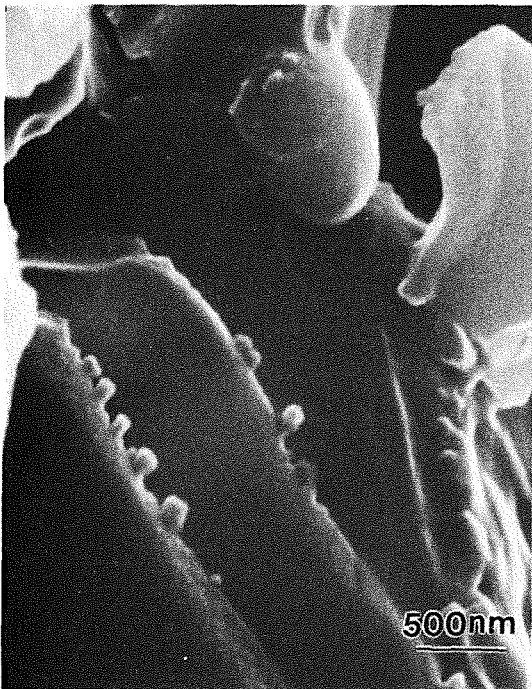
Die Bruchflächenaufnahmen der Proben zeigen nochmal den Charakter der Oxidschicht. In Abb. 4.18 sind Bruchflächenaufnahmen nach dem Oxidationsversuch dargestellt. Am Rand liegt ein transkristalliner Bruch vor (Abb. 4.18b). Es treten viele Poren auf und SiC-Whisker sind kaum sichtbar. Bei höherer Vergrößerung erkennt man kleine herausgezogene SiC-Whisker und entlang einer Linie eine Reihe von hellen kugelförmigen Teilchen (Abb. 4.18c). Es wird angenommen, daß er sich um Glasphase handelt. In der Randnähe und in der Mitte befinden sich nicht nur 'pull out'- oder 'debound'-Whisker, sondern auch gebrochene Whisker, die im Zentrum Löcher haben (Abb. 4.18d).



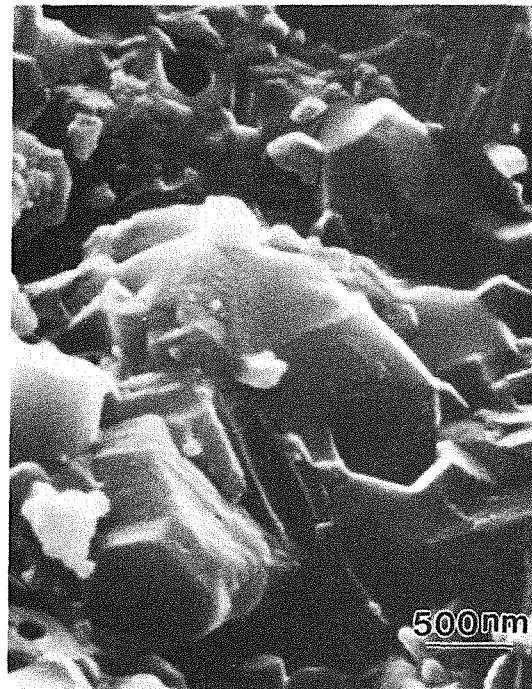
(a) viele Poren treten am Rand auf



(b) Vergrößerung von (a)



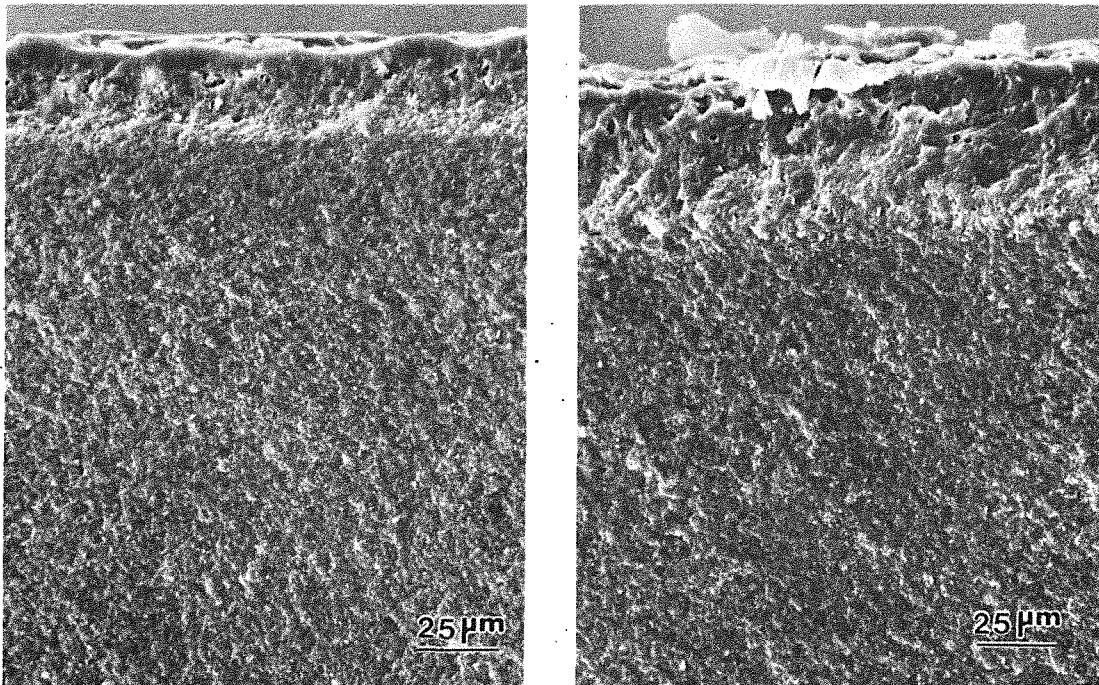
(c) Vergrößerung von (b)



(d) in Randnähe

Abb. 4.18 : Bruchfläche der Probe W17Z12-OX-3, Oxidationsbedingungen :1300°C, 45h

Aus den Bruchflächenaufnahmen ist weiterhin ersichtlich, daß der Werkstoff W31Z8 mit höherem SiC-Whiskergehalt, aber ohne Sinterhilfsmittel, relativ oxidationsunempfindlich ist und der Werkstoff W17Z12 mit 1.0 % Additiven auch stärker als W17Z8 mit 0.3% SiO<sub>2</sub> oxidiert (Abb. 4.18-19).



(a) W31Z8-OX-1

(b) W17Z8-OX-1

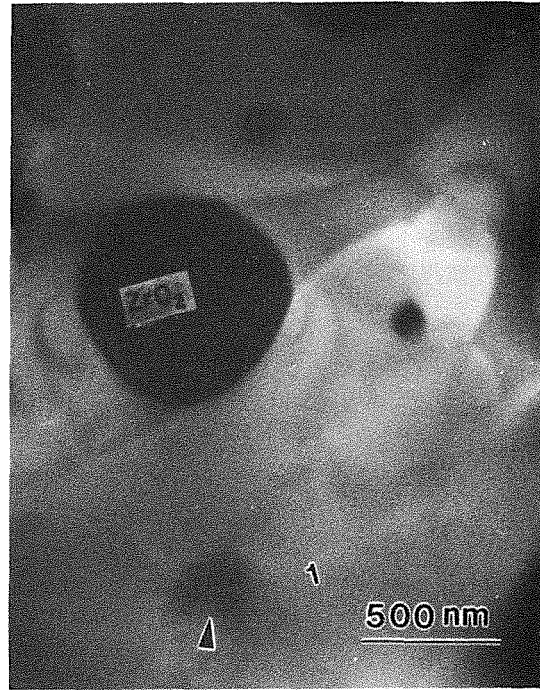
Abb. 4.19 : Bruchfläche nach dem Oxidationsversuch von W31Z8 und W17Z8,  
Oxidationsbedingungen : 1400°C, 70h

### (3) TEM

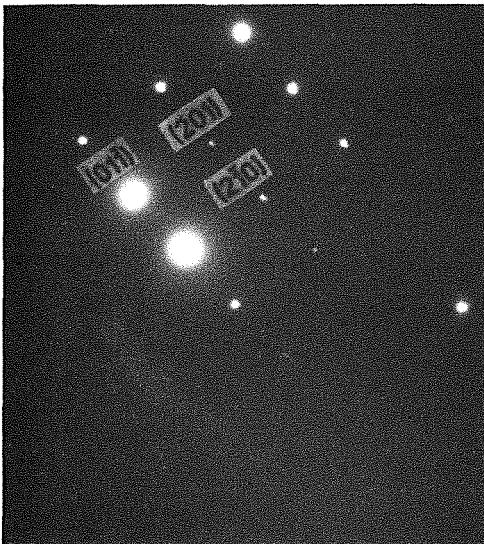
Die Gefügeausbildung am Rand der Oxidschicht der Probe W17Z12-OX-5 zeigt, daß globulares ZrO<sub>2</sub> in der Matrix vorliegt. Man findet nur sehr wenige SiC-Whisker, weil die meisten Whisker oxidiert sind (Abb. 4.20). Das Beugungsbild in der Nähe dieses Bereiches (in der Matrix) zeigt eine Mullitgitterstruktur (Abb. 4.20c) und eine amorphe Phase (Abb. 4.20d).



(a) Gefügeübersicht der Oxidschicht  
(dunkle Phase:  $\text{ZrO}_2$ )



(b) globulares  $\text{ZrO}_2$  mit SiC-Whisker  
(Pfeil) in Matrix



(c) Beugungsbild im Bereich 1



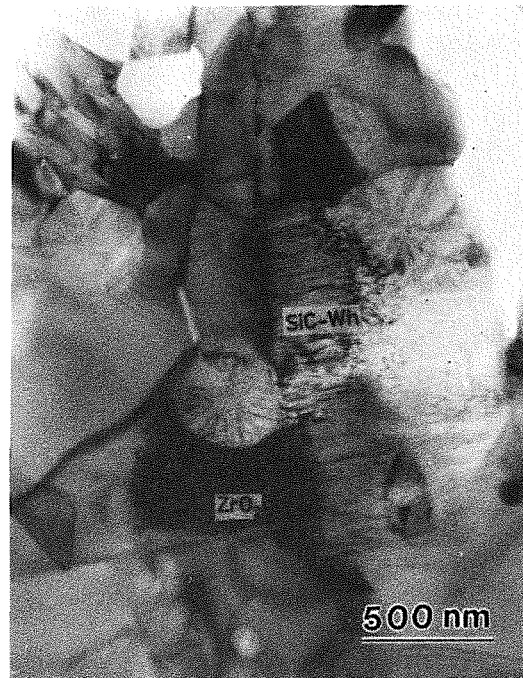
(d) Beugungsring der amorphe Phase  
von Bild (b)

Abb. 4.20 : TEM-Aufnahme am Rand der Oxidschicht der Probe W17Z12-OX-5,  
Oxidationsbedingungen : 1400°C, 100h

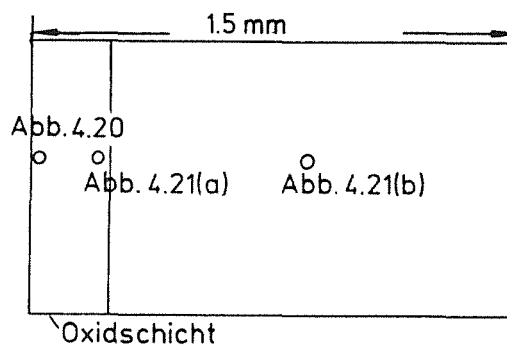
In der Matrix in der Nähe der Oxidschicht kann man wieder mehr SiC-Whisker beobachten (Abb. 4.21). Die  $ZrO_2$ -Teilchen verändern ihre Form von klein und eckig in der Matrix zu groß und rund. Wahrscheinlich diffundiert  $ZrO_2$  durch die Glasphase und bildet größere Kugeln.



(a) In der Nähe des Randes  
der Oxidschicht



(b) In der Matrix in der Nähe  
der Oxidschicht



(c) Schema der Untersuchungsbereiche

Abb. 4.21 : Gefügeübersicht der Oxidschicht der Probe W17Z12-OX-5,  
Oxidationsbedingungen : 1400°, 100h

#### 4.2.4 Röntgen- und Mikrosondenanalyse

##### (1) Phasenanalyse

##### (a) Kurzzeitoxidation

An den Proben wurden Röntgenanalysen durchgeführt. Die Untersuchung der bei 1100, 1200, 1300°C kurzzeitoxidierten Proben zeigt fast keinen Unterschied zum Anlieferungszustand und ergibt keine neuen Peaks. Dies bedeutet, daß bei solchen Temperaturen und Zeiten neben Glasphasen kaum neue Kristallphasen entstanden sind. Bei 1400°C ergibt sich dagegen folgendes: Während es in W31Z8 kaum Veränderungen der Röntgenspektren nach 10 Minuten Glühen gibt, treten bei W17Z8 nach 10 Minuten Glühen und bei W31Z8 nach 30 Minuten Glühen bei 1400°C deutlich Mullit-Peaks auf.

##### (b) Langzeitoxidation

Die Röntgendiffraktogramme der Oberfläche verändern sich durch Oxidation (Abb. 4.22). Unter 1300°C gibt es keine Mullit-Peaks in W17Z8 und W31Z8. Aber während in W31Z8 Mullit durch den Oxidationsprozess im Temperaturbereich von 1300°C bis 1400°C entsteht, erhält man bei W17Z8 Mullit-Peaks nur bei Temperaturen von 1350°C bis 1400°C. Obwohl die weiße Oxidschicht bei W17Z8-OX-2 (bei 1300°C oxidiert, Oxidschichtdicke ca. 28 µm) deutlich zu sehen ist, erhält man kaum Peaks der Oxidationsprodukte und sehr niedrige SiC-Peaks. In diesem Temperaturbereich entsteht eine Glasphase. Neue Peaks (wahrscheinlich SiO<sub>2</sub>) treten in W17Z8 nach dem Oxidationsversuch bei 1100°C auf. In der Proben W17Z12 (mehr ZrO<sub>2</sub>-Gehalt und Additive ) treten Mullit-Peaks bei 1200°C nach 100h Glühen auf.

##### (c) Abtragversuch

Die Röntgenanalyse in verschiedenen Abständen von der Oberfläche der oxidierten Proben W31Z8-OX-1, W17Z8-OX-1 und W17Z12-OX-7 hat ebenfalls gezeigt, daß sich die Zusammensetzung ändert (Abb. 4.23). Die Oberfläche wurde stärker oxidiert und mehr Mullit ist entstanden. Je tiefer der Abtrag ist, desto niedriger sind die Mullit-Peaks. Nach weiterem Abtragen bis zur dunkleren Schicht (durch kleine Poren in diesem Schichtbereich) zeigt die Röntgenfeinstruktur kaum mehr kristalline Oxidationsprodukte. Außerdem steigt die Intensität der SiC-Peaks. Im Inneren der Probe erhält man fast die gleichen Röntgendiffraktogramme wie vor dem Oxidationsversuch.

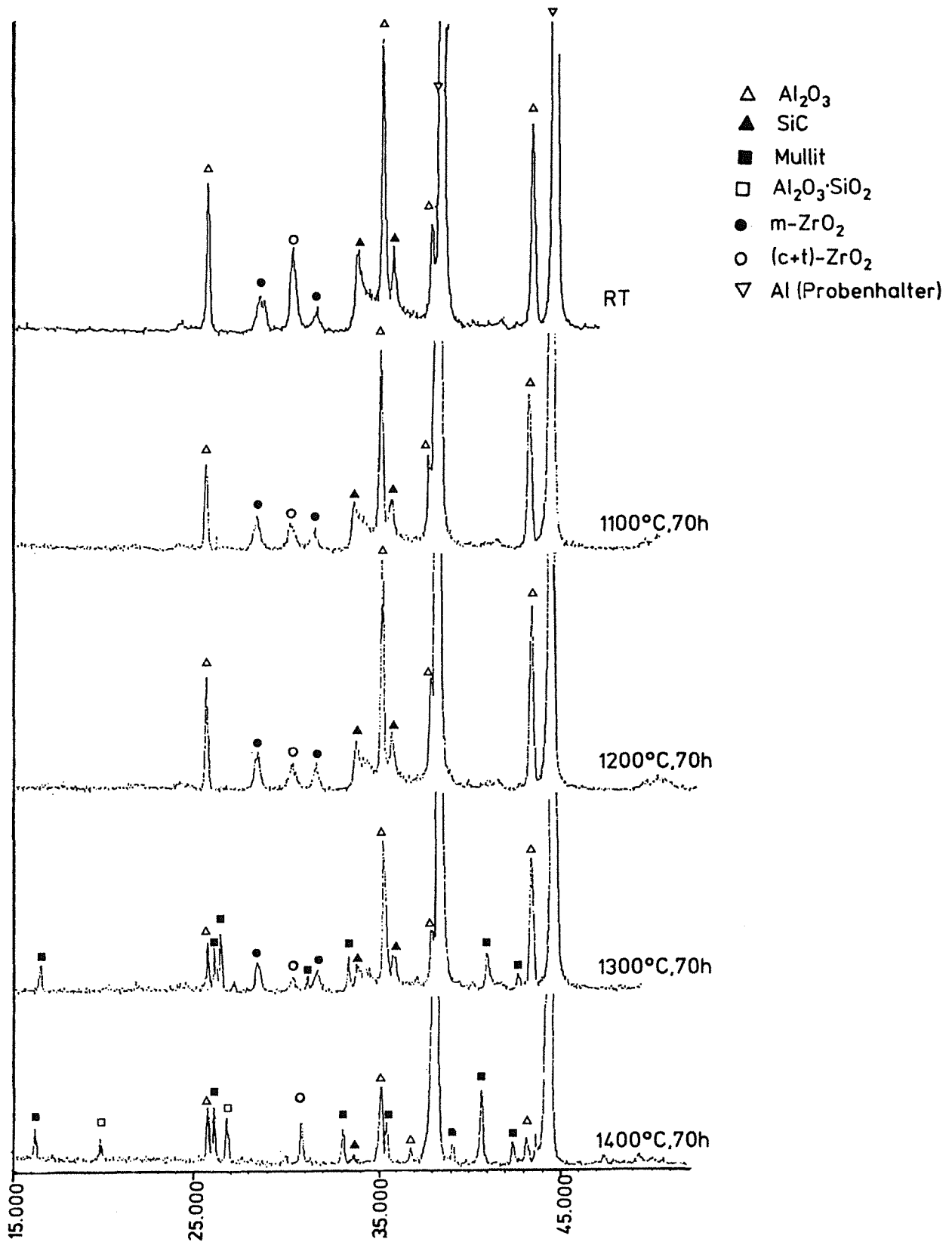


Abb. 4.22a : Die Röntgendiffraktogramme der Oberfläche von oxidierten Proben (W31Z8)

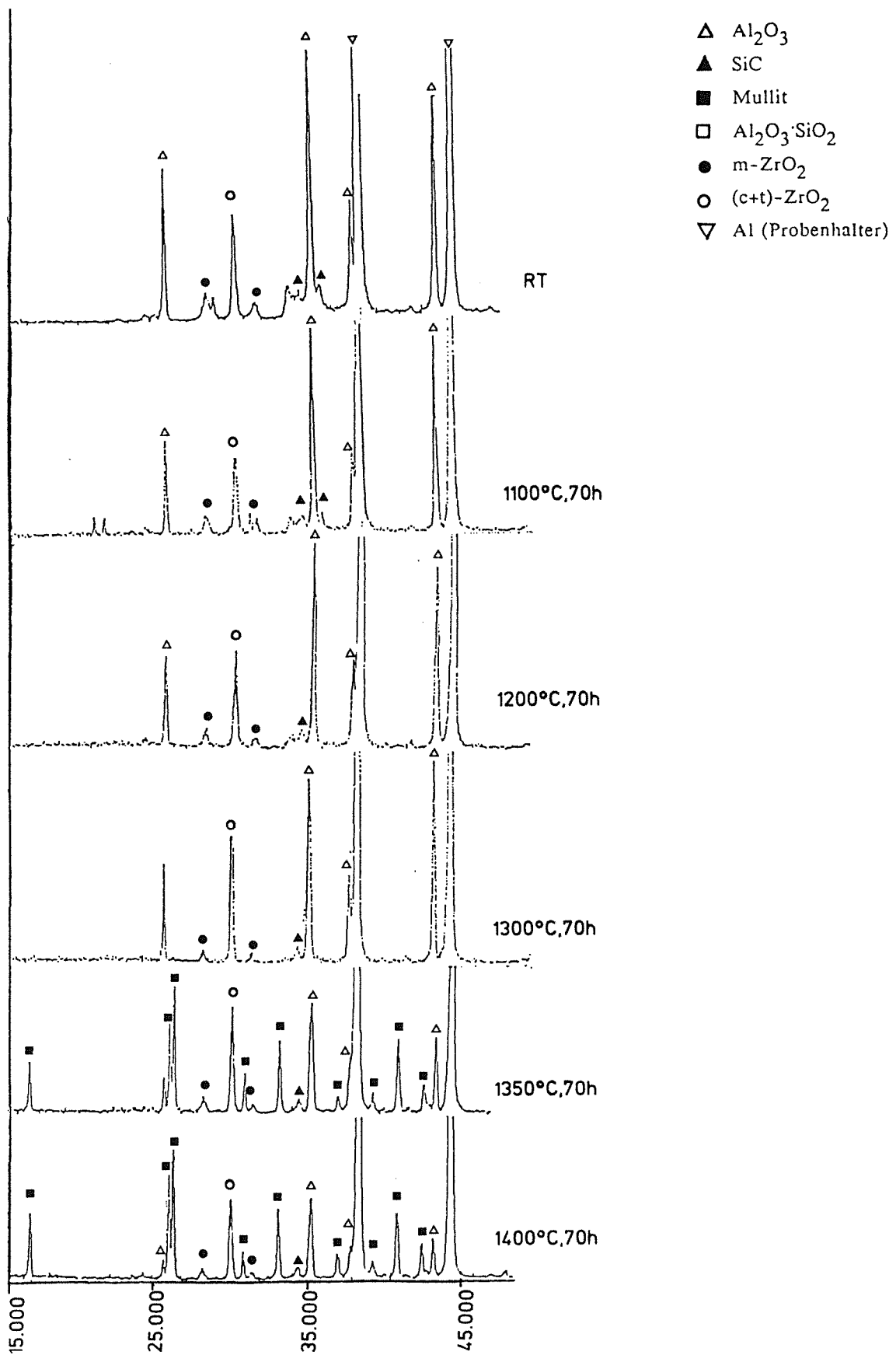


Abb. 4.22b : Die Röntgendiffraktogramme der Oberfläche von oxidierten Proben (W17Z8)



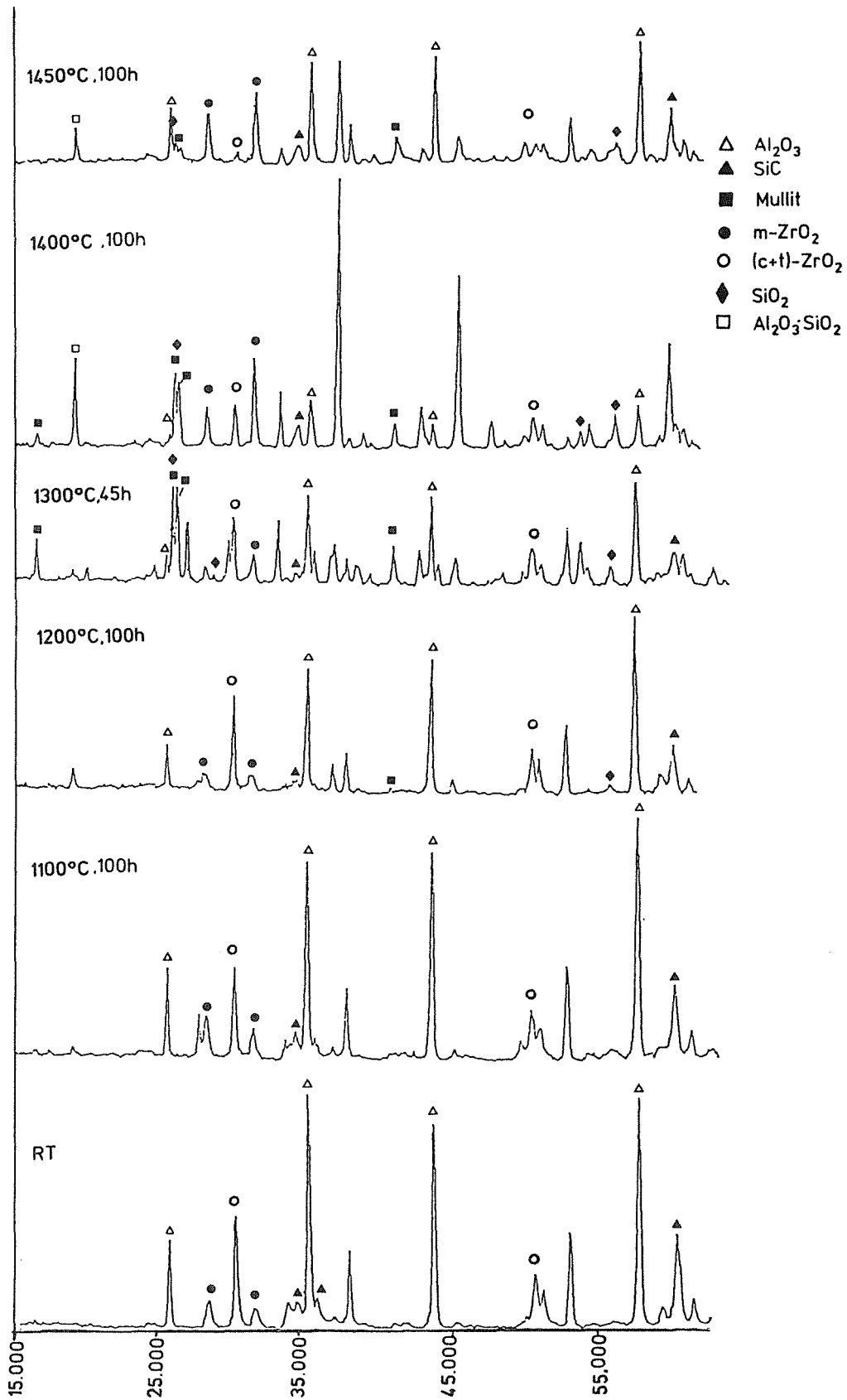


Abb. 4.22c : Die Röntgendiffraktogramme der Oberfläche von oxidierten Proben  
(W17Z12)

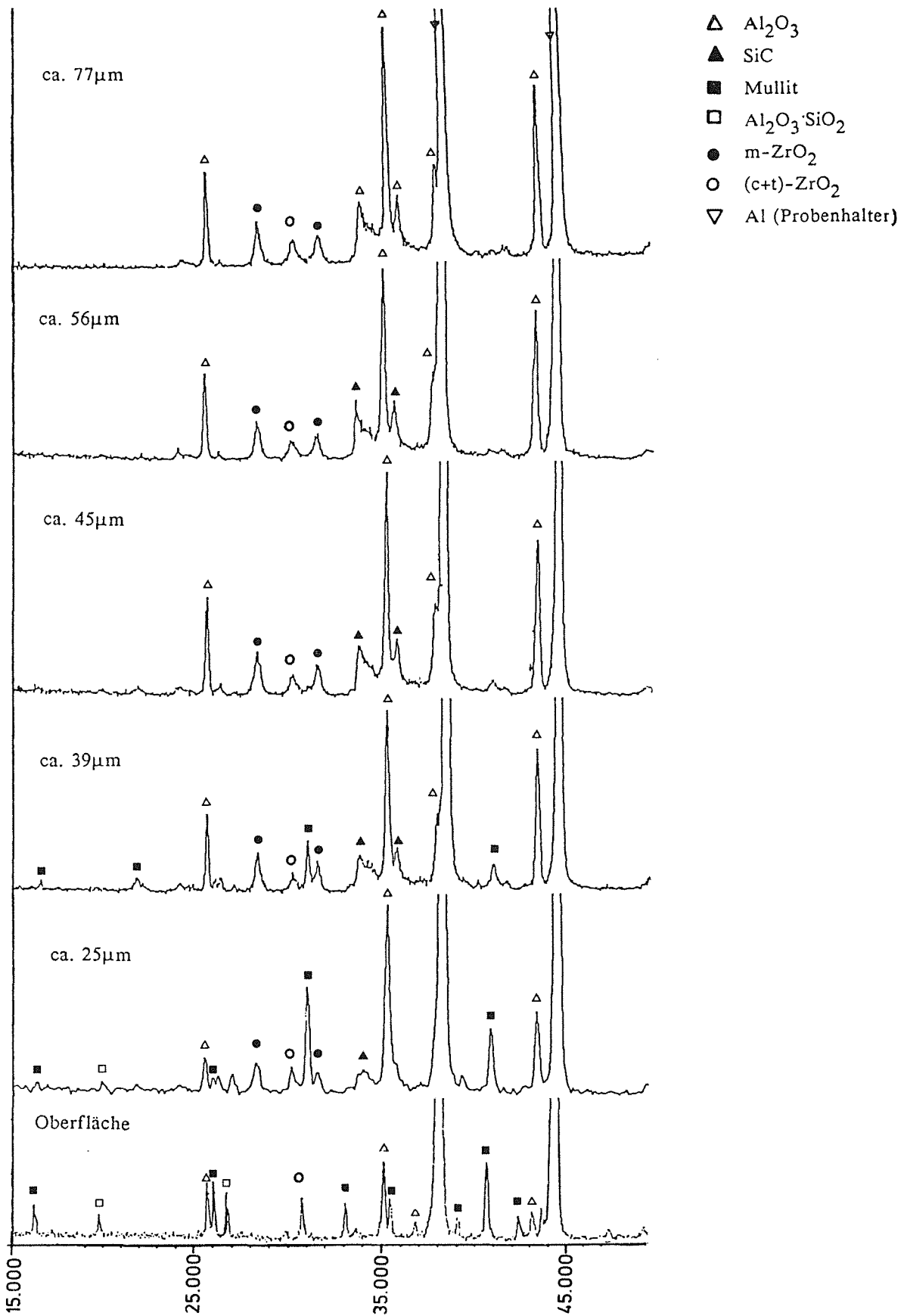


Abb. 4.23a : Die Röntgendiffraktogramme der Oberfläche der Probe W31Z8-OX-1 nach Abtrag verschieden dicker Schichten, Oxidationsbedingungen : 1400°C, 70h

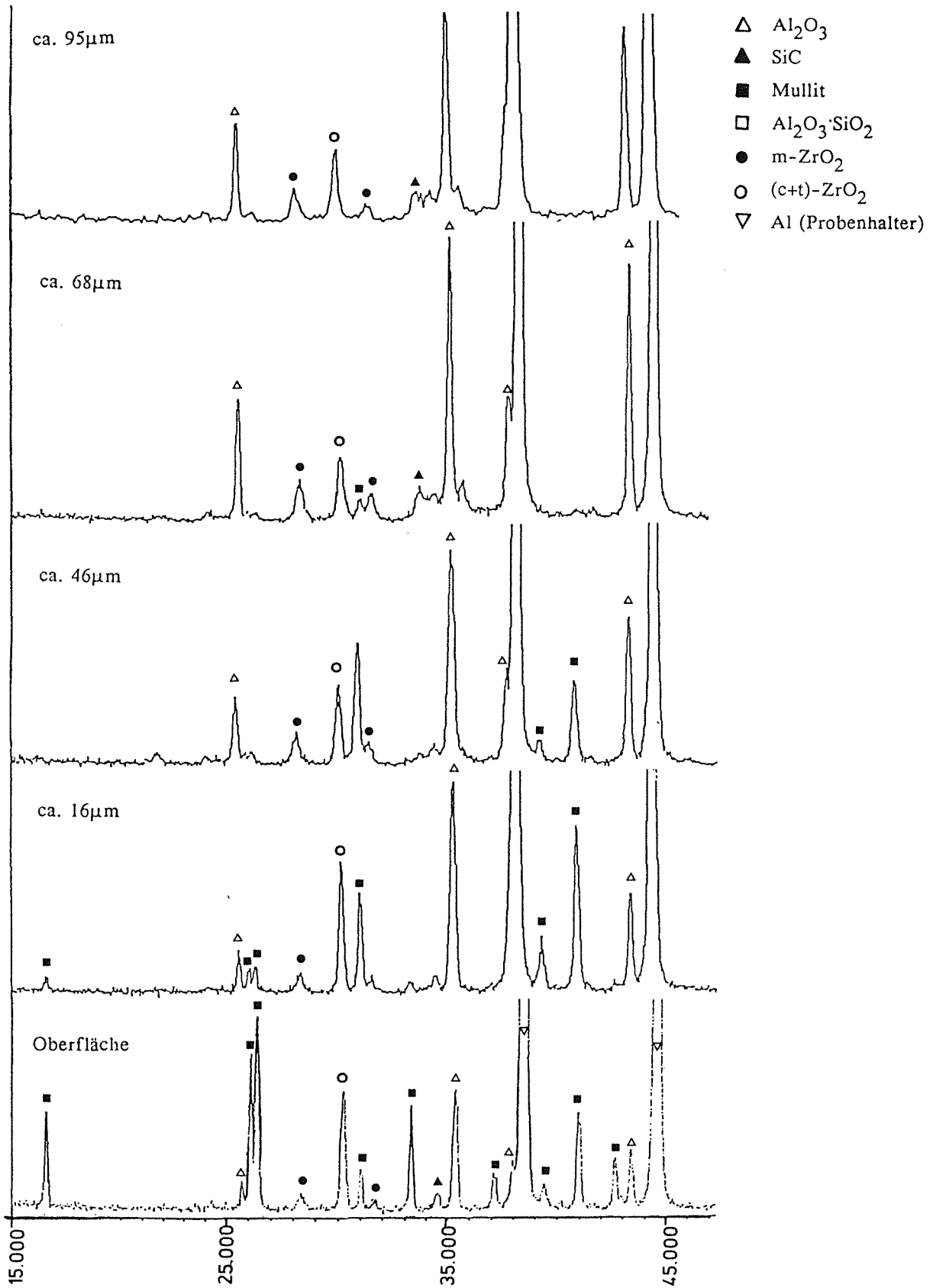


Abb. 4.23b : Die Röntgendiffraktogramme der Oberfläche der Probe W17Z8-OX-1 nach Abtrag verschieden dicker Schichten, Oxidationsbedingungen : 1400°C, 70h

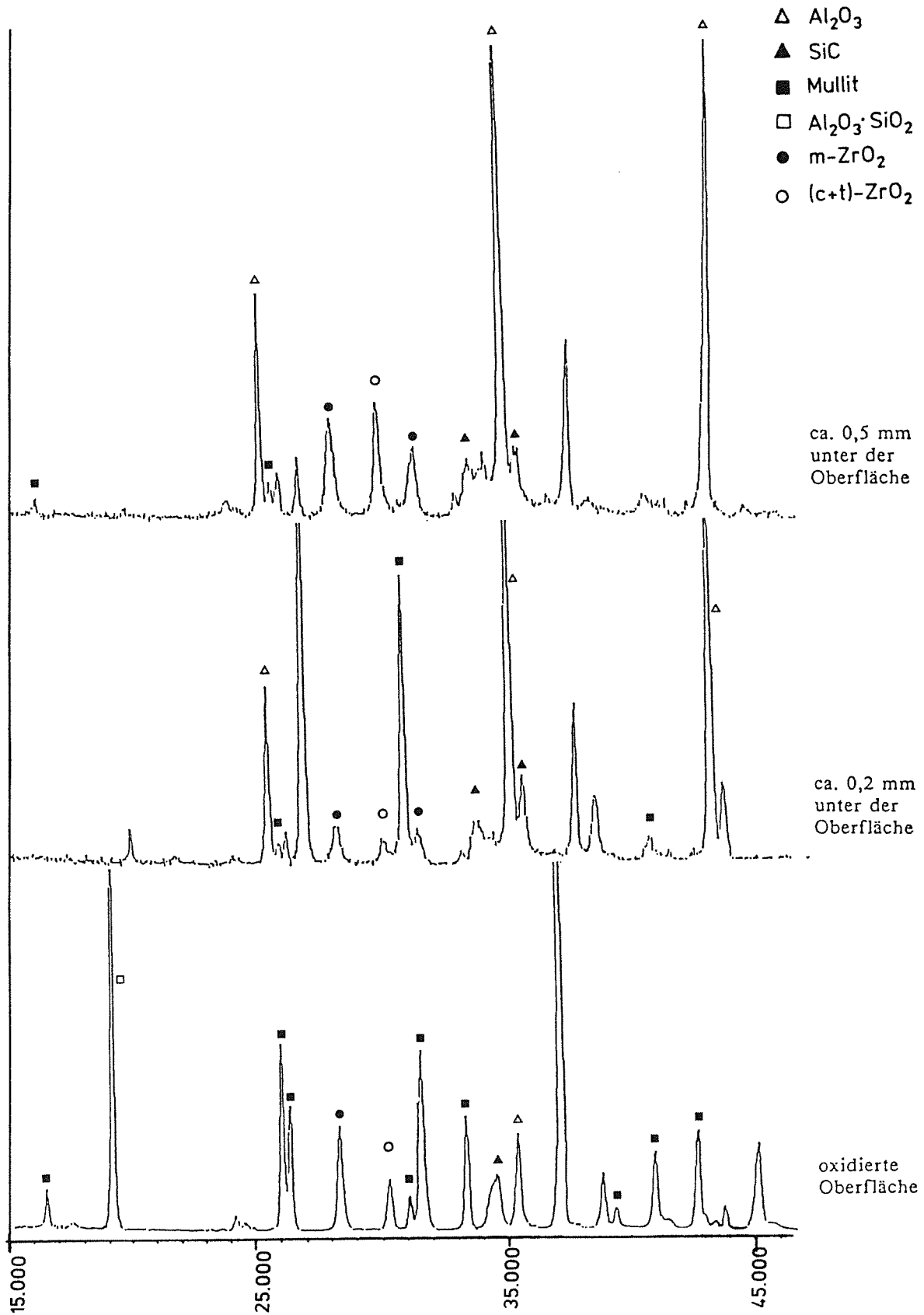
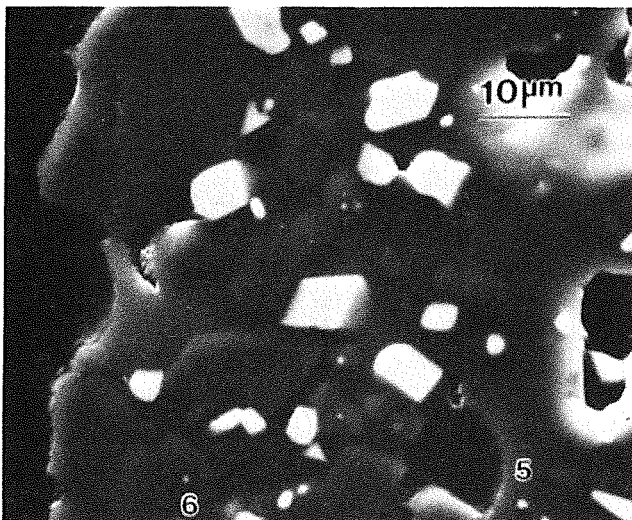


Abb. 4.23c : Die Röntgendiffraktogramme der Oberfläche der Probe W17Z12-OX-7 nach Abtrag verschieden dicker Schichten, Oxidationsbedingungen : 1400°C, 160h

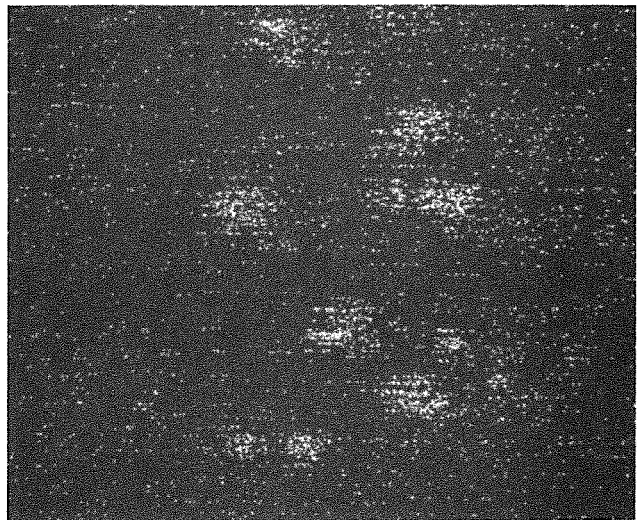
## (2) Elementverteilungsanalyse

Zur Stützung der vorgeschlagenen Oxidationsmechanismen wurden Untersuchungen der Elementverteilung in den oxidierten Proben mit Hilfe von WDX und EDX durchgeführt.

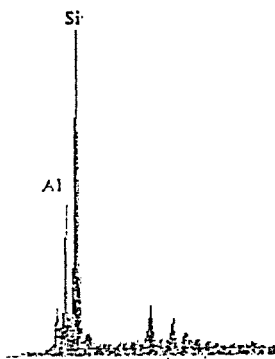
Abb. 4.24a zeigt die Gefügeübersicht des Querschnittes im REM. Im Randgebiet erscheinen große Poren und eine Zr-reiche helle Phase ( $ZrO_2$ ), die durch energiedispersive Analyse nachgewiesen wird (Abb. 4.24b). Weiterhin hat die Punkt-Energie-Dispersionsanalyse am Rand der Oxidschicht der Probe W17Z12-OX-2 folgendes gezeigt: es gibt in Punkt 5 einen hohen Si-Peak und relativ niedrigen Al-Peak (Abb. 4.24c); in Punkt 6, umgekehrt wie Punkt 5, einen hohen Al-Peak (Abb. 4.24d). Daraus kann man schließen, daß es außer  $ZrO_2$ -Phase (helle Phase) auch amorphe Phase und Mullit gibt, wenn man die Intensität von Al und Si vergleicht.



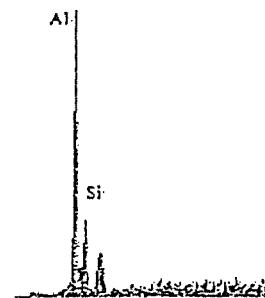
(a) REM-Aufnahme



(b) Aufnahme von Zr-  $L_{\alpha}$



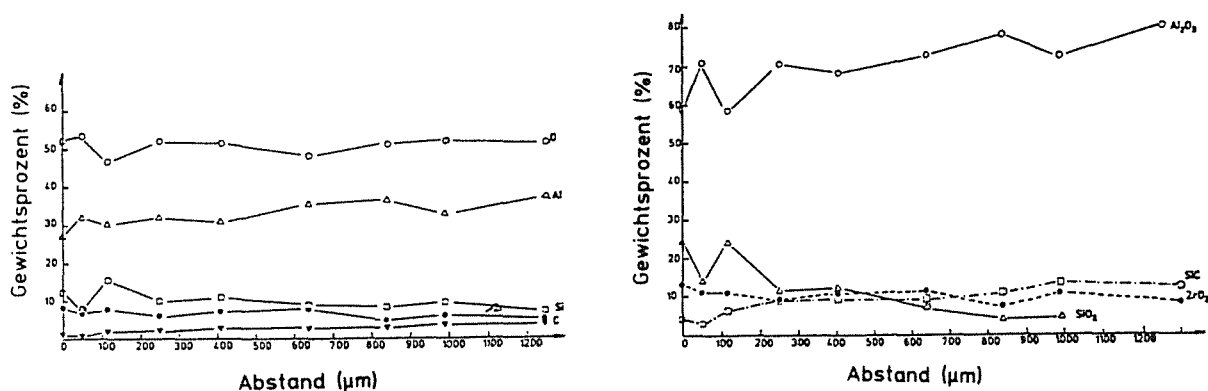
(c) EDX-Struktur von Punkt 5



(d) EDX-Struktur von Punkt 6

Abb. 4.24 : EDX-Struktur am Rand der Probe W17Z12-OX-2, Oxidationsbedingungen :  
1450°C, 100h

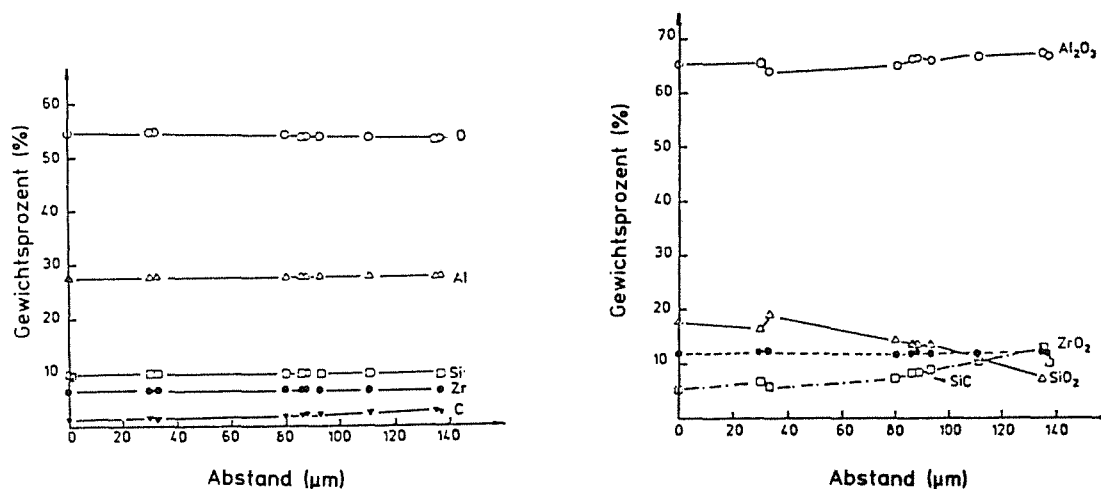
Die Ergebnisse der punktförmigen quantitativen Mikrosondenanalyse in der Probe W17Z12-OX-7 sind als Beispiel in Abb. 4.25 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß der Kohlenstoffgehalt von der Oberfläche zur Mitte hin zunimmt und der Sauerstoffgehalt im Oberflächenbereich abnimmt, während andere Elementverteilungen sich schwach verändern. Diese aus der Elementverteilung berechnete Zusammensetzung entspricht dem Ergebnis der Röntgenanalyse der Probe W17Z12-OX-7 (siehe 4.2.4 (1c)) : An der Oberfläche kann das Verhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt/ $\text{SiO}_2$ -Gehalt einen Wert von 2.5 - 3.5 erreichen, wodurch mehr Mullit beobachtet wird. Mit abnehmendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt/ $\text{SiO}_2$ -Gehalt-Verhältnis von der Oberfläche zur Mitte reduziert sich die Intensität des Mullit.



(a) Elementverteilung

(b) Zusammensetzungsverteilung

## (1) Oxidschicht und Probe



(a) Elementverteilung

(b) Zusammensetzungsverteilung

## (2) In der Oxidschicht

Abb. 4.25 : Mikrosonden-Elementverteilung in der Probe W17Z12-OX-7

Oxidationsbedingungen : 1400°C, 160h

Mikrosonden-Linienprofil-Untersuchungen zeigen, daß der Al-, Zr-, und besonders der Si-Gehalt in der Oxidschicht, niedriger als in der Matrix ist (Abb. 4.26).

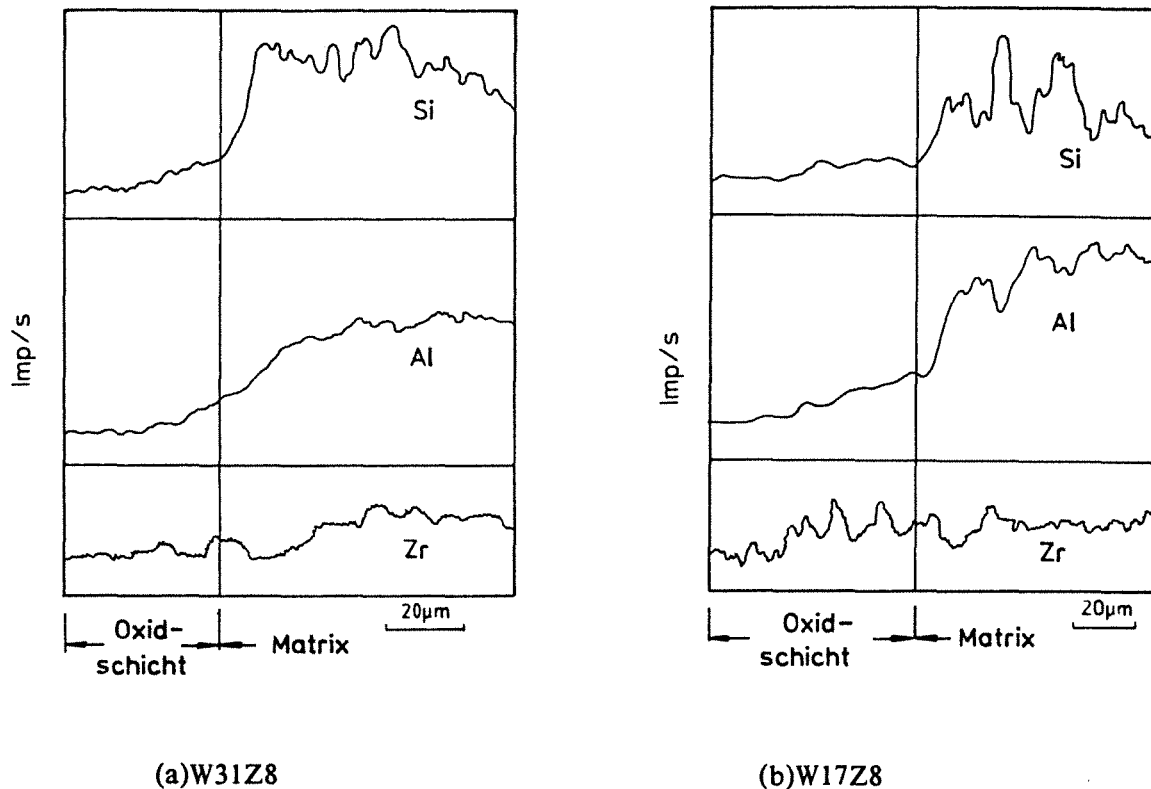
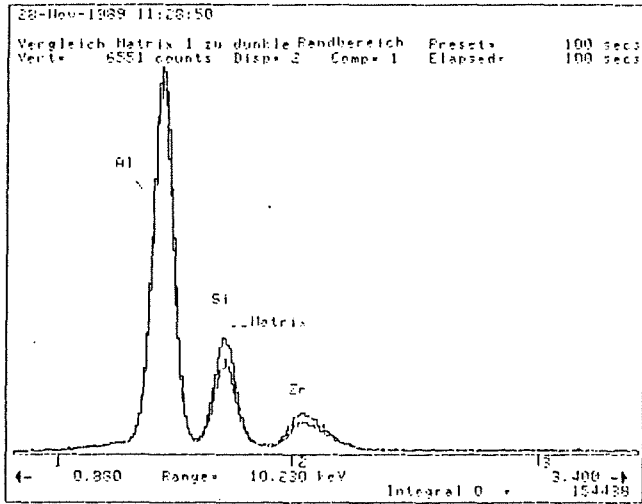


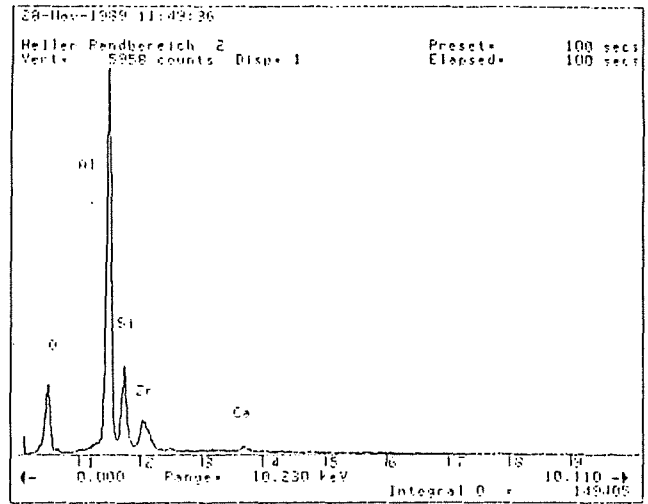
Abb. 4.26 : Mikrosonden-Linienprofile der Materialien W31Z8 und W17Z8,  
Oxidationsbedingungen: 1400°C, 70h

Eine EDX-Untersuchung hat ein ähnliches Ergebnis gezeigt. Der Si-Gehalt in der dunklen Oxidschicht ist höher als in der weißen Oxidschicht und niedriger als in der Matrix. Der Al- und Zr-Gehalt in der Oxidschicht ist auch niedriger als in der Matrix; die Unterschiede sind aber weniger deutlich als beim Si-Gehalt (Abb. 4.27).

Es wurde auch beobachtet, daß der Ca-Gehalt in der weißen Oxidschicht höher ist als in der Matrix. Eine gleiche Erscheinung wurde auch in SiC- und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Materialien beobachtet [154,155]. Es ist wahrscheinlich, daß die Ausbildung eines solchen Konzentrationsprofils einen gravierenden Einfluß auf den Oxidationsmechanismus der SiC-whiskerverstärkten Keramiken hat, die eine kalziumsilikatische Korngrenzenglasphase besitzen.



(a) Vergleich Matrix zur  
 dunklen Oxidschichtbereich



(b) In der Oxidschicht

Abb. 4.27 : EDX-Analyse des Materials W17Z12, Oxidationsbedingungen: 1400°C, 160h,  
 Luft



## 4.3 Das Kriechverhalten

### 4.3.1 Meßergebnisse

Um die Übersicht zu erleichtern, wurden in Tabelle 4.4\* die ermittelten Daten der vier Werkstoffe zusammengefaßt.

#### (1) Kriechen von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ohne Whisker (W0Z8)

Da der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit nicht auf der Untersuchung des Verformungsverhaltens von  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Werkstoffen liegt, wurden hier nur einige Kriechversuche zum Vergleich dieser Werkstoffe mit den SiC-whiskerverstärkten Keramiken durchgeführt.

#### (a) Zeit und Temperaturabhängigkeit

In Abb. 4.28 sind Kriechkurven bei konstanter Biegebelastung (100 MPa an Luft) dargestellt. Die Kriechkurven bis 1200°C zeigen, daß nach einem kurzen Übergangsbereich ein ausgedehntes Gebiet ziemlich stationärer Verformung folgt. Unter 1200°C sind die Kriechkurven stabil und zeigen keinen tertiären Kriechbereich bei unseren Versuchsbedingungen. Über 1200°C erhält man eine mit der Zeit zunehmende Kriechgeschwindigkeit, aber nach einem Verformungsgrad  $\epsilon \sim 2.7\%$  brechen die Proben noch nicht.

Die Kriechgeschwindigkeit erhöht sich unter Belastung von 100 MPa um den Faktor  $10^2$  bei einer Erhöhung der Temperatur von 1100°C auf 1200°C. Die Aktivierungsenergie beträgt ca. 474 KJ/mol. Dieser Wert liegt nach Cannon et al [89] zwischen den Aktivierungsenergien für Volumendiffusion (577 KJ/mol) und Korngrenzendiffusion (418 KJ/mol) des  $\text{Al}^{3+}$ -Ions.

#### (b) Spannungsabhängigkeit

Die Spannungsexponenten, die durch die Ergebnisse aus Wechselversuchen (70/100/130 MPa bei 1100°C und 40/70/40 MPa bei 1200°C) und einer Reihe von Standardversuchen (40, 70, 100, 130 MPa bei 1200°C) berechnet wurden, betragen 1.4 - 2.3 (Durchschnitt : 1.8) (Abb. 4.29).

---

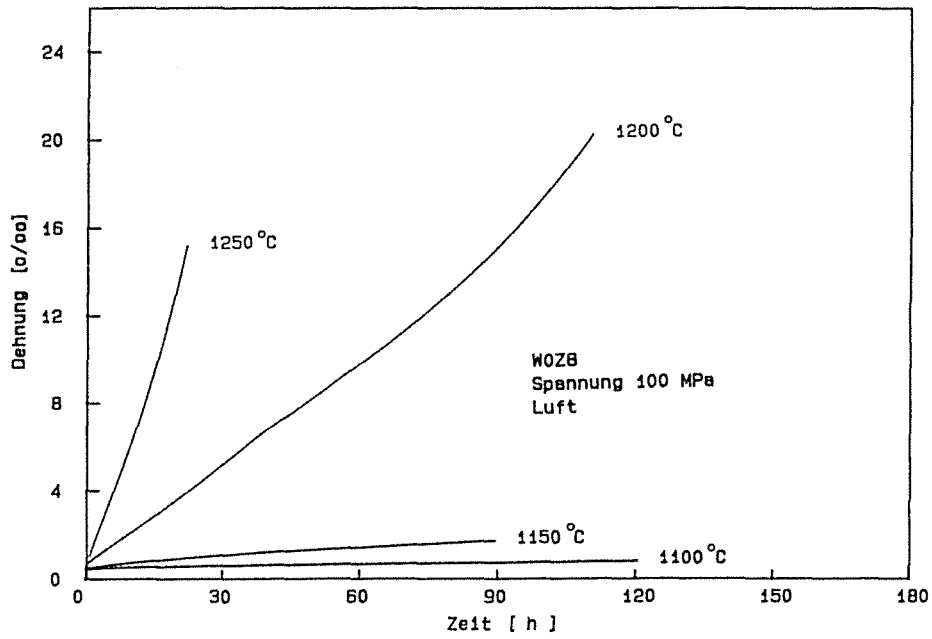
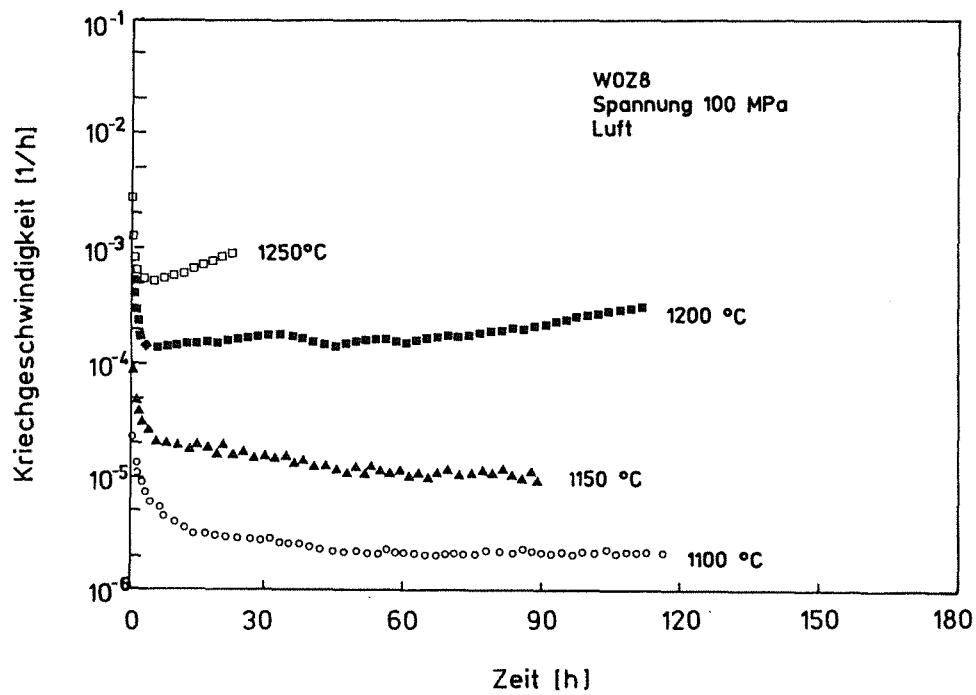
\*  $\dot{\epsilon}$ -Wert wurde im Endbereich der Kriechkurve bzw. als  $\dot{\epsilon}_{\min}$  berechnet

Tabelle 4.4a : Daten der Kriechversuche von W0Z8 und W31Z8

Material	Probe- nummer	Atmos.	Temp. (°C)	Spann. (MPa)	Versuchs- dauer(h)	$\epsilon$ (%)	$\dot{\epsilon}$ ( $\times 10^{-6} \text{ h}^{-1}$ )	$\sigma_{nk}$ (MPa)	n	Q (KJ/Mol)
W0Z8	-KL-1	Luft	1100	100	120.3	0.81	2.31	349.3		474 (1100-1150°C)
	-KL-4		1150	100	89.4	1.75	10.5	597.7		
	-KL-2		1200	100	110.4	20.26	162	462		
	-KL-3		1250	100	15.2	21.91	553	253.4		
	-KL-5			70			2.46			
				100			2.96		0.5	458 (1200-1250°C)
				1100	130	280.6	1.17	4.55	1.6	
					100			2.67	2.0	
					70			8.68	3.5	
	-KL-6			40				21.7		
				1200	70	168.4	5.93	63.2	1.9	
				40			17.8	2.3		
	-KL-7		1200	70	90.2	22.82	221			
	-KL-8		1200	70	92.8	24.73	238			
-KL-9		1200	40	170.7	9.45	47.6	1.4			
-KL-10		1200	100	90	27.89	247				
-KL-11		1200	130	25	12.39	417	2.0			
W31Z8	-KL-1	Luft	1100	100	119.9	0.84	1.21	732.4		177 (1100-1300°C)
	-KL-4		1150	100	71.4	1.38	2.70	610.6		
	-KL-2		1200	100	169.5	1.64	1.23	720.9		
	-KL-9		1200	160	119.7	3.15	3.6		2.3	
	-KL-3		1250	100	125.8	2.39	4.67	638.4		
	-KL-7		1300	100	119.9	3.64	7.12			
	-KL-8		1300	130	19.1	5.67	99.6	10.1		
	-KL-10		1350	100	4.5	5.29	523			
	-KL-5			100			6.30			
				130			7.75		0.8	
				1200	160	235.6	2.84	7.28	/	
					130			1.42	7.8	
					100			0.71	2.6	
	-KL-6			1200	130	192.5	2.84	3.34		
			160			3.04				
-KL-O-2		1200	100	165.2	1.24	0.61				

Tabelle 4.4b : Daten der Kriechversuche von W17Z8 und W17Z12

Material	Probe- nummer	Atmos.	Temp. (°C)	Spann. (MPa)	Versuchs- dauer(h)	$\epsilon$ (%)	$\dot{\epsilon}$ ( $\times 10^{-6} \text{ h}^{-1}$ )	$\sigma_{nk}$ (MPa)	n	Q (KJ/Mol)
W17Z8	-KL-1	Luft	1100	100	119.6	2.96	14	618.8	0.9 1.9 4.1 3.3 4.6 2.8 3.4 6.9	340 (1100-1200°C)
	-KL-4		1150	100	143.6	5.27	18.7	724.7		
	-KL-2		1200	100	114.9	20.73	105	/		
	-KL-3		1250	100	8.98	24.17	1990	/		
	-KL-5		70				4.08			
			100				5.65			
			1080	130	280.8	2.09	9.73			
			100				3.16			
			70				0.974			
	-KL-6		1200	100	54.2	19.13	173			
			130				574			
	-KL-7		1200	70	148	4.18	9.88			
	-KL-8		1200	70	191.9	4.69	7.70			
	-KL-9		1200	40	167.4	1.22	2.11			
	-KL-10		1200	100	168.0	14.44	33.8			
-KL-11	1200	130	26.0	8.41	208					
-KL-O-4	1150	100	161.5	5.24	21.2					
W17Z12	-KL-2	Luft	1100	100	119.7	19.39	118	493.8	3.2 1.6 1.6 4.3 3.9	453 (1000-1100°C)
	-KL-3		1000	100	134.5	1.78	5.21	671.0		
	-KL-5		1100	70	26.7	34.5	479			
			100				1490			
	-KL-6		70				9.85			
			100				17.5			
			1050	130	287.3	4.59	26.8			
			100				8.62			
			70				2.13			
			100							
	-KV-1	Vak.	1234	100	1.4	7.21	2340	459.5		300
	-KV-4		1130	100	53.1	8.40	91.0	645.0		
	-KV-7		1100	100	142.2	7.33	35.6	635.8		

(a)  $\epsilon$  gegen  $t$ (b)  $\text{Log } \dot{\epsilon}$  gegen  $t$ Abb. 4.28 : Kriechkurven von W0Z8 in Luft bei  $\sigma = 100$  MPa

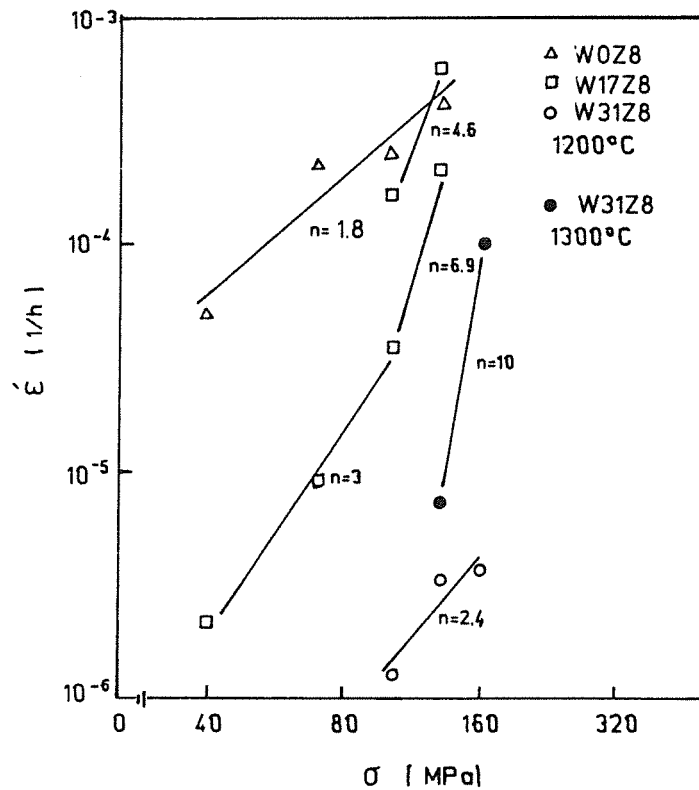
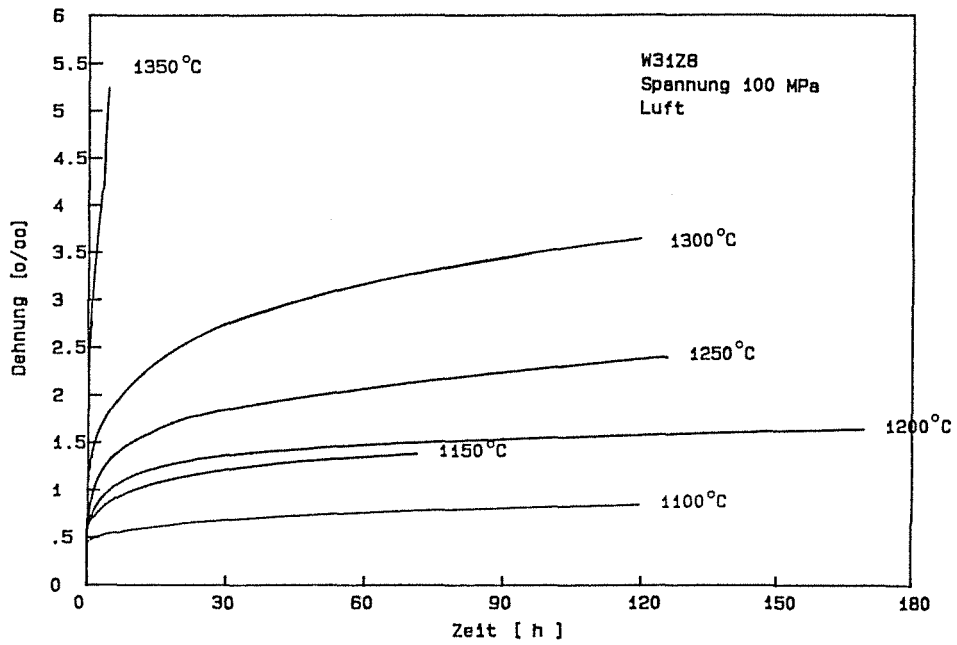
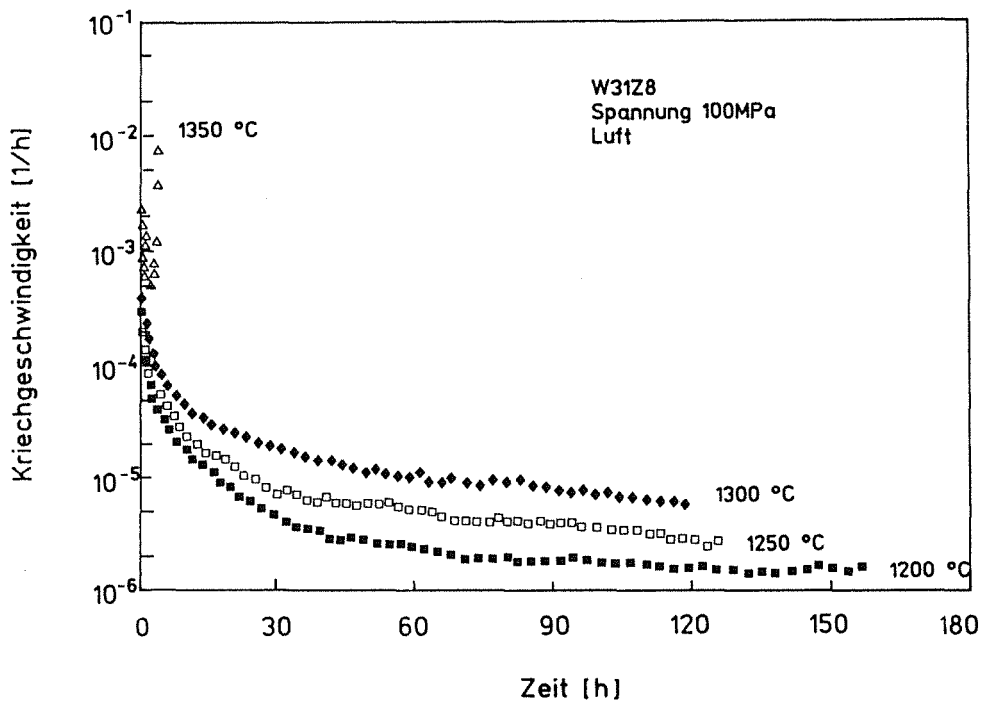


Abb. 4.29 : Auswertung der Spannungsabhängigkeiten von  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Keramik mit und ohne Whiskerverstärkung an Luft

(2) Kriechen von SiC-whiskerverstärkten  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  ohne Additive (W31Z8)

(a) Zeit und Temperaturabhängigkeit

Die Kriechkurven von W31Z8 (Abb. 4.30) zeigen deutlich, daß die Kriechgeschwindigkeit stark zeitabhängig ist. Dieses Material zeigt kaum sekundäres Kriechen bei den gewählten Versuchsbedingungen. Die Kriechkinetik bei konstanter äußerer Belastung läßt sich mit dem Ansatz  $\dot{\epsilon} = \alpha \cdot (t/t_0)^{-c}$  ( $0.7 < c < 1$ ) beschreiben (Abb. 4.31). Die Daten, die nach längeren Kriechzeiten berechnet wurden, sind in Tabelle 4.5 wiedergegeben. Es wurde durch Biegebelastungswechselversuche deutlich, daß die Kriechgeschwindigkeit bei langer Zeit unter hoher Belastung niedriger ist als bei kürzerer Zeit unter niedriger Belastung (Abb. 4.33 und Tabelle 4.4a) : die Kriechgeschwindigkeit von Probe W31Z8-KL-6 beträgt z.B.  $3.34 \times 10^{-6}$  bei  $1200^\circ\text{C}$  und 130 MPa nach der Versuchzeit 90 h ,  $3.04 \times 10^{-6}$  bei der gleichen Temperatur und 160 MPa nach der Versuchzeit 180h. Ähnliche Erscheinungen -- Die streuenden Werte wurden bei der Veränderung der Belastungen bei  $1200^\circ\text{C}$  ermittelt -- wurden schon von K. Jakus et al für einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Werkstoff mit 25 Gew.% SiC-Whiskern berichtet [142].

(a)  $\epsilon$  gegen  $t$ (b)  $\text{Log } \dot{\epsilon}$  gegen  $t$ Abb. 4.30 : Kriechkurven von W31Z8 in Luft bei  $\sigma = 100$  MPa

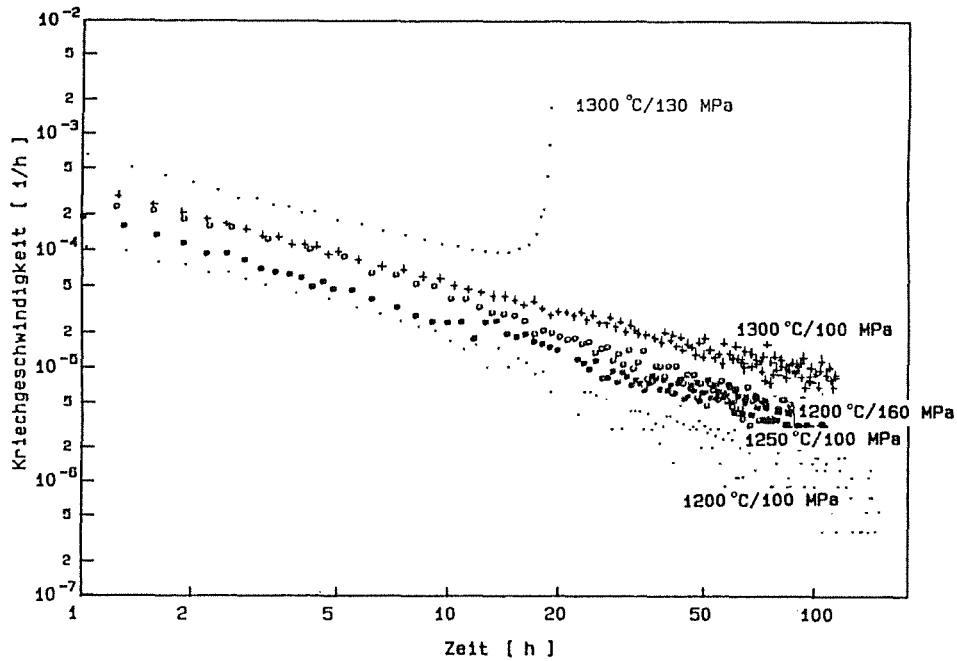


Abb. 4.31 : Kriechkurven des W31Z8, Log  $\dot{\epsilon}$  gegen Log t

Tabelle 4.5 : Die gemäß  $\dot{\epsilon} = \alpha \cdot (t/t_0)^{-c}$  berechneten Werte für  $\alpha$  und c aus der Kriechkurve von W31Z8

Probe nummer	Temp. (°C)	Spann. (MPa)	Zeit (h)	$\epsilon$ (%)	$\alpha$ ( $10^{-6}$ )	C (1)	Korrelations- koeffizient(r)	Zeit- bereich(h)
W31Z8-KL-4	1150	100	71.4	1.38	88.2	0.7368	-0.9790	1-40
W31Z8-KL-2	1200	100	169.5	1.64	184.2	1.0336	-0.9515	1-100
W31Z8-KL-6	1200	130	95	/	250.1	0.9880	-0.9911	1-40
W31Z8-KL-9	1200	160	119.7	3.15	343.6	0.9916	-0.9814	1-80
W31Z8-KL-3	1250	100	125.8	2.39	208.4	0.8558	-0.9829	1-100
W31Z8-KL-7	1300	100	119.9	3.64	308.0	0.8214	-0.9901	1-100
W31Z8-KL-8	1300	130	19.1	5.67	655.9	0.7945	-0.9986	1-10

Die Kriechkurven (bei 100 MPa) sind bis 1300°C stabil. Bei 1350°C ist die Kriechverformung sehr stark und nach ~ 0.53 % Verformung brach die Probe. Die Kriechgeschwindigkeit  $\dot{\epsilon}$  ist auch stark von der Temperatur abhängig. Die Kriechgeschwindigkeit  $\dot{\epsilon}$  von W31Z8 erhöhte sich unter Belastung von 100 MPa um den

Faktor  $10^2$  bei einer Erhöhung der Temperatur von  $1100^\circ\text{C}$  auf  $1350^\circ\text{C}$ . Im Vergleich zu W0Z8 (ohne Whisker) erhöht sich der Temperaturbereich auf  $250^\circ\text{C}$ . Die Aktivierungsenergie beträgt ca.  $177\text{ kJ/mol}$ . Dieser Wert ist niedriger als im Material W0Z8.

Die Kriechdaten machen deutlich, daß die Einlagerung der Whisker den Kriechwiderstand verbessern kann (Abb. 4.32). Während die Kriechgeschwindigkeit des W0Z8 unter  $100\text{ MPa}$  bei  $1200^\circ\text{C}$   $1.62 \cdot 10^{-4}/\text{h}$  beträgt, ist sie bei W31Z8 mit  $1.23 \cdot 10^{-6}/\text{h}$  zwei Größenordnungen kleiner.

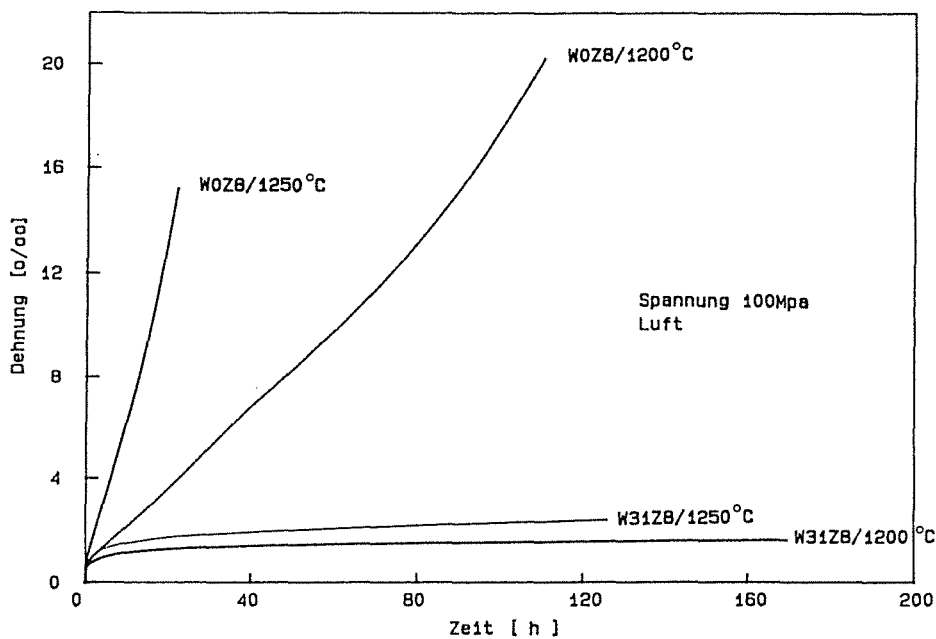
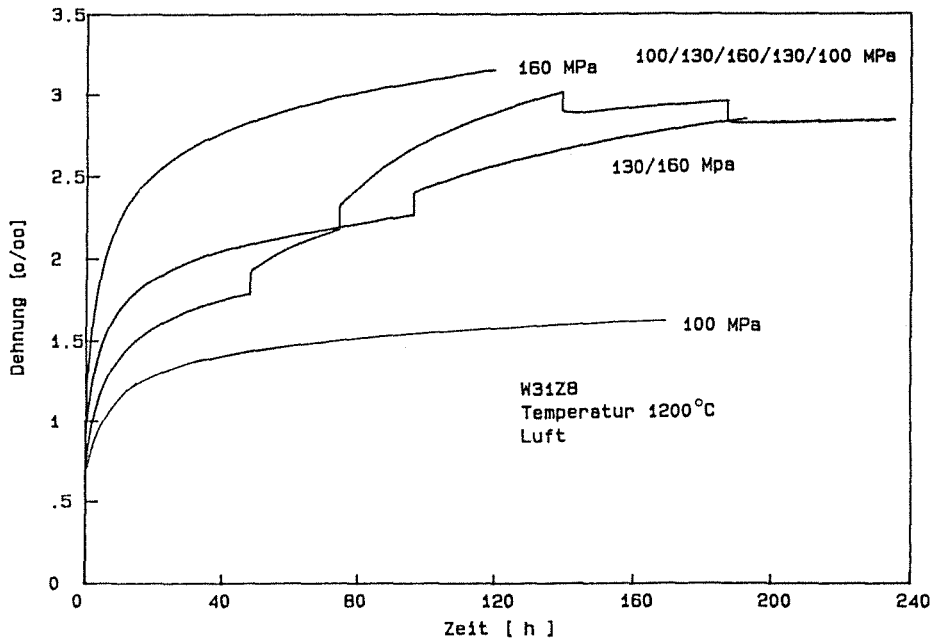


Abb. 4.32 : Kriechkurven von  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Keramik mit und ohne Whiskerverstärkung an Luft bei  $100\text{ MPa}$

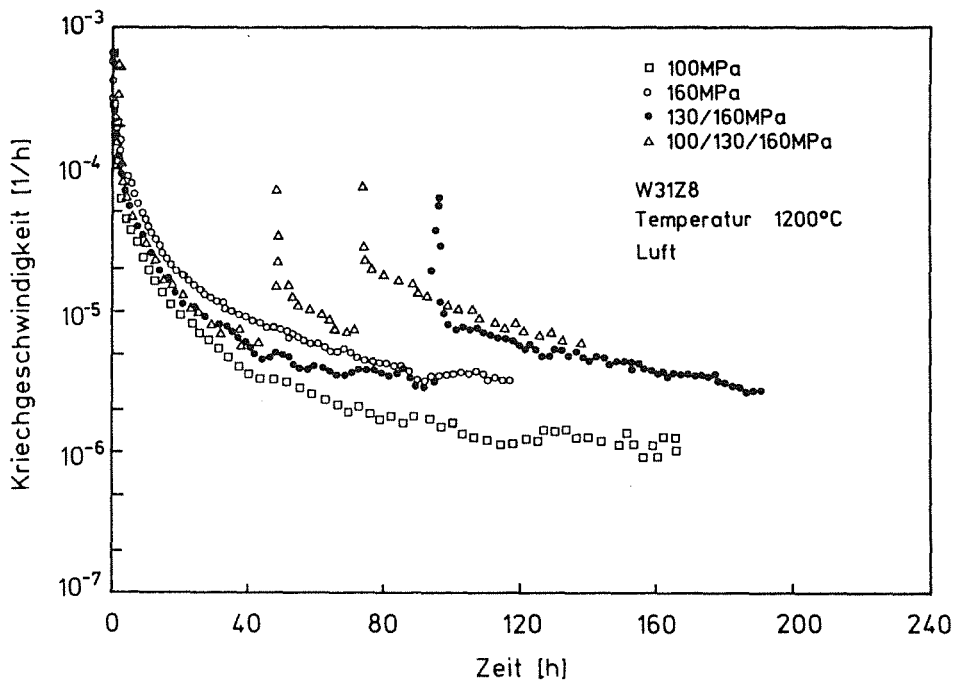
### (b) Spannungsabhängigkeit

Im Niedertemperaturbereich (bis  $1200^\circ\text{C}$ ) ist die Kriechgeschwindigkeit bei den gewählten Versuchsspannungen nicht sehr spannungsempfindlich (Abb. 4.33). z.B. blieb die Kriechgeschwindigkeit  $\dot{\epsilon}$  immer in der gleichen Größenordnung ( $\sim 10^{-6}/\text{h}$ ), obwohl bei  $1200^\circ\text{C}$  die Belastung von  $100\text{ MPa}$  auf  $160\text{ MPa}$  erhöht wurde. Die Kriechgeschwindigkeit  $\dot{\epsilon}$  erhöhte sich jedoch bei  $1300^\circ\text{C}$  um den Faktor 10 bei einer Erhöhung der Belastung von  $100\text{ MPa}$  auf  $130\text{ MPa}$ .





(a)



(b)

Abb. 4.33 : Spannungsabhängigkeit der Kriechdehnung (a) und der Kriechgeschwindigkeit (b) des Materials W31Z8 bei 1200 °C

Weil keine deutlich meßbaren stationären Kriechanteile in W31Z8 auftreten, kann auch nicht mit dem Nortonansatz ein Spannungsexponent  $n$  ermittelt werden. Wird dieser Ansatz dennoch verwendet, indem man die nahezu konstanten Kriechgeschwindigkeiten

nach sehr langen Zeiten (z.B. > 100h) als stationäre Geschwindigkeiten einsetzt, so ergeben sich für W31Z8 n-Werte von ca. 2.4 bei 1200°C und 10 bei 1300°C (Abb. 4.29). Diese Werte sind höher als die des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-Basiswerkstoffes.

### (3) Kriechen von SiC-whiskerverstärktem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> mit Additiven

#### (a) W17Z8 (0.3 Gew.% Additive)

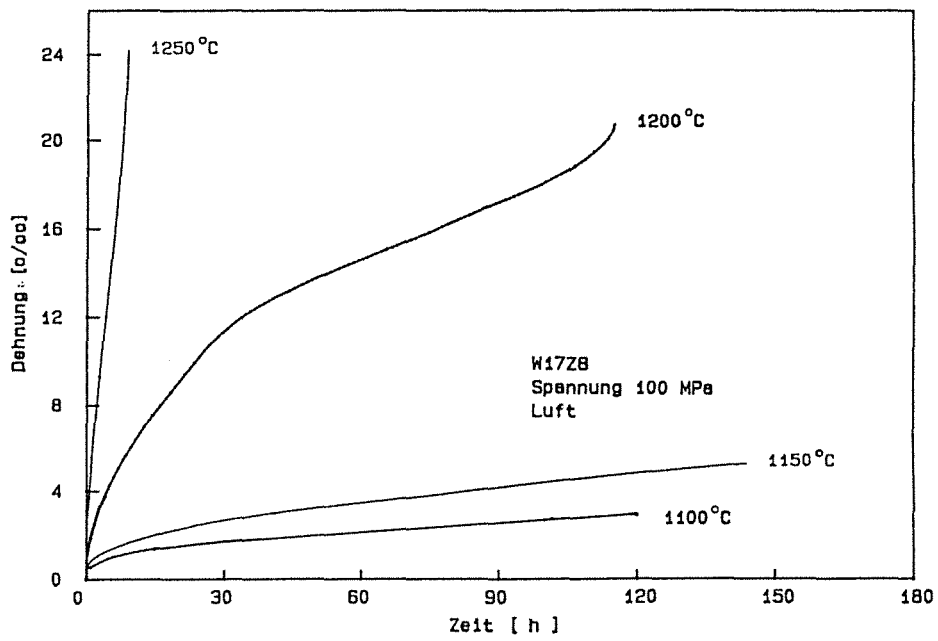
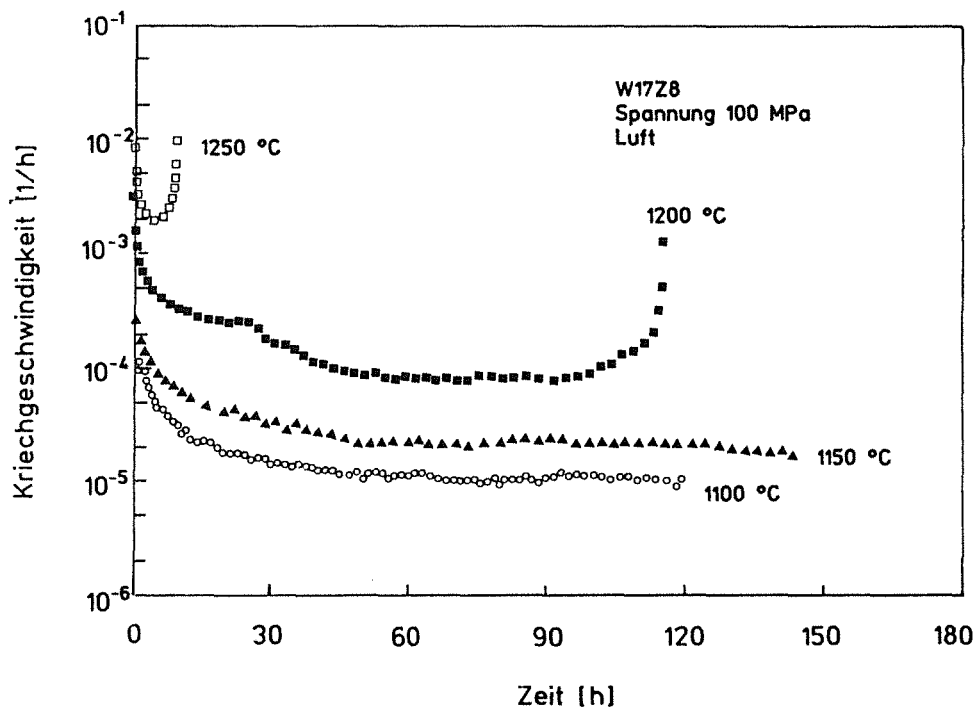
Die ermittelte Kriechkurve (Abb. 4.34, 4.35b) von W17Z8 zeigt folgendes : Unter relativ hohen Spannungen ( $\geq 100$ MPa) läßt sich ein ausgedehnter Bereich primären Kriechens beobachten, bevor stationäres Kriechen erreicht wird. Bei niedrigem Belastungsniveau (<100 MPa) scheint die Kriechkurve von W17Z8 gleich zu sein wie die von W31Z8, es gibt keine stationären Kriechanteile in der gewählten Versuchszeit. Die Kriechgeschwindigkeit ist in der Weise von der Temperatur abhängig, daß zur Erhöhung der Kriechgeschwindigkeit um den Faktor  $10^2$  bei 100 MPa die Temperatur von 1100 auf 1250°C erhöht werden muß. Die Aktivierungsenergie ist bei niedrigen Temperaturen 340 KJ/mol.

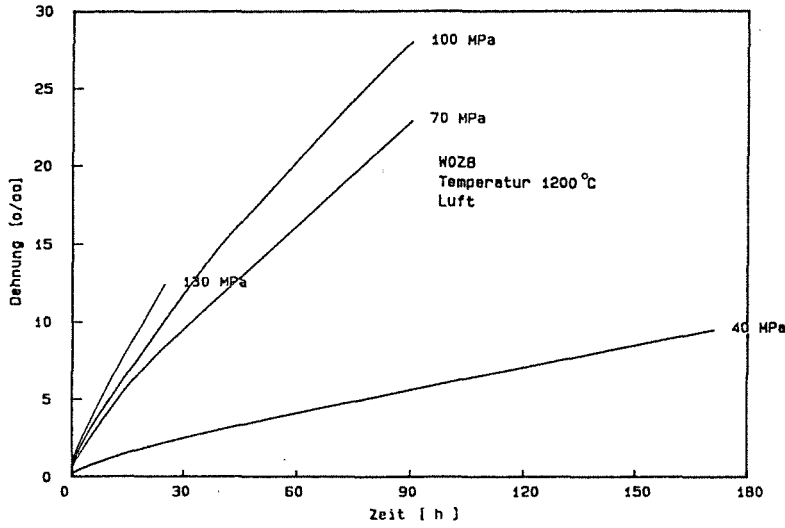
Zum Vergleich der Kriechgeschwindigkeitsdaten mit W0Z8 bei 100 MPa in der gewählten Versuchszeit bei verschiedenen Temperaturen zeigen sich schwankende, tendentiell etwas höher Werte; sie bleiben aber fast in der gleichen Größenordnung. Darüber wird im Kapitel 5 weiter berichtet und diskutiert.

#### Spannungsabhängigkeit

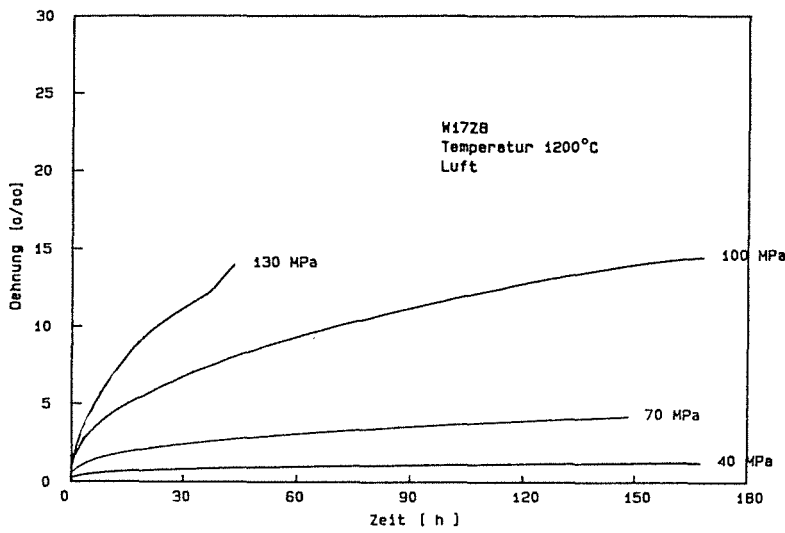
Um den Einfluß der Einlagerung der SiC-Whisker klar zu kennen, wurde eine Reihe von Kriechversuchen mit den Werkstoffen W0Z8 (ohne Whisker) und W17Z8 (mit 21 Vol.% Whisker und 0.3 % Additiven) unter 40, 70, 100, 130 MPa durchgeführt.

In Abb. 4.35 sind die ermittelten Kriechkurven wiedergegeben. Der Vergleich der Kriechkurven der beiden Werkstoffe bei niedrigem Belastungsniveau (< 100 MPa) macht deutlich, daß die Einlagerung der Whisker den Kriechwiderstand verbessern kann. Während die Kriechgeschwindigkeit von W0Z8 unter 40 MPa (70 MPa) bei 1200°C  $4.8 \cdot 10^{-5}/h$  ( $2.2 \cdot 10^{-4}/h$ ) beträgt, ist sie bei W17Z8 mit  $2.1 \cdot 10^{-6}/h$  ( $9.9 \cdot 10^{-6}/h$ ) über eine Größenordnung kleiner, obwohl W17Z8 0.3 Gew.% Additive enthält.

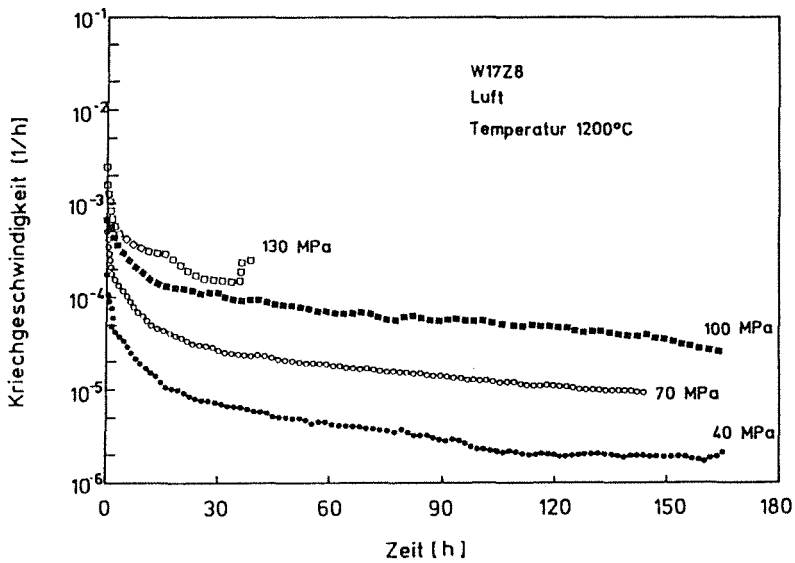
(a)  $\epsilon$  gegen  $t$ (b)  $\text{Log } \dot{\epsilon}$  gegen  $t$ Abb. 4.34 : Kriechkurven von W17Z8 in Luft bei  $\sigma = 100$  MPa



(a)  $\epsilon$  gegen  $t$ , W0Z8  
(ohne Whisker)



(b)  $\epsilon$  gegen  $t$ , W17Z8  
(mit 21 Vol.%  
Whisker)



Log  $\dot{\epsilon}$  gegen  $t$ , W17Z8  
(mit 21 Vol.%  
Whisker)

Abb. 4.35 : Kriechkurven von whiskerfreier und whiskerhaltiger  $Al_2O_3/ZrO_2$ -Keramik in Luft bei 1200°C

Die Kriechkurve des Materials bei höherem Belastungsniveau ( $\geq 100$  MPa) bei  $1200^{\circ}\text{C}$  zeigt eine interessante Erscheinung: Zuerst sind Kriechdehnung und Kriechgeschwindigkeit größer als bei W0Z8, dann kleiner (Abb. 4.36). Die Kriechgeschwindigkeiten von beiden Materialien nach längerer Versuchszeit liegen in der gleichen Größenordnung.

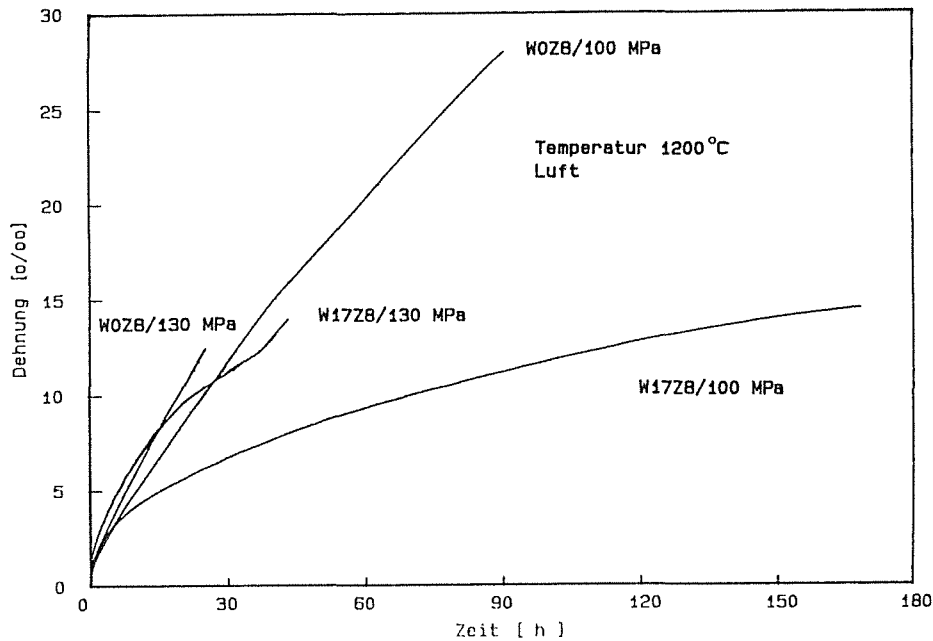


Abb. 4.36 : Zum Vergleich der Kriechkurven der Materialien W0Z8 und W17Z8

Die Spannungsexponenten betragen bei  $1200^{\circ}\text{C}$  und 40 - 100 MPa 3, 100 - 130 MPa  $\geq 4.6$  (Abb. 4.29), bei  $1080^{\circ}\text{C}$  1.9 (nach Verfestigung  $\sim 4$ ).

(b) W17Z12 (12 Gew.%  $\text{ZrO}_2$ , 1 Gew.% Additive)

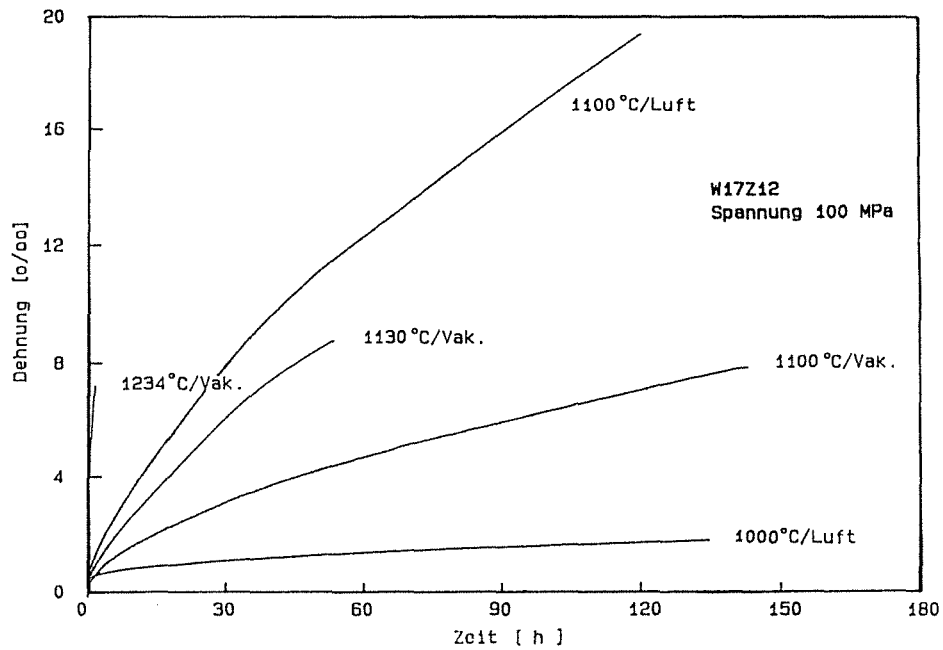
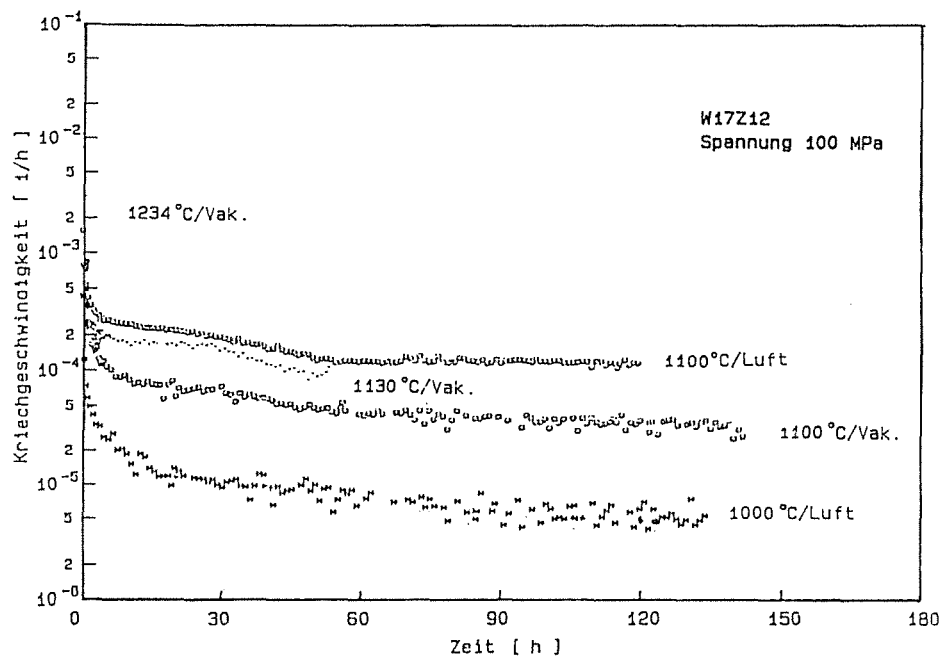
Die Kriechgeschwindigkeit der Materialien mit Sinterhilfsmitteln ist relativ hoch (Abb. 4.37). Die Kriechgeschwindigkeit von W0Z8 (8 Gew.%  $\text{ZrO}_2$ , ohne Additive) beträgt  $2.3 \cdot 10^{-6}$  bei  $1100^{\circ}\text{C}/100$  MPa nach der Versuchszeit 100h und W17Z12 erreicht unter den gleichen Bedingungen schon  $1.18 \cdot 10^{-4}/\text{h}$ . Die Kriechgeschwindigkeit bei 100 MPa des Materials, das zwar mit SiC-whiskerverstärkt ist, aber mehr Additive enthält, ist höher als die der Matrix ohne Whisker. Ähnliche Ergebnisse wurden auch im  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mit 15 Vol.%

Whisker und 7 mol% Additiven ermittelt [17]. Das Kriechverhalten der whiskerverstärkten Verbundwerkstoffe ist besonders additivempfindlich. Die Aktivierungsenergie  $Q$  beträgt 453 KJ/mol.

Die Spannungsexponenten wurden auf den Kriechkurven bei verschiedenen Belastungen und Temperaturen ermittelt. Die  $n$ -Werte betragen bei 1050°C 1.6 ; bei 1100°C, 3.2.

#### (4) Kriechen im Vakuum

Einige Kriechversuche wurden für W17Z12 im Vakuum bei Temperaturen von 1234, 1130 und 1100°C unter 100 MPa durchgeführt. Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 4.37 und Tabelle 4.4b wiedergegeben. Die Kriechkurve zeigt annähernd sekundäres Kriechen bei der gewählten Versuchsbedingungen erst nach langen Zeiten. Im Vergleich zur Kriechgeschwindigkeit mit dem gleichem Material an Luft gibt es keine großen Unterschiede. Im Vakuum ist die Kriechgeschwindigkeit nur wenig niedriger als an Luft. Die Aktivierungsenergie beträgt bei 1100°C ca. 300 KJ/mol und ist niedriger als an Luft.

(a)  $\epsilon$  gegen  $t$ (b)  $\dot{\epsilon}$  gegen  $t$ Abb. 4.37 : Kriechkurven von W17Z12 im verschiedenen Atmosphären bei  $\sigma = 100$  MPa

### (5) Kriechen nach dem Glühen

Die Kriechkurven der Proben mit Voroxidation und die der nicht voroxidierten Proben unter gleichen Versuchsbedingungen sind in Abb. 4.38 dargestellt. Der Vergleich der Kriechergebnisse mit und ohne Voroxidation zeigt nur unwesentliche Unterschiede. Unter den gewählten Versuchsbedingungen ist eine wesentliche Beeinflussung des Kriechverhaltens durch die Oxidationsbehandlung nicht erkennbar.

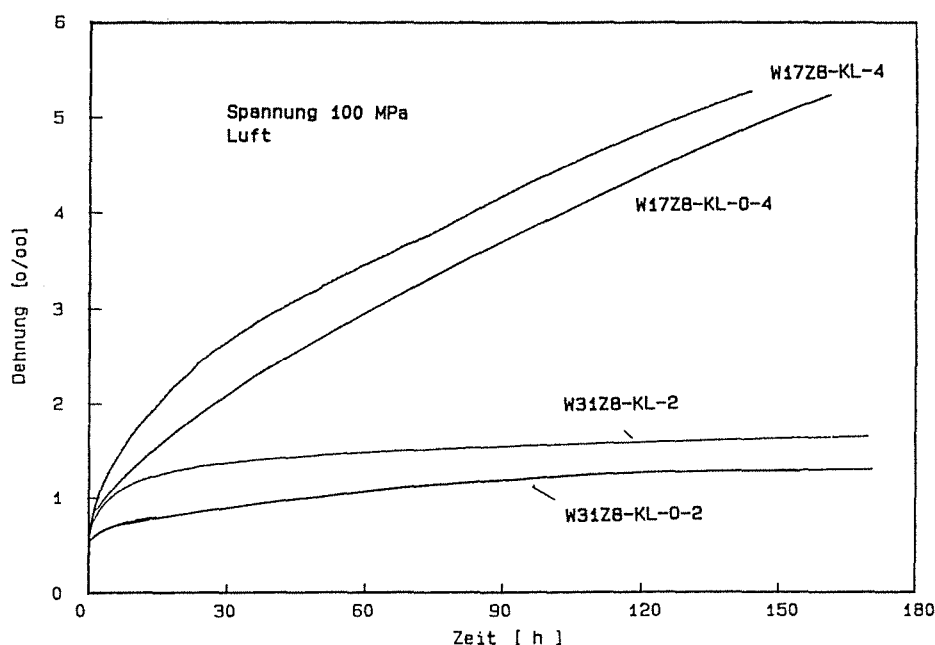


Abb. 4.38 : Vergleich der gemittelten Kriechkurven von W17Z8 (21 Vol.% SiC-Whisker) und W31Z8 (37 Vol.% SiC-Whisker) im Anlieferungszustand und nach einer Voroxidationsbehandlung,

W17Z8-KL-4: Anlieferungszustand, Kriechen bei 1150°C und 100 MPa

W17Z8-KL-O-4: Voroxidationsglühung (1200°C,100 h), Kriechen bei 1150°C und 100 MPa

W31Z8-KL-2: Anlieferungszustand, Kriechen bei 1200°C und 100 MPa

W31Z8-KL-O-4: Voroxidationsglühung (1200°C,100 h), Kriechen bei 1200°C und 100 MPa



### 4.3.2 Gefüge

#### (1) REM

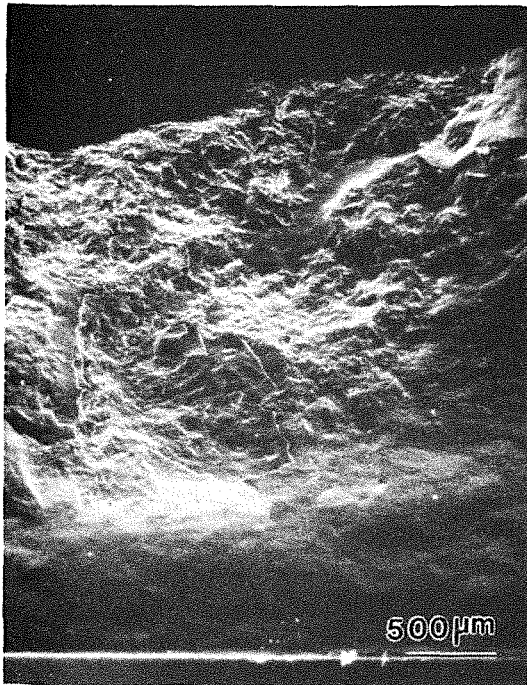
##### (a) Bruchfläche

##### Bruchfläche der beim Kriechversuch gebrochenen Proben

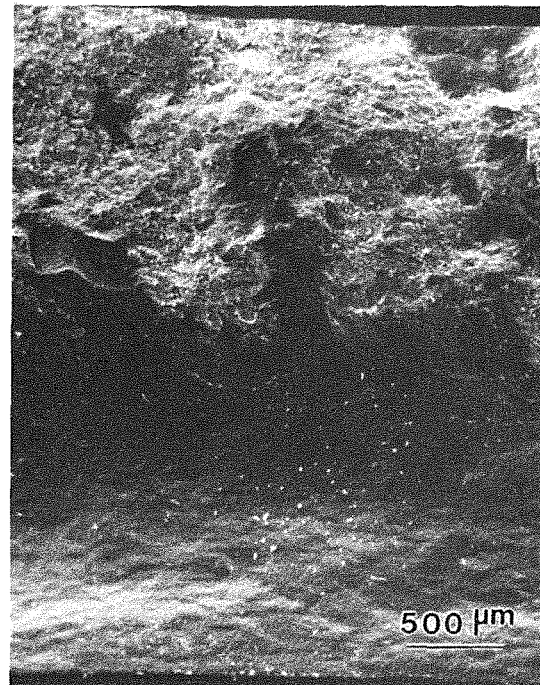
Die Übersichtsaufnahmen der Bruchflächen von SiC-whiskerverstärkten Keramiken sind in Abb. 4.39 dargestellt. Sie zeigen Zug- und Druckzonen. Die Zugseite ist als helle Bruchfläche und die Druckseite als dunkle Bruchfläche zu erkennen. An der hellen Bruchfläche ist die Rauigkeit höher. Dort hat wahrscheinlich langsames Rißwachstum stattgefunden. Manchmal gehen die Kriechrisse von Fehlern oder Kanten aus, die wahrscheinlich herstellungsbedingt oder durch Oxidation entstanden sind. Es lassen sich zwei Bereiche im langsamen Rißwachstumbereich unterscheiden. Ein dunkler Bereich, der stark oxidiert ist und der schon während des Kriechens Poren oder Risse zeigte (Abb. 4.39c), und ein anderer Bereich, der nur leicht oxidiert ist und der wahrscheinlich gegen Ende der Bruchzeit gebrochen ist (Abb. 4.39d). In diesem Bereich kann man deutlich Whisker-debond oder pull-out beobachten (siehe Markierungen).

##### Bruchfläche der nach dem Kriechen bei Raumtemperatur gebrochenen Proben

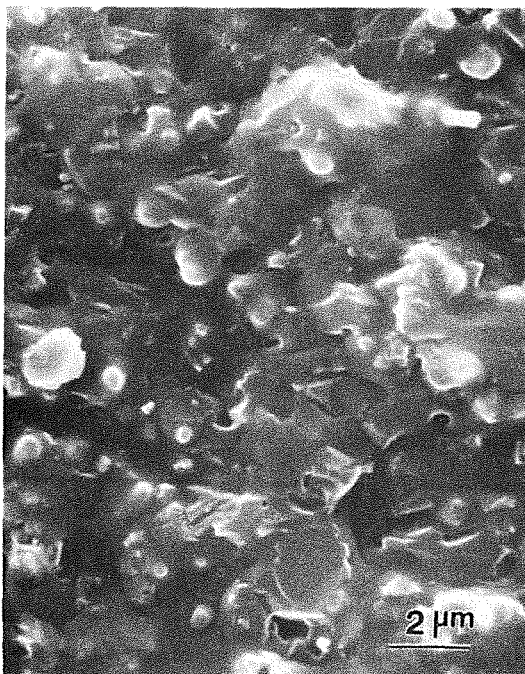
Die Oberfläche der Proben von SiC-whiskerverstärktem  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  hat einen Überzug, der aus glasartig reflektierenden Erhebungen besteht. Es zeigt sich, daß die Proben während des Kriechversuchs an Luft leicht oxidierten. In der Bruchfläche am Rande sind viele Poren zu sehen, die durch Entstehung von  $\text{CO}_2$  (oder CO) im oxidierten Bereich oder durch Kriechverformung entstanden (Abb. 4.40). Auf den Aufnahmen der Bruchfläche erkennt man einen transkristallinen Bruch. Darauf sind "debond" oder "pull out" von Whiskern zu erkennen. Die meisten Whisker weisen im Zentrum Poren auf. Einige kleine sphärische Teilchen liegen auf SiC-Whisker vor (Abb. 4.40d). Wahrscheinlich handelt es sich um eine Glasphase, die leicht auf den Whiskern adhärirt. Mikrorisse und Poren liegen überwiegend an Korngrenzen vor.



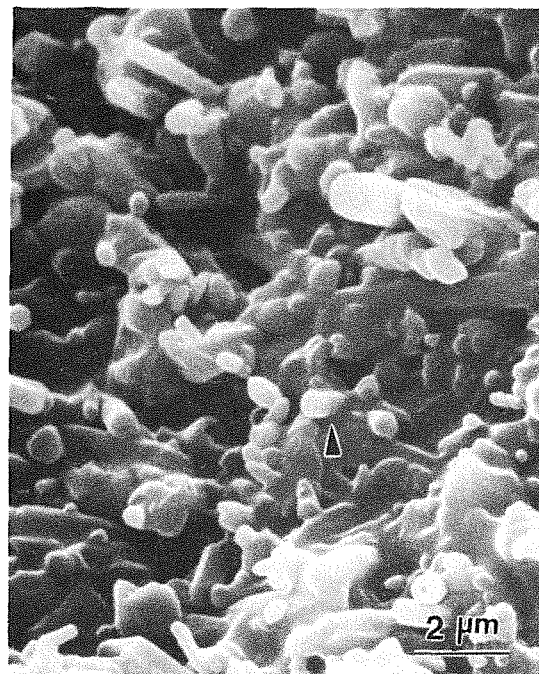
(a) W17Z8-KL-2,  
(Kriechbedingungen: 1200°C  
100 MPa,  $t \sim 115\text{h}$ ,  $\epsilon \sim 2.1\%$ ).



(b) W31Z8-KL-8  
(Kriechbedingungen: 1300°C  
130 MPa,  $t \sim 19\text{h}$ ,  $\epsilon \sim 0.57\%$ )

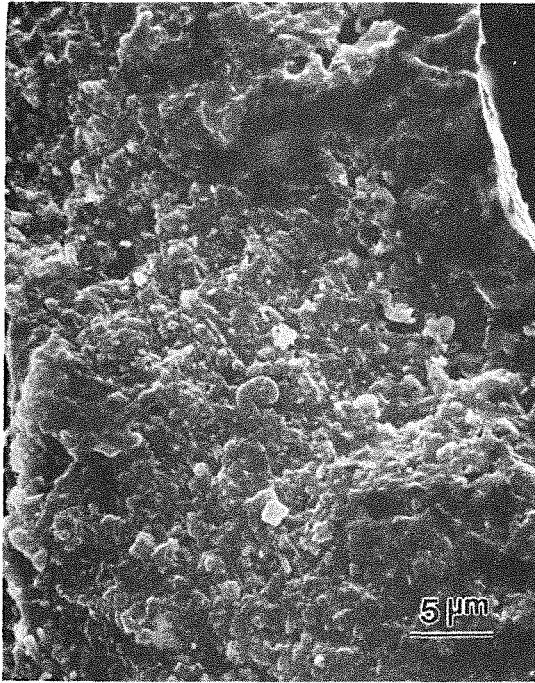


(c) dunkler Bereich in der  
Zugspannungsseite von (b)

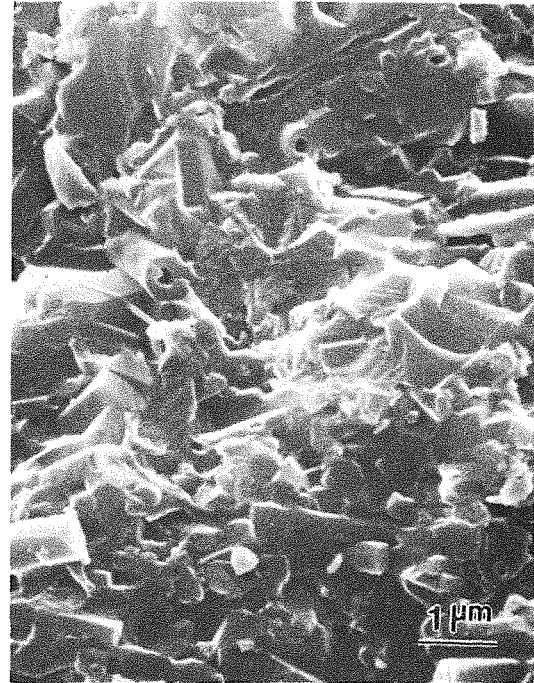


(d) heller Bereich in der  
Zugspannungsseite von (b)

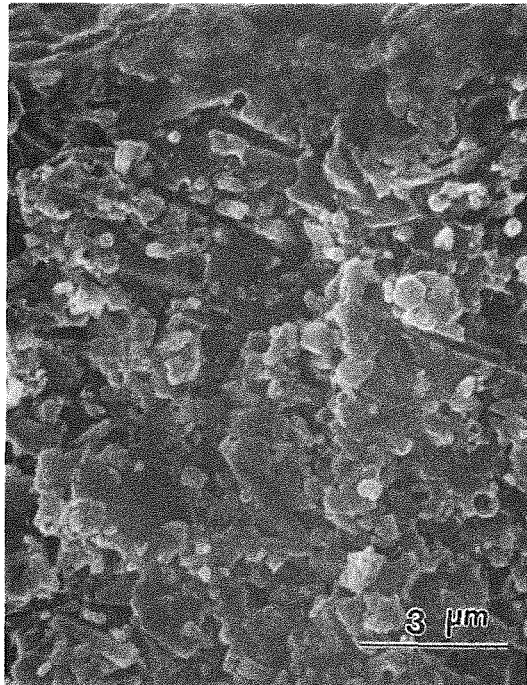
Abb. 4.39 : Kriechbruchfläche während Kriechen von der whiskerverstärkten  
 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Keramiken



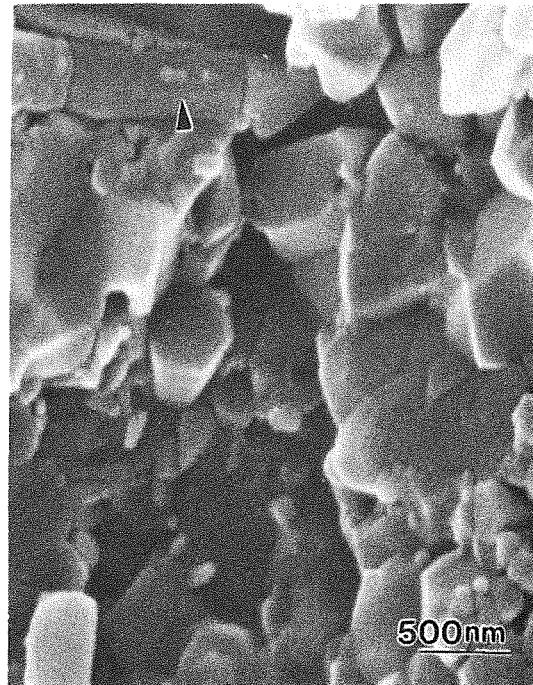
(a) W17Z12-KL-2  
(Kriechbedingungen: 1100°C  
100 MPa,  $t \sim 120\text{h}$ ,  $\epsilon \sim 1.9\%$ )



(b) W31Z8-KL-3 (ca. 0.7mm vom  
Rand)(Kriechbedingungen: 1250°C  
100 MPa,  $t \sim 126\text{h}$ ,  $\epsilon \sim 0.24\%$ )



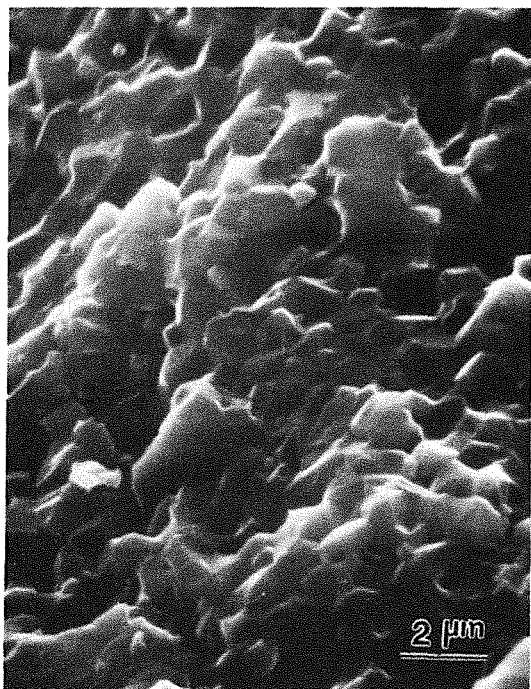
(c) W17Z12-KV-1  
(Kriechbedingungen: 1234°C, Vak.  
100 MPa,  $t \sim 1.4\text{h}$ ,  $\epsilon \sim 0.7\%$ )



(d) Vergrößerung von (c)

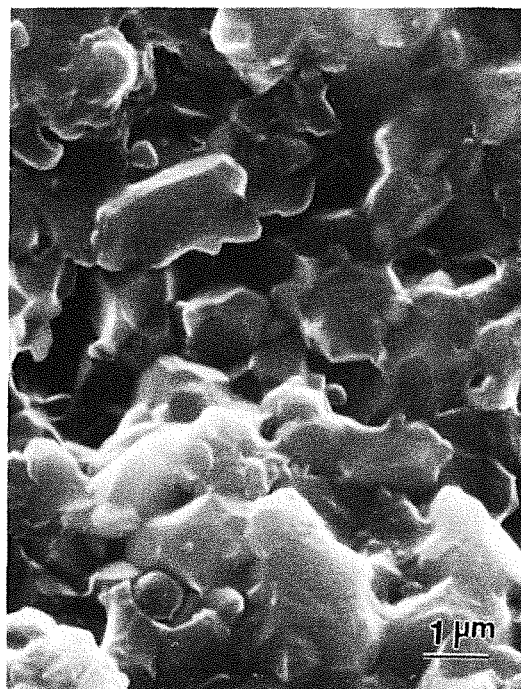
Abb. 4.40 : Bruchfläche nach dem Kriechversuch von der whiskerverstärkten  
 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Keramiken

Im Vergleich mit der Bruchfläche von Proben mit SiC-Whiskern zeigen die Bruchflächen von W0Z8 (ohne Whisker) kantig interkristallinen Bruch (Abb. 4.41). Darauf sind nur Poren und Kornseparationen zu erkennen. Diese liegen vorwiegend an Tripelpunkten oder in Korngrenzen vor.



(a) W0Z8-KL-2

(Kriechbedingungen: 1200°C  
100 MPa, t ~ 110h,  $\epsilon$  ~ 2%)



(b) W0Z8-KL-3

(Kriechbedingungen: 1250°C  
100 MPa, t ~ 15h,  $\epsilon$  ~ 2.2%)

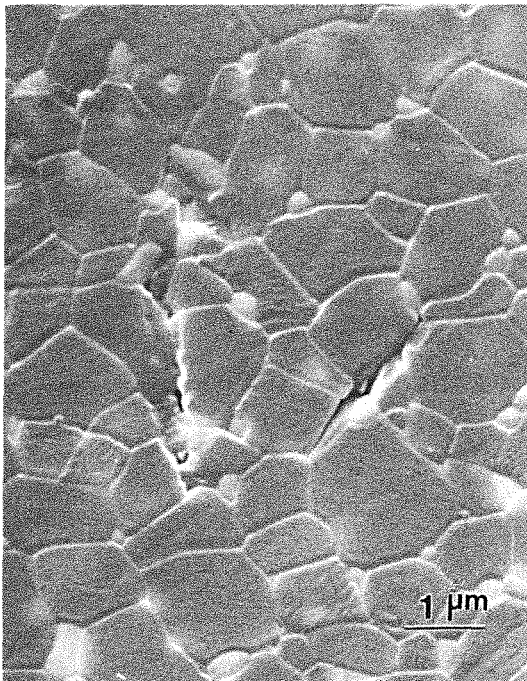
Abb. 4.41 : Bruchfläche an der Zugspannungsseite nach dem Kriechversuch von W0Z8

### (b) Kriechporen und Kriechriß

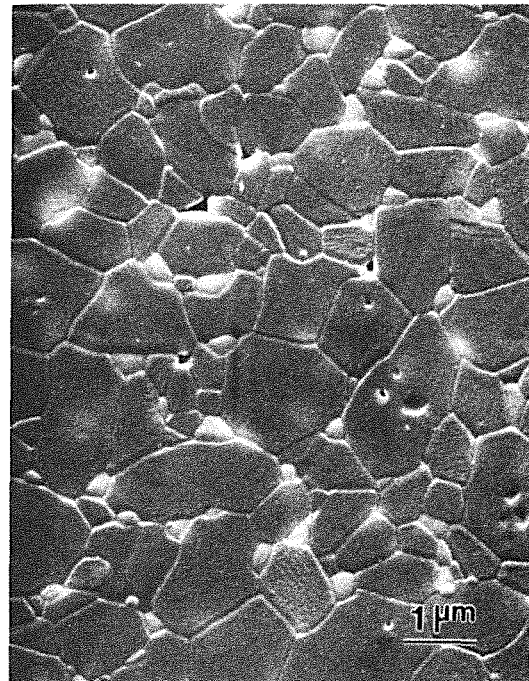
#### Oberfläche

Die Oberfläche von der Zugseite der W0Z8 (ohne Whisker) weist keine Kriechrisse auf, die mit bloßem Auge sichtbar wären, auch die lichtmikroskopische Betrachtung an thermisch geätzten Proben zeigen keine verbreiterten Risse, sondern Porosität oder sehr kurze Mikrorisse, die homogen in der Oberfläche verteilt sind (Abb. 4.42). Nach der Kriechverformung verändern sich die Körner von einer gekrümmten mehreckigen zu einer glatten Form, die wahrscheinlich durch Korngleiten verursacht wird. Die Poren bilden sich an den Tripelpunkten oder Korngrenzen, hier in einer Größe von ~ 50-150 nm; runde Poren in den Korngrenzen wurden kaum gefunden. Es bilden sich auch keilförmige Hohlräume (wedge-type-cavities), hier in einer Länge von ~ 200-400 nm.

Schließlich kommt es zur völligen Trennung der Körner in einem Winkel von  $45^\circ$  zur Zugrichtung. Die Mikrorisse haben eine Länge von  $\sim 0.5 - 2 \mu\text{m}$  (ein oder zwei Korngrößen).



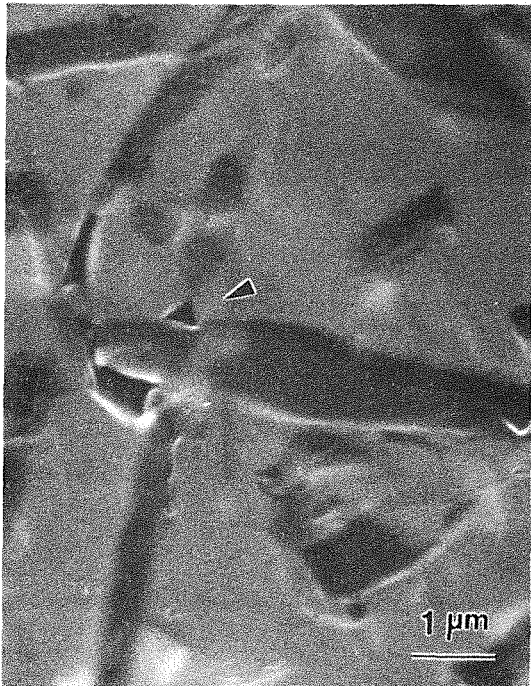
(a) W0Z8-KL-11  
(Kriechbedingungen:  $1200^\circ\text{C}$   
 $130 \text{ MPa}$ ,  $t \sim 25\text{h}$ ,  $\epsilon \sim 1.2\%$ )



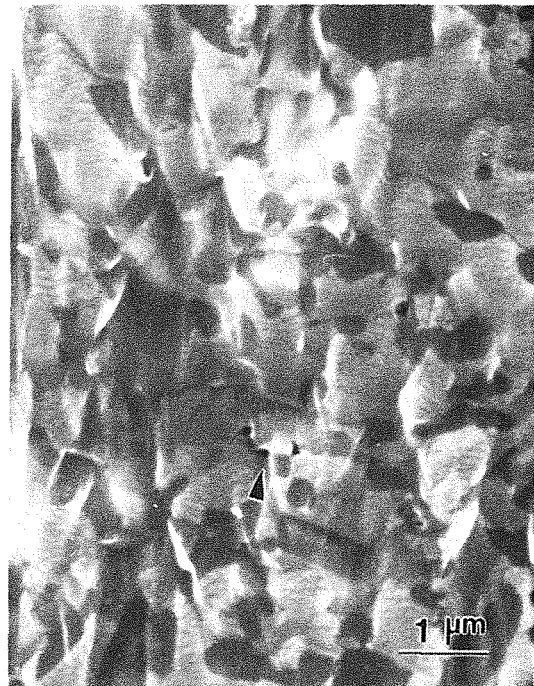
(b) W0Z8-KL-2  
(Kriechbedingungen:  $1200^\circ\text{C}$   
 $100 \text{ MPa}$ ,  $t \sim 110\text{h}$ ,  $\epsilon \sim 2\%$ )

Abb. 4.42 : REM-Aufnahme der Oberfläche der verformten Biegeprobe W0Z8

Die Poren- und Rißverteilung im SiC-whiskerverstärkten  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  ist ganz anders. Auf der polierten Oberfläche der Zugspannungsseite kann man deutlich erkennen, daß bei niedrigen Temperaturen und niedrigem Spannungsniveau keine verbreiterten Risse gefunden werden können. Die Poren, bei denen es sich sowohl um Sinter- als auch um Kriechporen handeln kann, treten an den Grenzen der SiC-Whisker auf, wo die Spannung durch End-Wirkung der Whisker konzentriert wird (Abb. 4.43). Bei hoher Belastung ( $\geq 100 \text{ MPa}$ ) und relativ hohen Temperaturen ( $1300^\circ\text{C}$  für W31Z8,  $1200^\circ\text{C}$  für W17Z8) treten die Kriechrisse auf. Sie verteilen sich inhomogen, entstehen nur in solchen Bereichen, wo Whisker oder wahrscheinlich mehr Additive sich konzentrieren, oftmals an den Kanten (Abb. 4.44). In anderen Bereichen wurden keine Mikrorisse bei hoher Vergrößerung (bis  $\times 11000$ ) gefunden. Die Kriechporen bilden sich zunächst an den Tripelpunkten, der Grenze SiC/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder dem Ende der SiC-Whisker, wo die Eigenspannung konzentriert ist oder Glasphase (durch Additive oder Oxidation) vorliegt. Bei weiterer Belastung vergrößern und verbinden sie sich zu Mikrorissen. Sobald eine kritische Länge erreicht wird, brechen die Proben (Abb. 4.45).

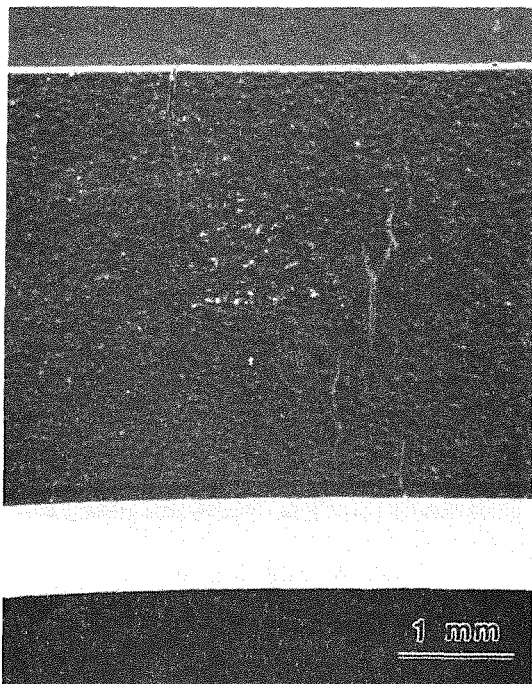


(a) W17Z8-KL-3  
(Kriechbedingungen: 1250°C  
100 MPa,  $t \sim 9\text{h}$ ,  $\epsilon \sim 2.4\%$ )

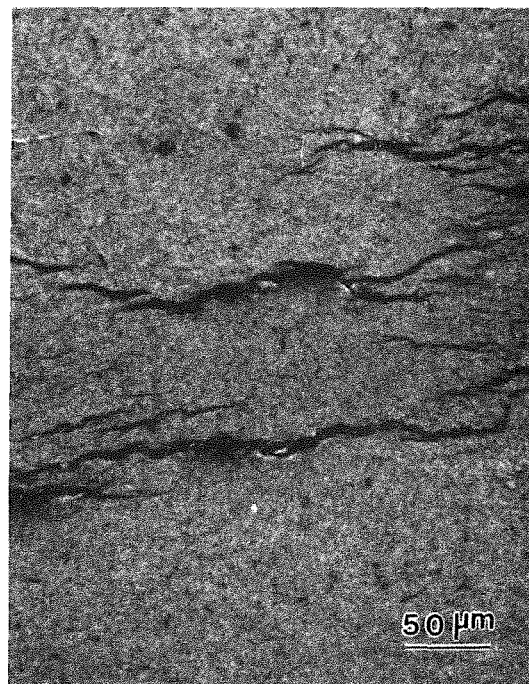


(b) W31Z8-KL-3  
(Kriechbedingungen: 1250°C  
100 MPa,  $t \sim 126\text{h}$ ,  $\epsilon \sim 0.24\%$ )

Abb. 4.43 : Mikroporen in der Oberfläche der Zugspannungsseite, Ionengeätzt



(a) W17Z8-KL-3

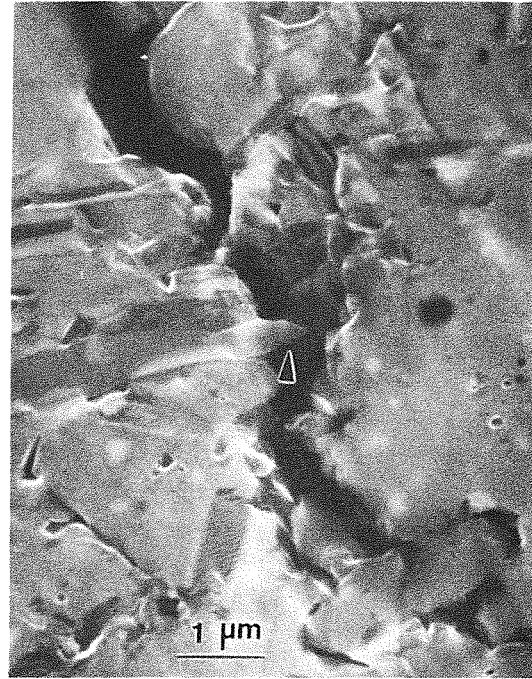


(b) poliert

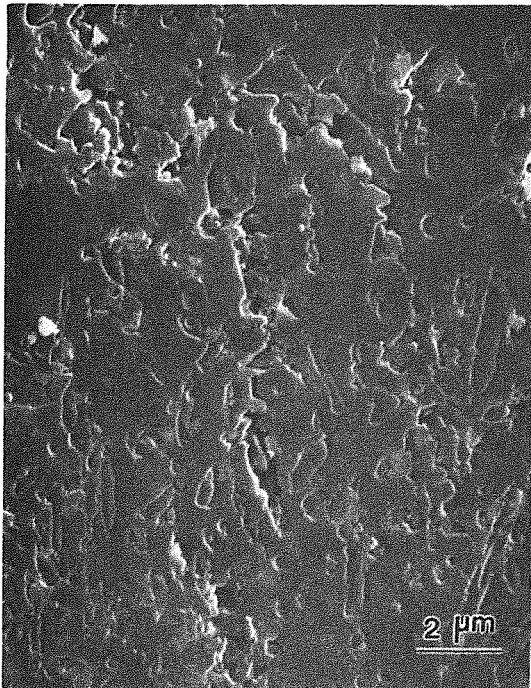
Abb. 4.44 : Kriechriß in der Oberfläche der Zugspannungsseite von W17Z8



(a) W17Z8-KL-3, poliert



(b) W17Z8-KL-3, Ionengeätzt



(c) W17Z8-KL-3  
 (Kriechbedingungen: 1250°C  
 100 MPa,  $t \sim 9\text{h}$ ,  $\epsilon \sim 2.4\%$ )  
 thermisch + 4 % HF geätzt



(d) W17Z8-KL-6  
 (Kriechbedingungen: 1200°C  
 100 MPa,  $t \sim 54\text{h}$ ,  $\epsilon \sim 1.9\%$ )  
 thermisch + 4 % HF geätzt

Abb. 4.45 : Mikroporen und -risse im Gefüge nach dem Kriechen von W17Z8

Aus Abb. 4.45 kann man auch erkennen, daß in der Umgebung der Risse starke Gefügeschädigungen durch Kornseparation oder Oxidation auftreten. Durch eine leichte Ätzung mit HF wurden die Risse stark verbreitert, dadurch zeigt sich, daß zusätzlich Glasphase während dem Kriechen in diesem Bereich entstanden ist.

Die Whisker können durch Rißüberbrückung oder Rißablenkung das Mikrorißwachstum beim Kriechprozess behindern, was im REM beobachtet wurde (Abb. 4.45-46).

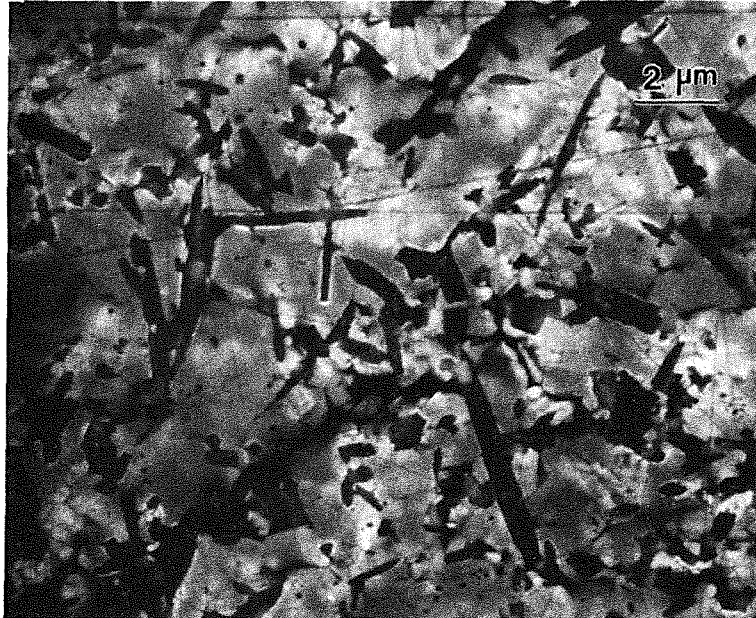


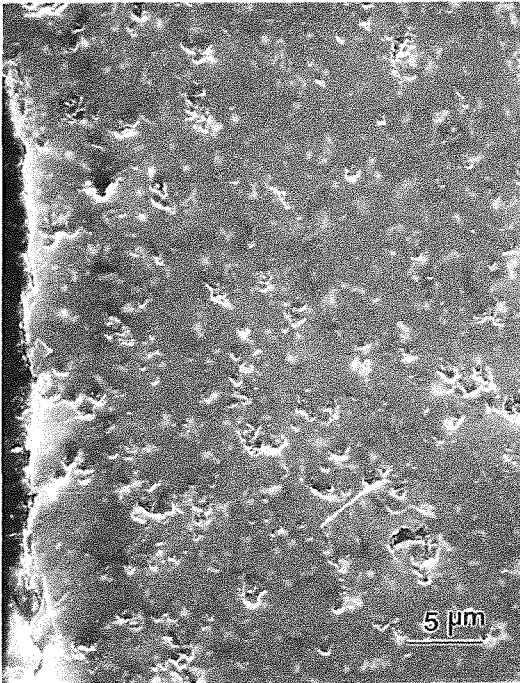
Abb. 4.46 : Kriechrißverlauf in W17Z8 (Kriechbedingungen: 1200°C, 100/130 MPa, t ~ 54h,  $\epsilon \sim 1.9\%$ )

### Querschnitt

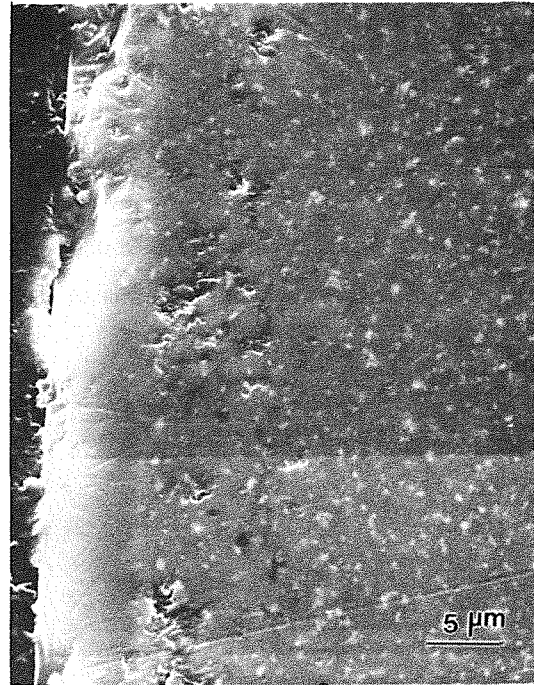
Im Querschnitt (Abb. 4.47) erkennt man, daß sich die Kriechporen unregelmäßig verteilen. Die Poren bilden sich entweder in der Nähe der Grenze zwischen Oxidschicht und Matrix oder ordnen sich flächenhaft in Ebenen an, die senkrecht zur Spannungsrichtung orientiert sind. Sie treten offensichtlich bevorzugt im Bereich, wo sich viele Whisker konzentrieren, oder zwischen zwei Körnern ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ -Whisker) auf, deren Begrenzungen senkrecht zur Spannungsrichtung liegen. In der Probemitte sind kaum Poren zu sehen.

Im Vergleich zur Kriechbruchfläche kann man hier besonders bemerken, daß die Poren, die sich in der Nähe der Grenze zwischen Oxidschicht und Matrix durch den Oxidationsprozess bilden, die Rißquelle sein können (siehe Abb. 4.39).

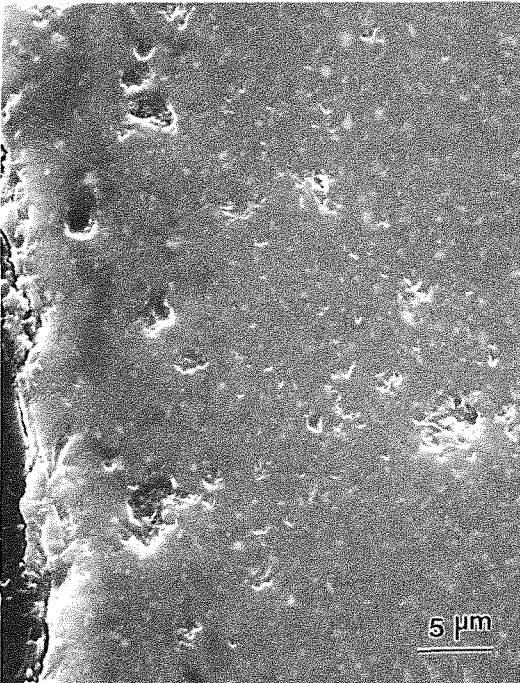




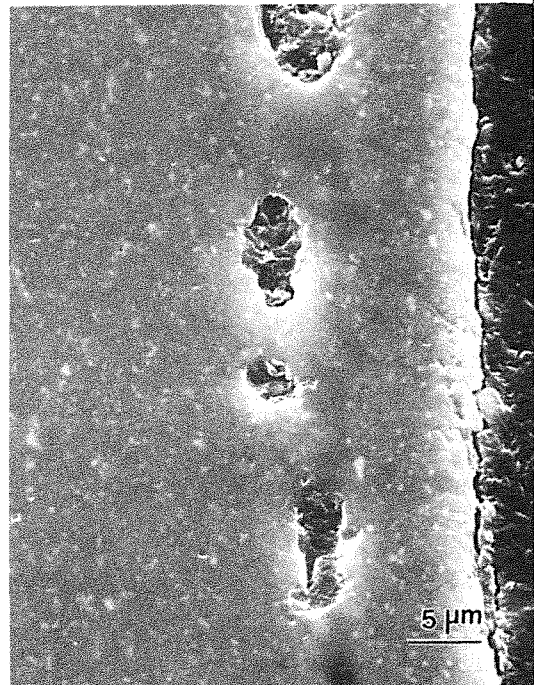
(a) W31Z8-KL-10, Zugseite  
(Kriechbedingungen: 1350°C  
100 MPa,  $t \sim 4.5\text{h}$ ,  $\epsilon \sim 0.53\%$ )



(b) W17Z8-KL-6, Zugseite  
(Kriechbedingungen: 1200°C  
100/130 MPa,  $t \sim 54\text{h}$ ,  $\epsilon \sim 1.9\%$ )



(c) W17Z8-KL-2, Zugseite  
(Kriechbedingungen: 1200°C, 100 MPa,  $t \sim 115\text{h}$ ,  $\epsilon \sim 2.1\%$ )

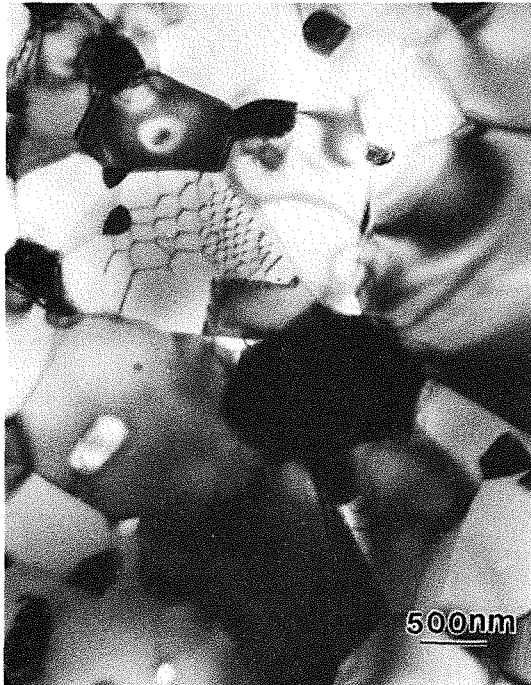


(d) W17Z8-KL-2, Druckseite

Abb. 4.47 : Querschliff der Kriechprobe

(2) TEM

Die Aufnahmen von W0Z8 zeigen, daß einige dreieckige Mikroporen überwiegend an Tripelpunkten auftreten (Abb. 4.48). Manchmal kann man auch Versetzungsnetzwerke und Verletzungslinien an den Korngrenzen beobachten, aber die Versetzungsdichte ist niedrig.



(a)



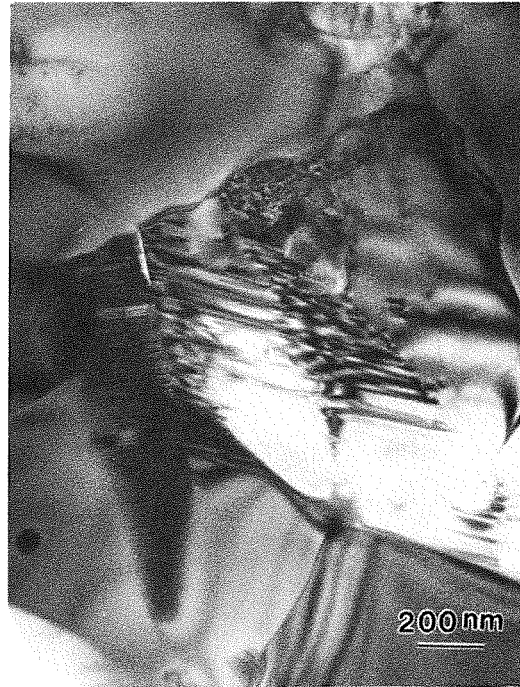
(b)

Abb. 4.48 : Gefüge nach dem Kriechen von W0Z8-KL-2 (Kriechbedingungen: 1200°C, 100 MPa,  $t \sim 110\text{h}$ ,  $\epsilon \sim 2\%$ )

Die TEM-Aufnahme von SiC-whiskerverstärktem  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  zeigt, daß sich zunächst Kriechporen an Tripelpunkten oder den Grenzen  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ -Whisker bilden, dann entlang den Korngrenzen, die senkrecht zur Zugspannungsrichtung liegen, wachsen und zur Bildung von Mikrorissen führen (Abb. 4.49, 4.50a-b). Die Poren sind ca. 40 -130 nm groß. In der Nähe der SiC-Whisker in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix treten manchmal viele parallele Linien-Stapelfehler auf (Abb. 4.51), die durch Gleitvorgänge entstanden sind. Sie lassen erkennen, daß SiC-Whisker die Verformung beim Kriechen behindert haben. Aus dem gleichen Grund treten die Eigenspannungsstrukturen an der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Matrix auf (Abb. 4.50c-d). Es kann auch manchmal beobachtet werden, daß Versetzungsnetzwerke an der Grenze SiC-Whisker/Matrix auftreten, besonders an der Druckspannungsseite (Abb. 4.52). Die Versetzungsdichte ist auch niedrig, so daß kein großer Unterschied zum Zustand vor dem Kriechen bemerkbar ist.



(a) W31Z8-KL-2, Mikroporen in der Grenze  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ -Whisker



(b) W31Z8-KL-2, Mikroriß in der Grenze  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ -Whisker

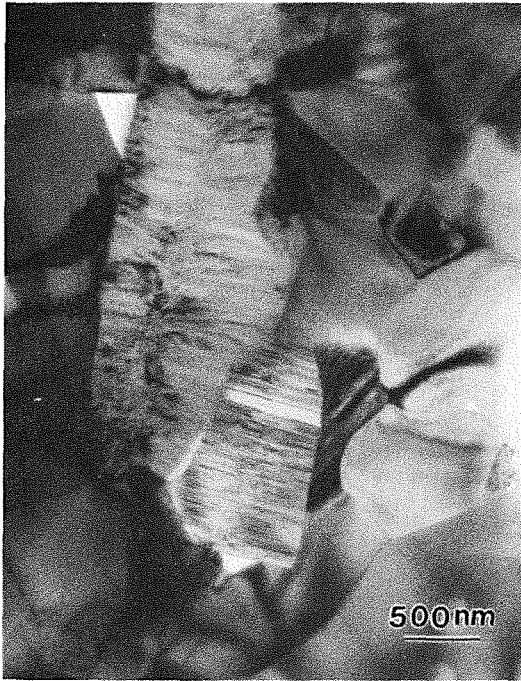


(c) W17Z8-KL-2, Mikroporen und -risse in der Grenze  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ -Whisker



(d) W17Z8-KL-2, Mikroporen und -risse in der Grenze  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ -Whisker

Abb. 4.49 : Mikroporen und -risse im Gefüge nach dem Kriechen von W31Z8 (Kriechbedingungen:  $1200^\circ\text{C}$ , 100 MPa,  $t \sim 170\text{h}$ ,  $\epsilon \sim 0.16\%$ ) und W17Z8 (Kriechbedingungen:  $1200^\circ\text{C}$ , 100 MPa,  $t \sim 115\text{h}$ ,  $\epsilon \sim 2.1\%$ ), Zugseite



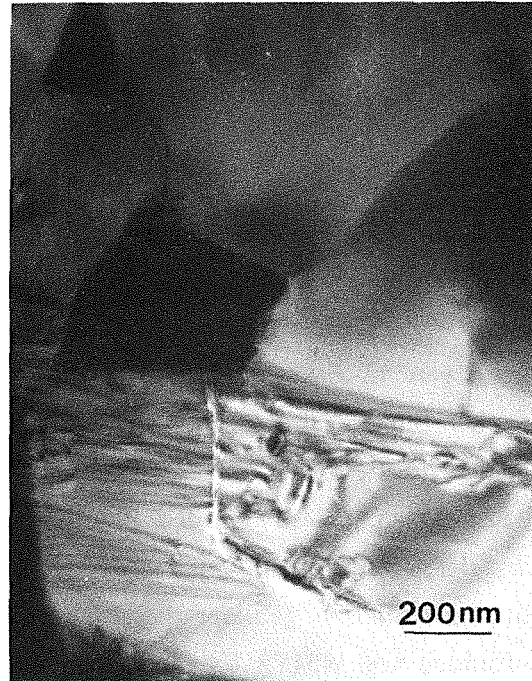
(a) Mikroporen in  
der Grenze  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ -Whisker



(b) Mikroriß in  
der Grenze  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$



(c) Eigenspannungstrukturen  
in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Matrix



(d) Eigenspannungstrukturen  
in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Matrix

Abb. 4.50 : Gefüge nach dem Kriechen von W17Z12-KL-2, Zugseite (Kriechbedingungen:  
1100°C, 100 MPa,  $t \sim 120\text{h}$ ,  $\epsilon \sim 1.9\%$ )



(a) W31Z8-KL-2, Zugseite  
(Kriechbedingungen: 1200°C  
100 MPa,  $t \sim 170\text{h}$ ,  $\epsilon \sim 0.16\%$ )



(b) W31Z8-KL-3, Druckseite  
(Kriechbedingungen: 1250°C  
100 MPa,  $t \sim 126\text{h}$ ,  $\epsilon \sim 0.24\%$ )

Abb. 4.51 : Stapelfehler in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix nach dem Kriechen

Die Grenzflächen SiC-Whisker/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  und SiC-Whisker/ $\text{ZrO}_2$  wurden auch nach dem Kriechen intensiv untersucht. Die Ergebnisse zeigen viele Grenzflächen ohne Glasphase. Abb. 4.53 zeigt eine Aufnahme von der TEM-Untersuchung mit Hochauflösung. Die Gitter von m- $\text{ZrO}_2$  und SiC-Whisker grenzen teilweise unmittelbar aneinander. An manchen Stellen läßt sich eine sehr dünne Schicht erkennen, sie beträgt  $\leq 90$  nm und tritt meistens in der Nähe der Oberfläche der Kriechprobe auf. Die Aufnahme der Probe W31Z8-KL-5 (bei 1200°C und 100-160 MPa bis zum 0.28 % verformt, auf Zugseite ca. 80  $\mu\text{m}$  tief) zeigt z.B., daß sich an der Oberfläche des Whiskers eine dünne Glasphasenschicht gebildet hat (Abb. 4.54). Die andere Abbildung 4.54 zeigt eine Aufnahme von W31Z8-KL-3-D, die bei 1250°C und 100 MPa bis zum 0.24 % verformt wurde. Die Folie liegt auf der Druckspannungsseite ca. 80  $\mu\text{m}$  tief. Auf dieser Aufnahme erkennt man deutlich die SiC-Whisker-Schädigung nach dem Kriechen. Die Glasphase liegt um die kleinen Whisker. Es handelt sich wahrscheinlich um die Oxidationsprodukte.



(a) W31Z8-KL-1, Druckseite  
Versetzungnetz an einem  
SiC-Whisker in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix  
(Kriechbedingungen:  $1100^\circ\text{C}$   
 $100\text{ MPa}$ ,  $t \sim 120\text{h}$ ,  $\epsilon \sim 0.08\%$ )



(b) W17Z12-KV-4, in der Mitte  
Versetzungnetz in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix  
(Kriechbedingungen:  $1130^\circ\text{C}$ , Vak.  
 $100\text{ MPa}$ ,  $t \sim 53\text{h}$ ,  $\epsilon \sim 0.84\%$ )

Abb. 4.52 : Versetzungnetz im Gefüge nach dem Kriechen

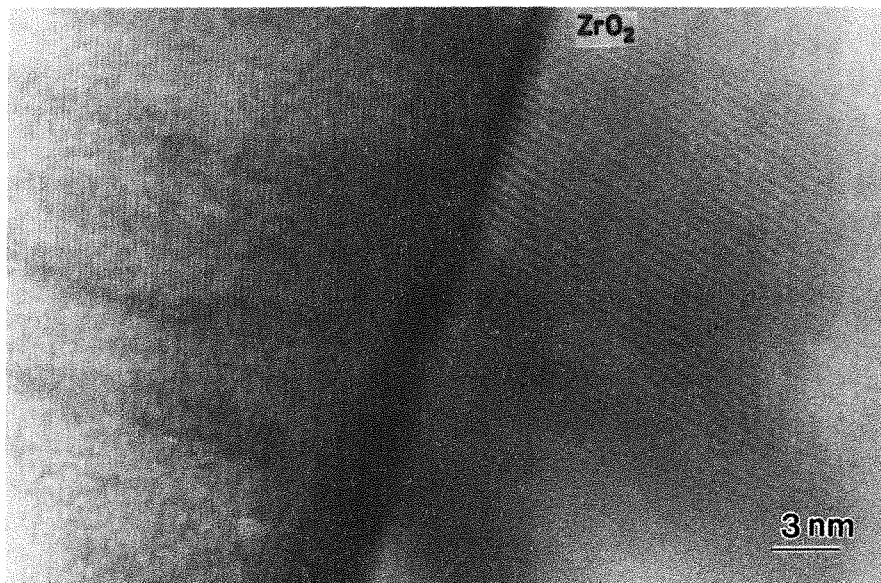
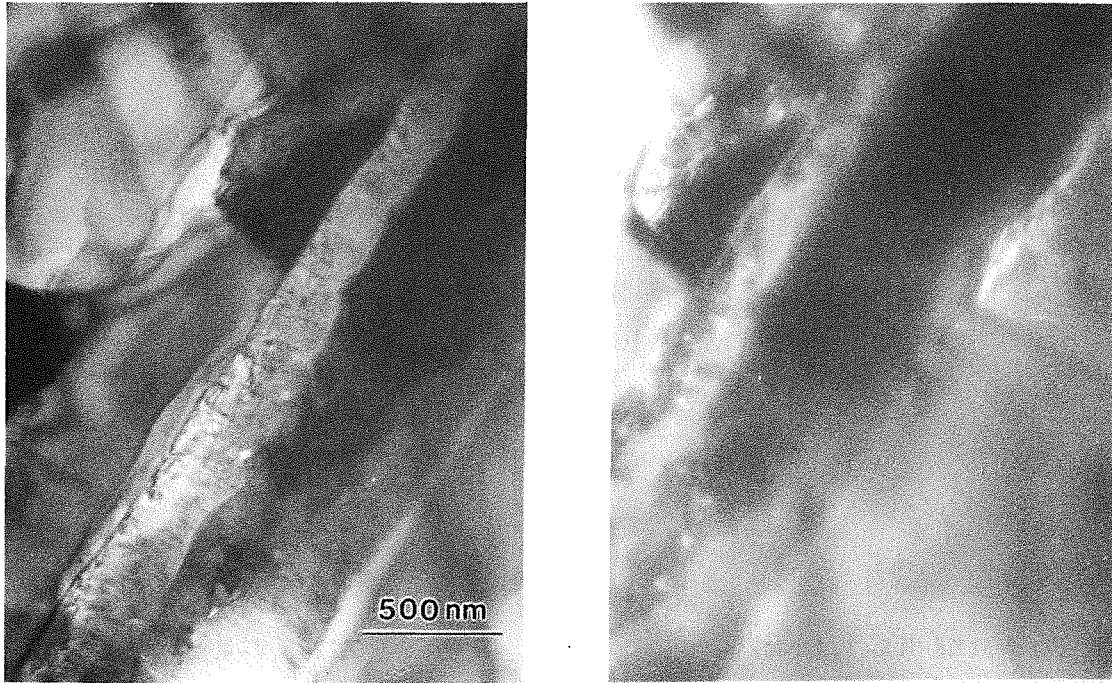


Abb. 4.53 : TEM-Hochauflösungsaufnahme der Grenze SiC-Whisker/ $\text{ZrO}_2$  von  
W17Z12-KL-2 (Druckseite) (Kriechbedingungen:  $1100^\circ\text{C}$ ,  $100\text{ MPa}$ ,  $t \sim 120\text{h}$ ,  $\epsilon \sim 1.9\%$ )



(a) Hellfeld

(b) Dunkelfeld

Abb. 4.54 : Dünne Folien in Probe W31Z8-KL-5 (Zugseite) (Kriechbedingungen: 1200°C, 100/130/160/130/100 MPa,  $t \sim 236\text{h}$ ,  $\epsilon \sim 0.28\%$ )

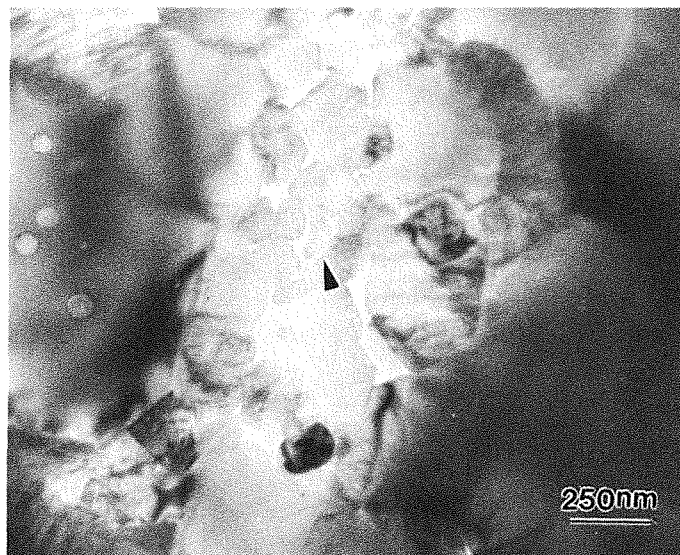


Abb. 4.55 : SiC-Whisker-Schädigung nach dem Kriechen in W31Z8-KL-3, (Druckseite) (Kriechbedingungen: 1250°C, 100 MPa,  $t \sim 126\text{h}$ ,  $\epsilon \sim 0.24\%$ )

### 4.3.3 Phasenanalyse

Die Phasenveränderung nach dem Kriechversuch an Luft wurde mit Hilfe eines Röntgendiffraktometers auf der Zug- und Druckseite der Materialien W31Z8 und W17Z8 bestimmt.

Die Röntgenspektren zeigen nach dem Kriechversuch von W17Z8 (bei Temperaturen von 1100 - 1250°C, Spannungen 40 - 130 MPa) kaum eine Veränderung im Vergleich zum Anlieferungszustand. Es ist ebenso wie beim Oxidationsversuch, daß wahrscheinlich in diesem Temperaturbereich nur Glasphase entsteht.

Das Ergebnis für W31Z8 zeigt dagegen eine komplizierte Erscheinung : Nach dem Kriechversuch mit 1250°C treten schon Mullit-Peaks auf der Zug- und Druckspannungsseite auf, während Mullit-Phase unter Oxidations-Versuchsbedingungen erst bei 1300°C entsteht. Weiterhin zeigen die Röntgenspektren deutlich, daß die Cristobalit-Phase bei den gewählten Kriechversuchsbedingungen an der Zugspannungsseite entsteht. An der Druckspannungsseite zeigen sich keine Cristobalit-Peaks, während sie am Rand auf beiden Seiten auftreten. Abb. 4.56 wurde als Beispiel für diese Spektren dargestellt.

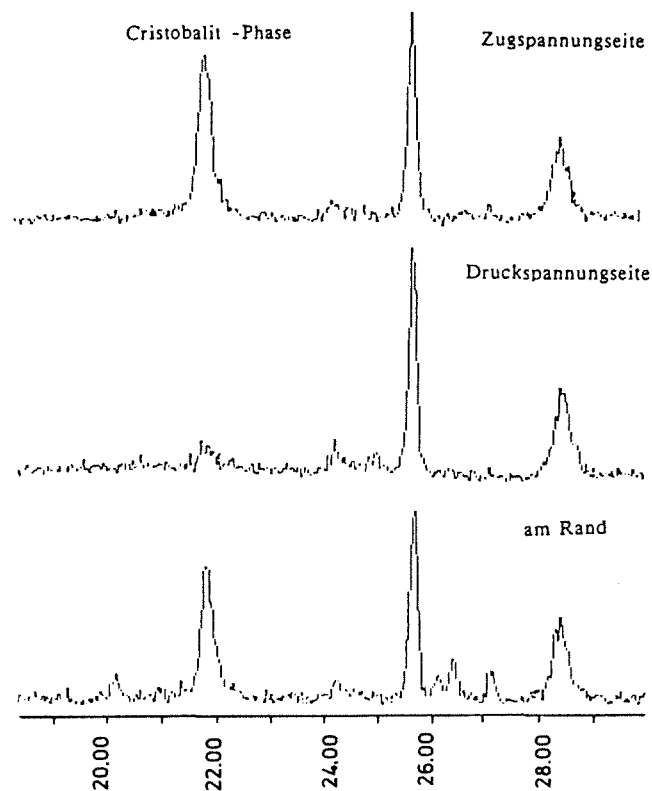


Abb. 4.56 : Die Röntgendiffraktogrammen der Oberfläche von der Probe W31Z8-KL-9 (Kriechbedingungen: 1200°C, 160 MPa,  $t \sim 120\text{h}$ ,  $\epsilon \sim 0.32\%$ )



## 5. Diskussion

### 5.1 Mechanismen der SiC-Whiskerverstärkung in den untersuchten $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Keramiken

#### 5.1.1 Verfestigung

Nach Rice [25] und Shetty [29] soll das Verhältnis  $E_f/E_m > 2$  betragen, und die Verbundfestigkeit Faser/Matrix muß hoch sein, um eine wirksame festigkeitssteigernde Spannungsübertragung zu erreichen. Das Verhältnis der E-Moduli der SiC-Whisker und einer reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix ist mit einem Wert von  $E_{\text{SiC-w}}/E_{\text{Al}_2\text{O}_3} \sim 1.8$  (vgl. Tabelle 2.2, S.11) zu niedrig, um eine ausreichende festigkeitssteigernde Spannungsübertragung zu bewirken. Wie Shetty berechnet, würde die Festigkeitssteigerung nur  $< 10\%$  betragen [29]. Bei Verbundwerkstoff SiC/ $\text{ZrO}_2$  wurde ein Verhältnis von  $E_{\text{SiC-w}}/E_{\text{ZrO}_2} > 2$  vorliegen. Das kann zu einer wirksamen festigkeitssteigernden Spannungsübertragung führen.

Liegt die Matrix zweiphasig vor, kann allerdings die Mischungsregel bzw. das erwähnte  $E_f/E_m$ -Verhältnis nicht direkt angewendet werden. Durch Zusatz von  $\text{ZrO}_2$  reduziert sich der E-Modul des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Basismaterials, wodurch wahrscheinlich eine höhere Festigkeitsteigerung des faserverstärkten Verbundwerkstoffes resultiert als die bei reinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Beim Vergleich der Festigkeiten von drei verschiedenen SiC-whiskerverstärkten  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Keramiken ist die Festigkeit beim höchsten  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt (W17Z12, 17% Whisker, 12%  $\text{ZrO}_2$ ) am höchsten, obwohl der Whiskergehalt niedriger als bei W31Z8 ist.

Hier wird angenommen, daß die Festigkeit der untersuchten SiC-whiskerverstärkten  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Keramiken ( $\text{ZrO}_2$ -Gehalt :  $< 9$  Vol.%) mit der Mischungsregel annähernd berechnet werden kann. Gemäß der Mischungsregel (bei  $\epsilon_{fb} > \epsilon_{mb}$ )

$$\sigma_{vb} = V_f E_f \epsilon_{mb} + (1 - V_f) \sigma_{mb} \quad (2.1.2)$$

und der ermittelten Daten der Matrix ( $\sigma_{mb} = 521 \text{MPa}$ , mit  $\epsilon_{mb} = 0.2\%$ ,  $E_f = 550 \text{GPa}$ ) kann man die Biegefestigkeit von W17Z8 und W31Z8 berechnen. Die berechneten Werte stimmen gut mit den Versuchsergebnissen überein.

### 5.1.2 Zähigkeitsteigerung

Die verschiedenen Mechanismen der Zähigkeitsteigerung wurden schon in Kapitel 2 beschrieben. Hier werden nur die Mechanismen in den untersuchten Materialien diskutiert.

Beide Komponenten --Whisker und  $ZrO_2$ -Teilchen-- können zusammen allerdings zu sehr komplizierten Spannungszuständen führen. Es ist möglich, daß die hohe Scherspannung in der Whisker/Matrix-Grenzfläche durch lokal induzierte Spannungen aufgrund der  $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$ -Umwandlung relaxieren können. Da Mikrorisse an der Grenzfläche Whisker/Matrix schon beim Abkühlen entstehen, ist diese Mikrostrukturkonfiguration günstig im Hinblick auf eine Steigerung der Reißfähigkeit.

Beim Pullout-Mechanismus darf die Länge des Whiskers einen bestimmten Wert nicht überschreiten, der abhängig vom Durchmesser der Whisker ist. Nach den in der Literatur beschriebenen Modellen kann man die kritische Länge berechnen (weil sie abhängig vom Durchmesser ist, wird hier  $l_c/d$  berechnet) :

Termonia Modell (G1. 2.1.5):

$$l_c/d = 2E_f/E_m = 2.8$$

Rosen's Modell (G1. 2.1.7)

für W17Z8  $l_c/d = 4.51$

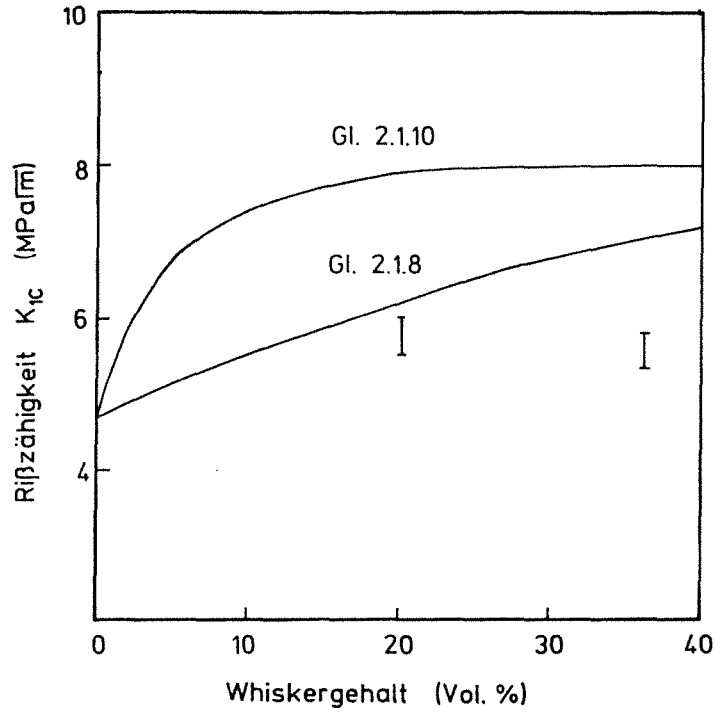
W31Z8  $l_c/d = 3.36$

(für  $E_f$  wurde der Mittelwert 550 GPa der Tokai-Whisker benutzt,  $E_m = 394$  GPa, aus experimentellen Daten)

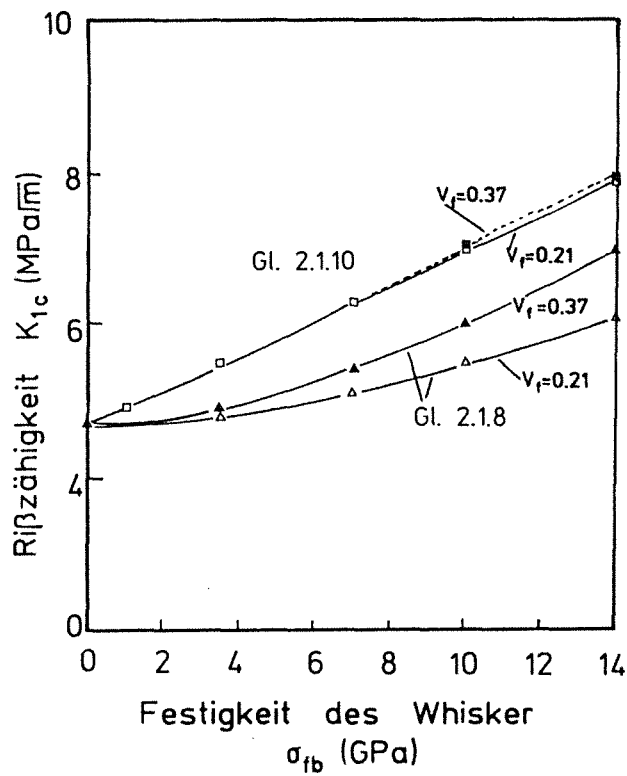
Die ermittelten Werte sind kleiner als der durchschnittliche Streckungsgrad der Whisker in den untersuchten Materialien (~8). Die Whisker der untersuchten Materialien, deren Streckungsgrad klein ist, haben meistens größere Durchmesser, deshalb können die meisten Whisker nicht aus der Matrix herausgezogen werden (kein pull-out-Effekt). Fraktographische Untersuchungen zeigen, daß nur wenige "pull-out"-Whisker auf der Bruchfläche auftreten und wahrscheinlich der Pullout-Mechanismus in den untersuchten whiskerverstärkten Keramiken bei RT keine wichtige Rolle spielt.

Ist der durchschnittliche Streckungsgrad der Whisker größer als  $l_c/d$ , so ist eine Reißüberbrückung möglich. Das 'debond' von Whisker und Matrix wurde deutlich beobachtet (siehe 4.1.3.). Dies zeigt, daß dieser Mechanismus wahrscheinlich die

Hauptrolle spielt. Nach dem Reißüberbrückungs-Modell kann auch der ansteigende  $K_{IC}$ -Wert berechnet werden. Dabei ist die Festigkeit der Whisker der wichtigste Faktor. Wenn die Festigkeit der Whisker zwischen 6 ~ 10 GPa (niedriger als die Daten der Tokai-Whisker) liegt, stimmt die berechnete Reißähigkeit der whiskerverstärkten Keramiken gut mit den ermittelten Daten überein. Abb. 5.1 zeigt die Abhängigkeit des  $K_{IC}$ -Wertes vom Whisker-Gehalt und von der Festigkeit der Whisker. Diese wurden nach zwei Modellen (Abschnitt 2.1.1., Gl.2.1.8 und 2.1.10) auf der Basis unserer Versuchsdaten ermittelt. Es ergibt sich theoretisch ein  $K_{IC}$ -Wert in einer  $Al_2O_3/ZrO_2$ -Keramik mit 37 Vol.% SiC-Whiskern von 7  $MPa\sqrt{m}$  bei einer Festigkeit der Whisker von 14 GPa. Beobachtet wird jedoch  $K_{IC} = 5.4 MPa\sqrt{m}$  bei  $\sigma_{fb} = 7 GPa$ . Dieser Befund ist auf Leerstellenansammlungen im Zentrum der Whisker zurückzuführen, die ein früheres Versagen der Whisker bewirken. Dabei tritt eine Reduzierung von  $\sigma_b$  und  $K_{IC}$  auf, so daß in Vergleich zur  $Al_2O_3/ZrO_2$ -Keramik die Steigerung der Festigkeit und Reißähigkeit der untersuchten SiC-whiskerverstärkten  $Al_2O_3/ZrO_2$ -Keramiken nicht so hoch wie erwünscht ist (für  $\sigma_b$  : 23 ~ 47%;  $K_{IC}$  : 12 ~ 28%).



(a) Zusammenhang zwischen Rißzähigkeit  $K_{Ic}$  und SiC-Whiskergehalt ( $\square$  Meßwerte)



(b) Zusammenhang zwischen Rißzähigkeit  $K_{Ic}$  und Festigkeit der Whisker

Abb. 5.1 : Die Abhängigkeit des  $K_{Ic}$ -Wertes vom Whiskergehalt und der Festigkeit der Whisker

## 5.2 Oxidationsprozeß

### 5.2.1 Stabilität der SiC-whiskerverstärkten $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Keramiken

Der Oxidationswiderstand der SiC-whiskerverstärkten Keramiken ist abhängig von verschiedenen Faktoren. Im Hinblick auf chemische Reaktionen bei der Herstellung und Anwendung des Materials gibt es drei Möglichkeiten :

- (1) Chemische Inkompatibilität der verschiedenen Komponenten : es treten chemische Reaktionen zwischen Matrix, Whisker oder deren Oberflächenschicht auf.
- (2) Gefügestabilität : Entscheidend ist, ob das aus den Komponenten bei der Herstellung entstandene Gefüge bei Beanspruchung über eine lange Zeit und bei hohen Temperaturen thermisch stabil ist.
- (3) Stabilität unter Umgebungsbedingungen : Reaktion mit der Umgebungsatmosphäre in Abhängigkeit der Untersuchungsbedingungen oder vom Herstellungsprozess.

In der vorliegenden Arbeit werden die drei Faktoren auf der Basis thermodynamischer Berechnungen diskutiert.

#### (1) Chemische Kompatibilität zwischen den verschiedenen Komponenten

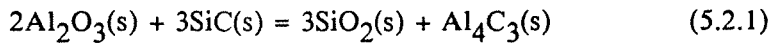
Hier gibt es nicht nur die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten zwischen den Komponenten, sondern auch zwischen den Komponenten und dem Produkt oder zwischen den Produkten, die durch die Reaktion zwischen den Komponenten entstanden sind. Außerdem gibt es bei der thermodynamischen Analyse zwei Möglichkeiten zur Veränderung der freien Energie :

- a) Wenn sie negativ ist, läuft diese Reaktion leicht ab.
- b) Wenn der Aktivierungsgrad der Reaktionsprodukte an der Reaktionsgrenze niedriger als der Gleichgewichtswert ist, kann die Reaktion auch ablaufen.

Aufgrund der sehr komplizierten Phasen-Systeme der untersuchten Materialien wurden hier zur Vereinfachung nur die Reaktions-Möglichkeiten zwischen drei Grenzflächen und deren Auswirkung auf die freie Energie betrachtet.

#### (a) SiC-Whisker/Matrix-Grenzfläche

Zwischen SiC-Whiskern und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gibt es eine direkte Reaktion :



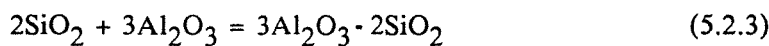
Zwischen SiC-Whisker und  $\text{ZrO}_2$  :



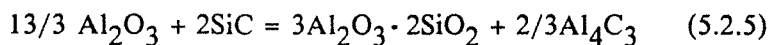
Die Änderung der freien Energie mit steigenden Temperaturen (bis  $1800^\circ\text{C}$ ) ist immer positiv (Abb 5.2), so daß der SiC-Whisker nicht mit der Matrix reagieren kann.

#### (b) Oberflächen-Schicht des Whiskers/Matrix Grenzfläche

SiC-Whisker besitzen in der Regel eine dünne  $\text{SiO}_2$ -Schicht, die bei der Whisker- und Verbundwerkstoffherstellung oder bei der Oxidation entstanden ist. Zwischen  $\text{SiO}_2$  und der Matrix kann folgende Reaktion ablaufen:



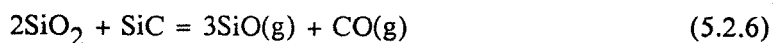
Durch das Entstehen von Mullit oder  $\text{ZrSiO}_4$  reduziert sich die freie Energie. Aus Abb.5.2 läßt sich erkennen, daß die Veränderung der freien Energie bei der Mullitreaktion (Gl.5.2.3) etwas größer ist als bei der Bildung vom Zirkon (Gl. 5.2.4). Deswegen sind die Bildungsbedingungen für die Mullit Phase im untersuchten System günstiger als für Zirkon. Außerdem kann  $\text{SiO}_2$  auch mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine amorphe Aluminiumsilicat-Phase bilden, wie in der Literatur /166,179,180/ beschrieben wurde. Eine Kombination der Reaktion 5.2.1 und 5.2.3, führt zu folgender Reaktion:



Die Änderung der freien Energie ist allerdings positiv.

#### (c) Oberflächen-Schicht des SiC-Whiskers/SiC-Whisker Grenzfläche

Hier gibt es mindestens zwei mögliche Reaktionen:



Die Reaktionen 5.2.6 und 5.2.7 laufen normalerweise nicht ab, weil die Änderung der freien Energie bis  $1700^\circ\text{C}$  positiv ist. Die Reaktionsprodukte von beiden Reaktionen (5.2.6 und 5.2.7) sind gasförmig, so daß auch der Partialdruck in die Überlegung einbezogen werden muß.

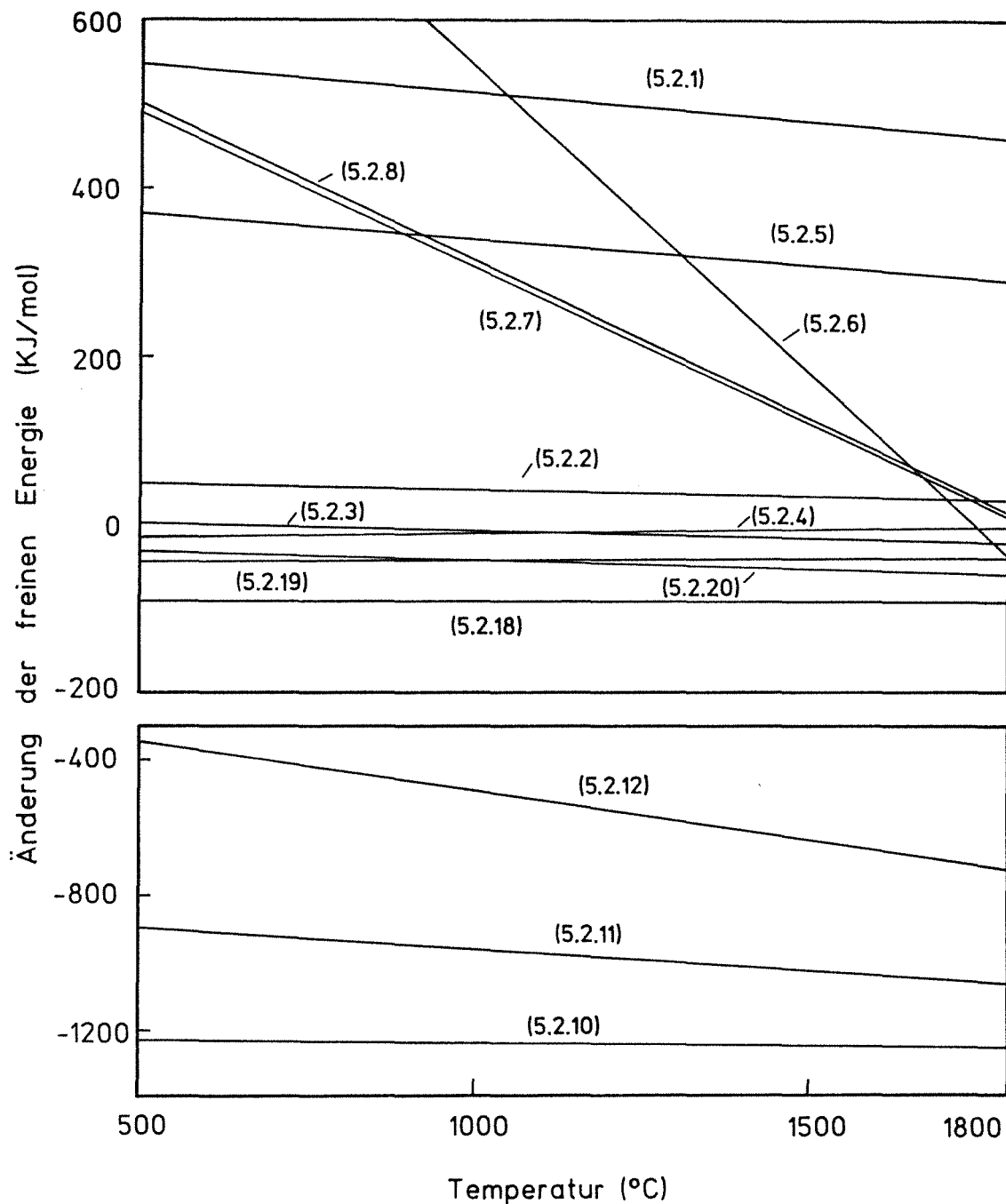
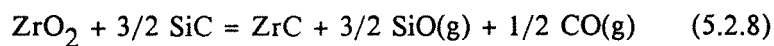


Abb. 5.2 : Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Änderung der freien Energie bei verschiedenen Reaktionen (Die benutzten thermodynamischen Daten stammen aus [190])

Wenn man Reaktion 5.2.2 und 5.2.6 miteinander verbindet, kann folgendes entstehen :



Darüber wurde bereits in einer Veröffentlichung berichtet [181]. Die Reaktion beginnt ab

1400°C in Argon-Atmosphäre, obwohl die Veränderung der freien Energie bis 1800°C noch positiv ist. Da in der Atmosphäre kein CO und SiO vorliegt, können solche Produkte aus der Reaktionsgrenze abdampfen und die Reaktion läuft weiter ab.

## (2) Gefügestabilität

Sofern die SiC-Whisker nur geringe Verunreinigungen enthalten, ist die Tendenz der durch die Verunreinigungen induzierten Zerlegung der Whisker gering. Einen Einfluß auf die Instabilität des Whisker hat jedoch die Oberflächenenergie. Wenn die Oberflächenenergie der Grenzfläche Whisker/Matrix niedriger als die der Grenzfläche Whisker/Schicht des Whiskers und Schicht des Whiskers/Matrix ist, so kann die anfangs vorliegende kontinuierliche Schicht des Whiskers diskontinuierlich werden. Dies ist beim Oxidationsprozeß sehr wichtig. Außerdem ist der Whisker ein Einkristall und die Oberflächenenergie der verschiedenen Kristallflächen ist verschieden. Es ist somit möglich, daß eine Kristallfläche auf Kosten der anderen oder ein großer Whisker auf Kosten eines kleineren wächst (Ostwald-Reifung). Die Triebkraft ist die Oberflächenenergie. Nimmt man die Form der Whisker zylindrisch an, kann die thermodynamische Triebkraft mit der folgenden Gleichung berechnet werden :

$$\mu'_{r1} - \mu'_{r2} = 2\sigma_g \Omega (1/r_1 - 1/r_2) \quad (5.2.9)$$

hier :  $\sigma_g$  : Grenz-Zugspannung ;  $\Omega$  : Mol-Volumen ;  $r_1, r_2$  : Durchmesser der Whisker ;  $\mu'$  : chemisches Potential

Über diese Möglichkeit gibt es bis jetzt nicht genug Informationen, besonders für die hier interessierende Versuchstemperatur (~1450°C). In Veröffentlichungen wurde nur berichtet, daß SiC-Whisker stabil bis 1800°C sind und bei ~ 2000°C in der SiC-Matrix rekristallisieren [2]. In unserem Versuchstemperaturbereich sind die Whisker außer bei der Oxidation stabil.

## (3) Stabilität der Verbundwerkstoffe bei Umgebungsatmosphäre unter den verwendeten Bedingungen

### (a) Oxidation

In dem untersuchten SiC-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System sind die SiC-Whisker eine oxidierbare Komponente. SiC kann mit Sauerstoff reagieren :



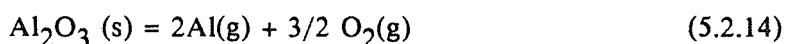
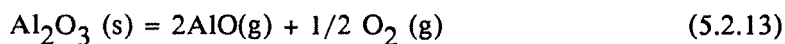




Vergleicht man die drei Reaktionen miteinander, so ist die Änderung der freien Energie von Reaktion 5.2.10 am stärksten negativ. Nur bei sehr niedrigen  $\text{P}_{\text{O}_2}$ -Partialdrücken ( $< 0.1 \text{ atm}$ ) läuft die Reaktion 5.1.12 ab [160]. Wenn  $\text{P}_{\text{O}_2}$  genügend hoch ist, so läuft die Reaktion 5.2.10 ab, die als Oxidationsprodukte  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CO}_2$  ergibt. Wenn das oxidierende SiC offen an der Oxidationsatmosphäre liegt, können die gasförmigen Produkte CO oder  $\text{CO}_2$  direkt oder durch Risse entweichen, wodurch sich die Oxidation beschleunigt. Wenn Gase im Innern der Oxid-Matrix entstehen, werden sie meistens nur entlang der Korngrenzen transportiert. Blasen oder Risse entstehen, wenn der Druck hoch genug ist. Sauerstoff kann durch solche Risse schnell in die Matrix diffundieren, wodurch die Oxidationsgeschwindigkeit erhöht wird. Durch Oxidation entstandenes  $\text{SiO}_2$  kann weiter mit der Matrix reagieren, wie in 5.2.1(1) diskutiert wurde. Wenn Mullit und amorphes Aluminiumsilicat entstehen, zerstört dies die  $\text{SiO}_2$ -Schicht des Whisker und der SiC-Whisker kann weiter oxidieren.

#### (b) Zersetzung

Die Matrix der untersuchten Verbundwerkstoffe besteht aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$ . Bei Hochtemperatur sind folgende Zersetzungsreaktionen unter Verflüchtigung möglich:



Mit zunehmendem Sauerstoff-Partialdruck verringert sich die Zersetzungsneigung.

#### 5.2.2 Einflüsse auf die Oxidationsgeschwindigkeit der SiC-whiskerstärkten $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Keramiken

In die Oxidationsgeschwindigkeit der SiC-whiskerverstärkten  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Keramiken gehen im wesentlichen drei Faktoren ein:

- Die Konzentration der oxidierbaren Phase des Materials, hier der SiC-Whiskergehalt
- Der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt

- Die Additive und Verunreinigungen mit den Elementen Ca und Mg

Hier wird besonders auf die beiden letztgenannten Punkte eingegangen.

(1) Einfluß des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ -Gehaltes im Oxidationsprodukt und der Matrix

Der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt wirkt sich in dem Sinne auf die Oxidationsgeschwindigkeit aus, daß eine Anlagerung von Aluminiumoxid an die Oxidationsschicht die Diffusion des Sauerstoffs zur Reaktionsgrenzfläche beschleunigen kann. Im Vergleich zur Oxidationsgeschwindigkeit von SiC mit und ohne  $\text{Al}_2\text{O}_3$  steigt diese im Material mit einer  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Matrix an (siehe 4.2.1). Ähnliche Ergebnisse finden sich in früheren Veröffentlichungen [155,165].

$\text{Al}_2\text{O}_3$  kann mit  $\text{SiO}_2$  Mullit oder eine flüssige Aluminiumsilicatphase bilden ; z.B. wenn das Verhältnis  $\text{SiO}_2$ -Gehalt zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt einen Wert von ca. 3 : 7 erreicht. Dies wird in Phasendiagrammen verdeutlicht (Abb. 5.3). Die WDX und EDX-Untersuchungen haben eine derartige Zusammensetzung in der Oxidschicht von whiskerverstärktem  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$

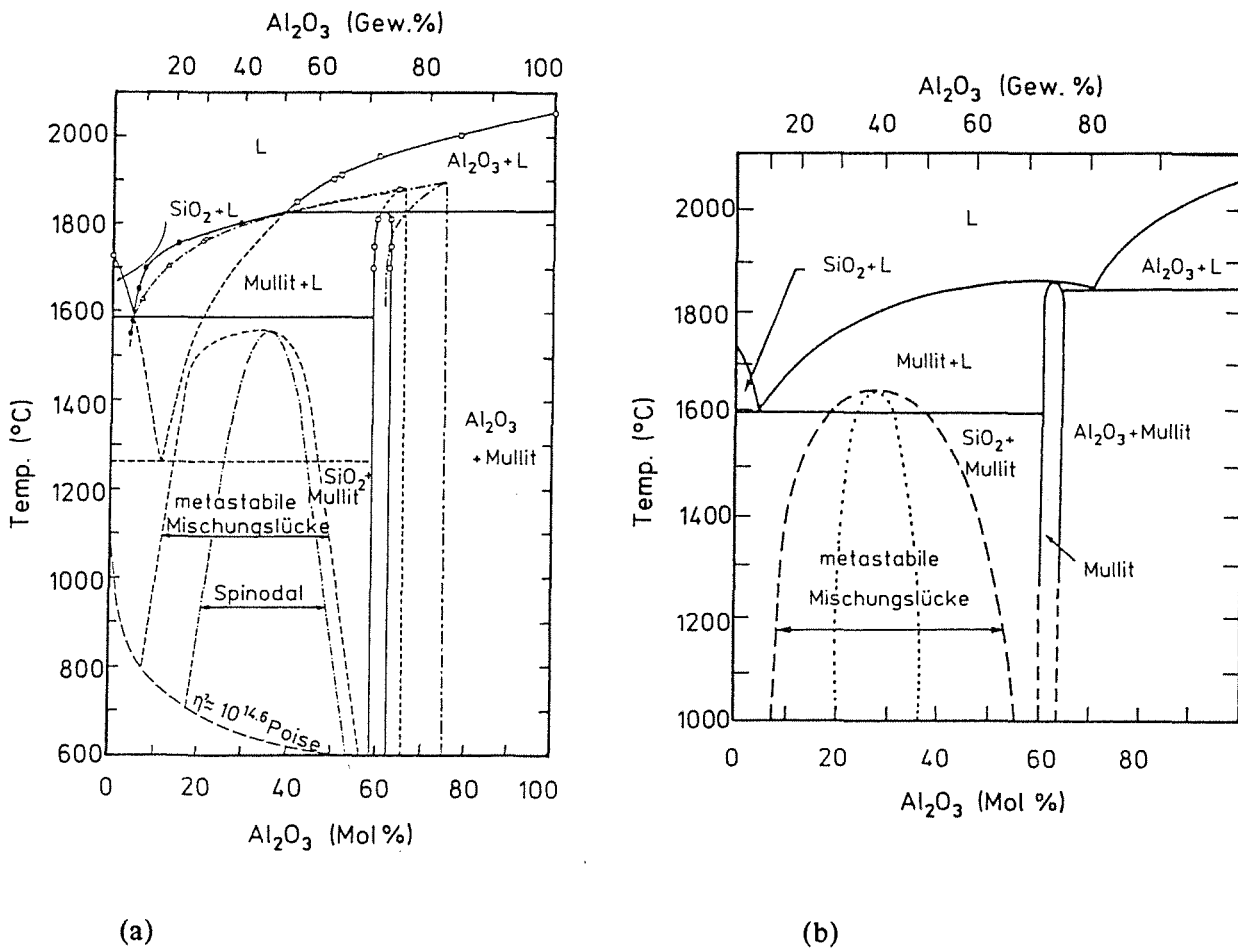


Abb. 5.3 :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  Phasendiagramm [166,179]

aufgezeigt (siehe Abb. 4.25 (2)). Sauerstoff kann durch eine solche flüssige Phase schnell diffundieren und die Oxidationsgeschwindigkeit beschleunigen.

Außerdem steigt die Möglichkeit der Zerstörung der  $\text{SiO}_2$ -Schutzschicht mit zunehmendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt, weil nicht alles  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sondern nur das nahe am SiC-Whisker liegende  $\text{Al}_2\text{O}_3$  an der Reaktion teilnehmen kann.

$\text{ZrO}_2$  ist ein guter Sauerstoffionenleiter, besonders wenn es Verunreinigungen enthält. Die meisten  $\text{ZrO}_2$ -Teilchen der Matrix treten in der Nähe der SiC-Whisker auf ( siehe 4.1.1(c)), was wahrscheinlich für den Sauerstofftransport zur Reaktionsgrenze günstig ist. Dadurch reduziert sich ebenfalls der Oxidationswiderstand. Eine solche Möglichkeit wurde im Oxidationsversuch mit SiC-whiskerverstärkten Mullit/ $\text{ZrO}_2$  nachgewiesen [182]. Ob der  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt auf die Entstehungs-Temperatur des flüssigen Aluminiumsilicates einen Einfluß hat, kann hier nicht angegeben werden, weil bis jetzt das Dreistoffdiagramm  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  unklar ist [183]. Prinzipiell kann jedoch vermutet werden, daß dadurch die Schmelztemperatur erniedrigt wird.

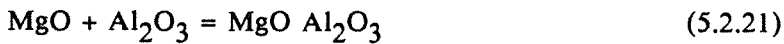
Die drei untersuchten Materialien haben verschiedene Verhältnisse der drei Komponenten. W31Z8 und W17Z8 haben den gleichen  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt (Der Volumenanteil ist fast gleich groß), das Verhältnis Vol.% SiC zu Vol.%- $\text{Al}_2\text{O}_3$  in W31Z8 beträgt 1 : 1.6 (ohne Additive), in W17Z8 1 : 3.5 ( und mit 0.3% Additiven ). W17Z8 und W17Z12 haben ungefähr das gleiche Verhältnis von SiC zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , während W17Z12 eine höheren  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt ( und 1% Additive ) hat. Aus den oben diskutierten Gründen kann man die Versuchsergebnisse gut erklären. Natürlich spielt der Additiv-Gehalt eine wichtige Rolle, der im nächsten Abschnitt diskutiert wird.

## (2) Einfluß der Additive und Verunreinigungselemente

Nach dem Gesetz von Stokes-Einstein ist der Diffusionskoeffizient  $D$  umgekehrt proportional zur Viskosität. Additive und Verunreinigungen können die Viskosität der amorphen Phase reduzieren, wodurch die Sauerstoffdiffusion an den Reaktionsgrenzen und die Abdiffusion des Reaktionsproduktes von den Reaktionsgrenzen beschleunigt wird. Die Oxidationsgeschwindigkeit wird dabei beschleunigt. Die ermittelten Ergebnisse bestätigen, daß mit zunehmendem Additivgehalt die Oxidationsgeschwindigkeit steigt. W17Z12 mit 1% Additiven zeigt einen 10 mal höheren Oxidationsgeschwindigkeitskoeffizienten als W31Z8, obwohl der Whiskergehalt niedrig ist. Die Kinetik des Oxidationsprozesses der whiskerverstärkten  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Keramik hängt stärker vom Additivgehalt als vom SiC-Whiskergehalt ab. Das Verhalten ist ähnlich wie in monolithischem SiC [165].

Die Anwesenheit von CaO und MgO kann die Bildungstemperatur der flüssigen Phase

reduzieren. Außerdem können sie mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{SiO}_2$  reagieren, z.B. :



Die Veränderung der freien Energie ist stärker negativ als die der Reaktion  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit  $\text{SiO}_2$  (Abb. 5.2). Die Schutzschicht der SiC-Whisker kann dadurch zerstört werden und eine CaO (oder MgO)-reiche flüssige Phase kann bei niedriger Temperatur entstehen als bei reinem Aluminiumsilicat.

### 5.2.3 Oxidationsmechanismus

#### (1) Oxidationsprodukt

Wie oben beschrieben, ist das Phasendiagramm  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  noch nicht vollständig geklärt, ebenso wie das Phasendiagramm des Systems  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (~8 Vorschläge) [166,179,180,185]. Deswegen kann hier nur aus den ermittelten Ergebnissen und den oben beschriebenen Informationen (Abschnitt 5.2.1 und 5.2.2) dieses Problem diskutiert werden. Die Untersuchungen zeigen, daß die Oxidationsprodukte zeit- und temperaturabhängig entstehen. Bei kurzen Zeiten und niedrigen Temperaturen entstehen nur Glasphase und Gas (Blasenbildung, siehe 4.2.3) ; bei langen Zeiten im Hochtemperaturbereich bildet sich auch Mullit. Dies kann durch folgenden Prozeß erklärt werden. Zuerst oxidieren die SiC-Whisker und es bildet sich eine  $\text{SiO}_2$ -Glasphase und CO- oder  $\text{CO}_2$ -Gas. Wenn der Partialdruck des Sauerstoffs hoch genug ist, (wie z.B. an der Oberfläche der Probe), so kann  $\text{CO}_2$  entstehen, sonst bildet sich CO. Die Gasphase kann nicht so schnell von der Matrix nach außen diffundieren, so daß der Druck im Innern ansteigt und zur Blasenbildung führt.  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bilden zusammen eine  $\text{SiO}_2$ -reiche flüssige Aluminiumsilicat-Phase, die wahrscheinlich im "metastable immiscibility"-Bereich des  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  Diagramms von J.F MacDowell und G.H. Beall [179] liegt ( oder im metastabilen Gleichgewichtsbereich, von J.A Pask et al(Abb. 5.3)[166,180]).

Das Gefüge der Oxidschicht zeigt, daß die Korngröße der Oxidationsprodukte von der Phasengrenze bis zur Probenoberfläche zunimmt. Dieser Befund belegt, daß die Kristallphase (Mullit oder  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) bereits beim Oxidationsprozeß entsteht und die

Korngröße mit der Zeit sich vergrößert. Eine Langzeitglühung bei Hochtemperatur ist wahrscheinlich günstig für die Kristallisation des Mullit. Danach entsteht Mullit aus der flüssigen Phase [manchmal kann auch  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (metastabil, im Phasendiagramm nicht angegeben) entstehen, besonders bei hohem SiC- oder Additivgehalt]. Außerdem reduzieren andere Komponenten wie  $\text{ZrO}_2$ , Additive und Ca-, Mg-Verunreinigungen die eutektische Temperatur, die mit  $\sim 1587^\circ\text{C}$  und 15 mol.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  angegeben ist [185]. Dies ist auch dadurch möglich, daß Mullit und flüssiges Aluminasilicat bei relativ hohen Temperaturen zusammen entstehen. Mullit-Peaks wurden in mehreren Proben beobachtet (siehe 4.2.4, Abb. 4.22-4.23), z.B. in Probe W17Z12-OX-4 (mit 1% Additive  $\text{SiO}_2 + \text{MgO}$ , bei  $1200^\circ\text{C}$ , 100h oxidiert).  $\text{ZrO}_2$ -Teilchen werden durch flüssige Phase koalesziert (siehe 4.2.3., Abb. 4.20 und 4.24). Es ist auch möglich, daß  $\text{ZrO}_2$  mit Mullit bei Hochtemperatur ein eutektisches Gefüge bildet [183,184].

Wie in 5.2.1 (3b) diskutiert wurde, können sich die Elemente Zr, Al und Si bei Hochtemperatur besonders in  $\text{N}_2$ - oder Argon-Atmosphäre verflüchtigen. Wenn außerdem der Sauerstofftransport an der Reaktionsgrenze unzureichend ist, so wird evtl. die Reaktion



möglich und reduziert den Si-Gehalt. Die Oxidschicht hat einen relativ niedrigen Si-, Al- und Zr-Gehalt und viele sehr kleine Poren treten im Gebiet nahe der Matrix auf, wo die Oxidation der SiC-Whisker in der Matrix anfängt, so daß dieses Gebiet als ein dunkler Übergangsoxidationsbereich erscheint. Ob es sich um das Entstehen von Graphit handelt, wie in einigen Veröffentlichungen berichtet wurde [171], kann hier nicht entschieden werden.

Natürlich ist der tatsächliche Reaktionsprozeß bei weitem komplizierter. Die Zusammensetzungen in Mikrobereichen sind ungleichmäßig. Außerdem handelt es sich bei diesem Oxidationsprozeß nicht nur um chemische Reaktionen zwischen verschiedenen Komponenten und Oxidationsprodukten der Whisker, sondern auch um die Diffusion in den Bereichen, wo feste und flüssige Phase zusammen auftreten.

## (2) Aktivierungsenergie

Beim Oxidationsverhalten der hier untersuchten Verbundwerkstoffe ist zunächst zu fragen, ob  $\text{SiO}_2$ -Schutz-Schichten entstehen oder nicht. Ohne Schutzschicht liegt eine lineare Zeitabhängigkeit vor und sie wird durch die Grenzflächenreaktion gesteuert. Mit Schutzschicht liegt ein parabolisches Zeitgesetz vor.

Die Kinetik der SiC-whiskerverstärkten  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Keramik gehört zur letzteren

Kategorie. Es wurde gezeigt, daß die Oxidation bei solchen Werkstoffen durch einen Diffusionsmechanismus kontrolliert wird. Die Aktivierungsenergiewerte der Oxidation der drei Werkstoffe liegen zwischen 350 - 420 KJ/mol. Diese Werte sind höher als die Diffusionsaktivierungsenergien des Sauerstoff in reinem SiO<sub>2</sub> und einigen Silicaten [153,156,173]. Über eine hohe Aktivierungsenergie zwischen 405 - 548 KJ/mol für die CO-Diffusion durch die Grenze SiC/SiO<sub>2</sub> im Temperaturbereich 1270-1430°C wurde in [155] berichtet. Das Entweichen des CO-Gasproduktes durch die Glasphase und das Aluminiumsilikat steuert möglicherweise die Oxidationsgeschwindigkeit. Dies wurde schon in Veröffentlichungen über monolithisches SiC [155,163] und in einem 15 % SiC-whiskerverstärkten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diskutiert [140]. Es gibt auch eine Möglichkeit, wie K.L. Luthra nach einer thermodynamischen Analyse in seiner Veröffentlichung berichtet, daß die Oxidationsgeschwindigkeit durch die Mischung der CO- und Sauerstoff-Diffusion kontrolliert wird [172]. Leider gibt es nicht genügend Daten über die CO-Diffusion, so daß eine weitergehende Diskussion nicht möglich ist.

### 5.3 Kriechen

#### 5.3.1 Theoretische Analyse

##### (1) McLean Modell (primäres Kriechen)

Um das Kriechverhalten der whiskerverstärkten Keramik besser verstehen zu können, wurde die Veränderung der Spannungsverteilung im Mikrobereich auf der Grundlage des sog. "mismatch" der elastischen Eigenschaften analysiert. Wie in der Literaturübersicht beschrieben [siehe 2.2.1 (1), S.16], kommt diese Analyse zur Zeit meistens für eine Metall-Matrix und lange Fasern (kontinuierlich) zum Einsatz. Durch eine Näherung oder das Einsetzen anderer Faktoren kann diese Analyse auch für whiskerverstärkte Keramiken benutzt werden. Das McLean Modell für elastische Verformung der langen Fasern und Kriechverformung der Matrix besagt:

$$\epsilon = \epsilon_c - (\epsilon_c - \epsilon_0) \left( 1 + (1 - \epsilon_0/\epsilon_c)^{n_m - 1} \cdot [ (n_m - 1) \alpha \dot{\epsilon}_m t ] / \epsilon_c \right)^{-1/(n_m - 1)} \quad (2.2.6)$$

(wenn  $n_m > 1$ )

$$\epsilon = \epsilon_c \left\{ 1 - (1 - \epsilon_0/\epsilon_c) \exp[ - (\alpha \dot{\epsilon}_m t) / \epsilon_c ] \right\} \quad (2.2.6b)$$

(wenn  $n_m = 1$ )

$$\text{darin } \epsilon_0 = \sigma / (E_m V_m + E_f V_f) \quad (2.2.5)$$

$$\epsilon_c = \sigma / E_f V_f \quad (2.2.1)$$

$$\alpha^{-1} = (1 + E_f V_f / E_m V_m) V_m^{nm} \quad (2.2.4)$$

Differentiation der Gl. 2.2.6 ergibt :

$$\dot{\epsilon} = (n_m - 1)^{-1} (\epsilon_c - \epsilon_0) (1 - \epsilon_0 / \epsilon_c)^{nm-1} (n_m - 1) \alpha \dot{\epsilon}_{m_0} / \epsilon_c - \{1 + (1 - \epsilon_0 / \epsilon_c)^{nm-1} \cdot [(n_m - 1) \alpha \dot{\epsilon}_{m_0} t] / \epsilon_c\}^{-nm / (nm-1)} \quad (5.3.1)$$

Wenn dieses Modell auf whiskerverstärkte Keramik angewendet werden soll, so müssen zwei Punkte beachtet werden:

-- Wenn die ganze Spannung nur auf die Mittelzonen der Whisker übertragen wird, resultieren daraus Kriechverformungen wie bei langen Fasern, nur daß das effektive Volumen der verfestigenden Fasern (Whisker) reduziert wird.

-- Für diskontinuierliche Fasern kann die Belastung nicht ganz von der Matrix auf die Whisker übertragen werden. Wenn die Matrix in der Nähe der Faserenden plastisch verformt wird, muß die Wirkung der Faserenden mit berücksichtigt werden. Unter diesen Bedingungen gibt es außer der Kriechgeschwindigkeit wie bei langen Fasern, eine zusätzliche Kriechgeschwindigkeitskomponente, wie sie im Kelly-Street Modell für das sekundäre Kriechen der kurzfaserverstärkten Verbundwerkstoffe berechnet wird. Hier wird angenommen, daß das primäre Kriechen mit dem McLean-Modell beschrieben werden kann. Wenn die Wirkung der Faserenden berücksichtigt werden muß (in McLean Modell  $t \rightarrow \infty$ ), entsteht sekundäres Kriechen.

Aus dem McLean Modell weiß man, daß die Kriechgeschwindigkeit immer abnimmt, weil durch die zunehmenden elastischen Verformungen der Whisker die auf die Matrix übertragene Spannung reduziert wird. Dies wird aus der Differentialgleichung. 5.3.1 deutlich, weil das Differential von  $\dot{\epsilon}$  immer negativ ist. Wenn die Fasern nicht versagen und die Spannung immer übertragen wird, kommt es zu keinem sekundären und tertiären Kriechen mehr. Abb. 5.4 zeigt eine Kriechkurve, die nach dem McLean Modell und den ermittelten Versuchsdaten für  $Al_2O_3/ZrO_2$  berechnet wurde (Für die E-Moduli wurden Raumtemperaturwerte benutzt). Die experimentellen Daten zeigen eine höhere Verformung und Kriechgeschwindigkeit als nach der theoretischen Berechnung erwartet wird. Dafür gibt es mehrere Gründe. Folgende sind besonders wichtig:

-- Die Kriechverformung im primären Bereich ist nicht nur von der Verteilung der Spannung zwischen Whisker/Matrix, sondern auch von anderen Bedingungen abhängig, z.B. mit zunehmender Spannung nehmen die versagenden Whiskern zu. Außerdem sollten die bisher nicht zugänglichen Werte des E-Moduls der Faser und Matrix bei Hochtemperatur benutzt werden, die kleiner sind als bei Raumtemperatur.

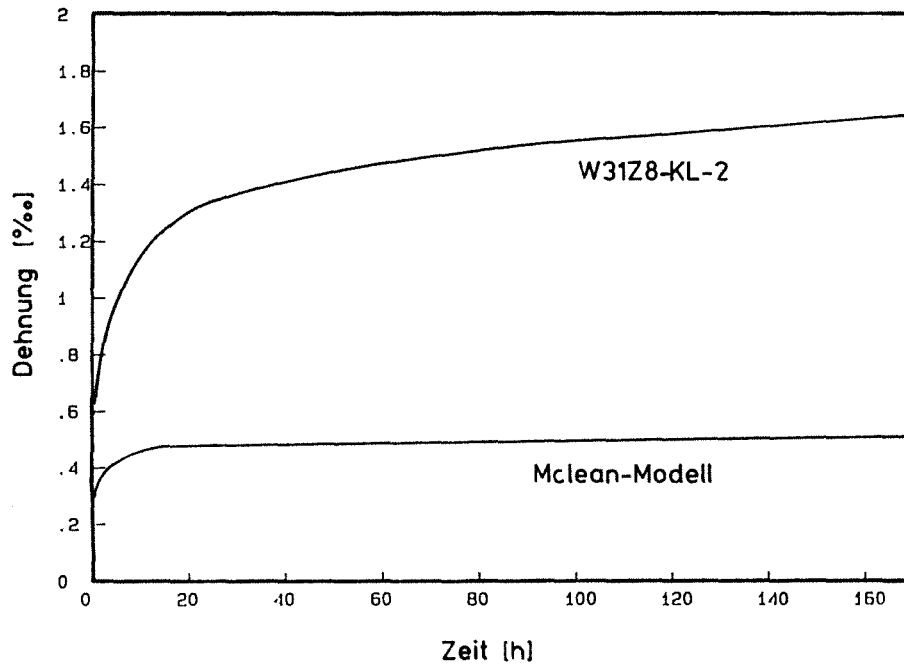
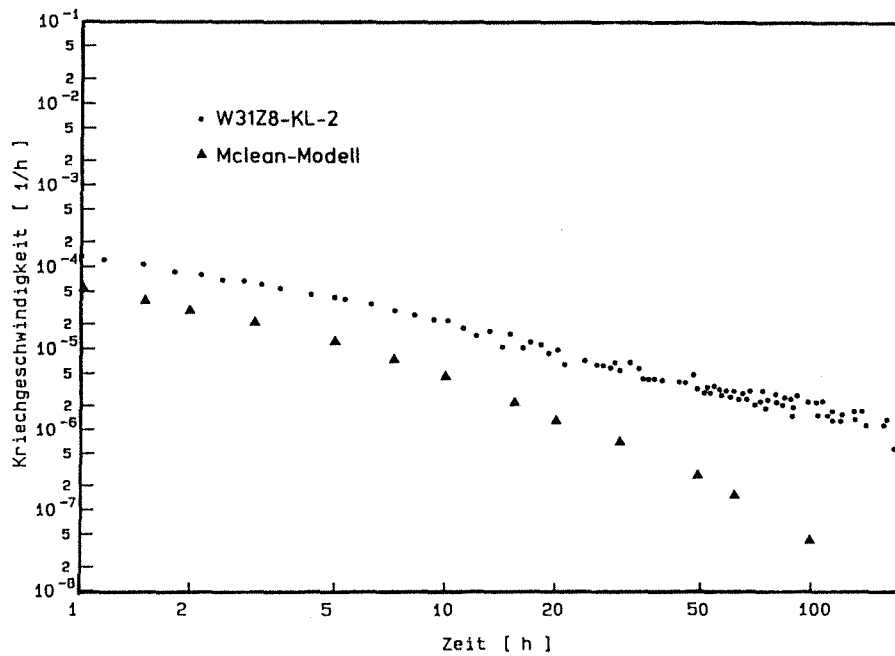
(a)  $\epsilon$  gegen  $t$ (b)  $\text{Log } \dot{\epsilon}$  gegen  $\text{Log } t$ 

Abb. 5.4 : Zum Vergleich der Berechnung der Kriechkurve nach dem McLean Modell mit experimentellen Daten (Kriechbedingungen : 100 MPa, 1200°C)



-- Die Wirkung der Whiskerenden kann nicht immer (bis zur kritischen Verformung  $\epsilon_c$ ) vernachlässigt werden.

## (2) Kelly-Street Modell (sekundäres Kriechen)

### (a) Spannungsverteilung:

Nach dem in der Literaturübersicht beschriebenen Kelly-Street Modell [siehe 2.2.1 (2), S.17] kann man  $\sigma_f$  berechnen :

$$\sigma_f = \int_0^{1/2} 4\tau/d dz - \int_0^z 4\tau/d dz = - \int_{1/2}^z 4\tau/d dz \quad (5.3.2)$$

Folgende Annahmen werden getroffen :

Wegen der hohen Festigkeit können Whisker nur elastisch verformt werden [d.h in Gl. 2.2.15 (S.19) ist die Fließgeschwindigkeit der Faser  $\dot{u}_f = 0$ ].

Weil es verschiedene Möglichkeiten der Verbundfestigkeit zwischen Whisker/Matrix gibt, liegt der Gleitfaktor  $\eta$  zwischen 0 und 1 (siehe 2.2.1, S.18) [z.B. feste Bindung : Whisker/Matrix kann nicht gleiten,  $\eta=0$  ; Entsteht eine amorphe Phase während des Herstellungsprozesses (Additive) oder des Kriechversuchs (SiC oxidiert), so ist die Gleitung zwischen Whisker und Matrix möglich ( $\eta>0$ )].

Setzt man die zwei Annahmen in Gl. 2.2.15 an, so ergibt sich:

$$\tau = \beta \sigma_{m0} / (\dot{\epsilon}_{m0} d)^{1/nm} [\dot{\epsilon}_m z - \eta \dot{\epsilon}_m z] \quad (5.3.3)$$

Die Spannung entlang der Whisker kann von Gl. 5.3.2 mit Gl. 2.2.16 und 5.3.3 durch Intergration berechnet werden :

$$\sigma_f = 4\beta [n_m / (n_m + 1)] \sigma_{m0} (\dot{\epsilon}_m / \dot{\epsilon}_{m0})^{1/nm} (1/2d - z/d)^{(nm+1)/nm} (1-\eta)^{1/nm} \quad (5.3.4)$$

Die durchschnittliche Spannung auf die Whisker beträgt:

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_f &= 2/l \int_0^{1/2} \sigma_f dz \\ &= \Phi [n_m / (n_m + 1)] \sigma_{m0} (\dot{\epsilon}_m / \dot{\epsilon}_{m0})^{1/nm} (1/d)^{(nm+1)/nm} (1-\eta)^{1/nm} \end{aligned}$$

weil  $\sigma_{m0} (\dot{\epsilon}_m / \dot{\epsilon}_{m0})^{1/nm} = \sigma_m$

$$\bar{\sigma}_f = \Phi \sigma_m [n_m / (n_m + 1)] (1/d)^{(nm+1)/nm} (1-\eta)^{1/nm} \quad (5.3.5)$$

Die Spannung im Verbundwerkstoff bei konstanter Kriechgeschwindigkeit ist:

$$\begin{aligned}\sigma_v &= \bar{\sigma}_f V_f + \sigma_m (1 - V_f) \\ &= V_f \Phi \sigma_m [n_m/(n_m+1)](1/d)^{(n_m+1)/n_m} (1-\eta)^{1/n_m} + \sigma_m V_m \\ \sigma_v/\sigma_m &= V_f \Phi [n_m/(n_m+1)](1/d)^{(n_m+1)/n_m} (1-\eta)^{1/n_m} + V_m\end{aligned}\quad (5.3.6a)$$

Beim Kriechversuch ist äußere Belastung  $\sigma = \sigma_v$ , so ergibt sich :

$$\sigma_m/\sigma = \{ V_f \Phi [n_m/(n_m+1)](1/d)^{(n_m+1)/n_m} (1-\eta)^{1/n_m} + V_m \}^{-1} \quad (5.3.6)$$

$$\text{mit } \Phi = (2/3)^{1/n_m} [n_m/(2n_m+1)] \{ [(2\sqrt{3}/\pi) V_f]^{-\frac{1}{2}} - 1 \}^{-1/n_m} \quad (2.2.21a)$$

Mit dieser Gleichung kann man die Spannung in der Matrix bei konstanter äußerer Belastung  $\sigma$  während des Kriechversuchs berechnen.

### (b) Kriechgeschwindigkeit

Wie oben beschrieben, wird hier  $\dot{\epsilon}_f = 0$  angenommen. Die Kriechgeschwindigkeit des Verbundwerkstoff  $\dot{\epsilon}$  bei äußerer Belastung  $\sigma$  ist gleich der Kriechgeschwindigkeit der Matrix bei der Spannung  $\sigma_m$  :

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_{m_0} (\sigma_m/\sigma_{m_0})^{n_m} \quad (5.3.7)$$

von Gl. 5.3.6

$$\sigma_m = \sigma \cdot \{ V_f \Phi [n_m/(n_m+1)](1/d)^{(n_m+1)/n_m} (1-\eta)^{1/n_m} + V_m \}^{-1}$$

Setzt man  $\sigma_m$  in Gl. 5.3.7 ein und berücksichtigt, daß  $\sigma$  und  $\sigma_{m_0}$ ,  $\dot{\epsilon}_m$  und  $\dot{\epsilon}_{m_0}$  bei diesen Bedingungen gleich sind, so erhält man:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_{m_0} \{ V_f \Phi [n_m/(n_m+1)](1/d)^{(n_m+1)/n_m} (1-\eta)^{1/n_m} + V_m \}^{-n_m} \quad (5.3.8)$$

$$\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}_{m_0} = \{ V_f \Phi [n_m/(n_m+1)](1/d)^{(n_m+1)/n_m} (1-\eta)^{1/n_m} + V_m \}^{-n_m} \quad (5.3.9)$$

Mit Hilfe der Gl. 5.3.6 und Gl. 5.3.9 und der Kriechdaten der Matrix  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  kann die Spannung in der Matrix gegen äußere Belastung und das Verhältnis der Kriechgeschwindigkeiten mit und ohne Whisker berechnet werden. Die Ergebnisse wurden in den Abbildungen 5.5 - 5.10 dargestellt.

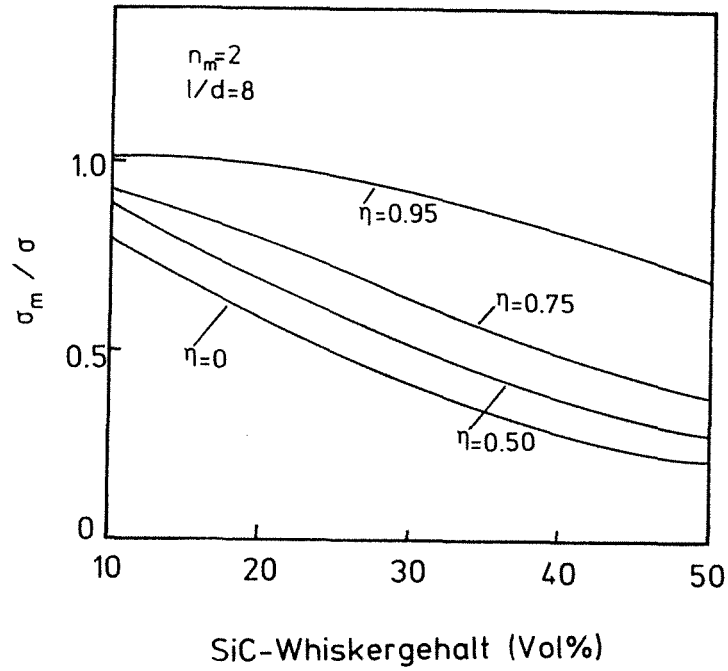
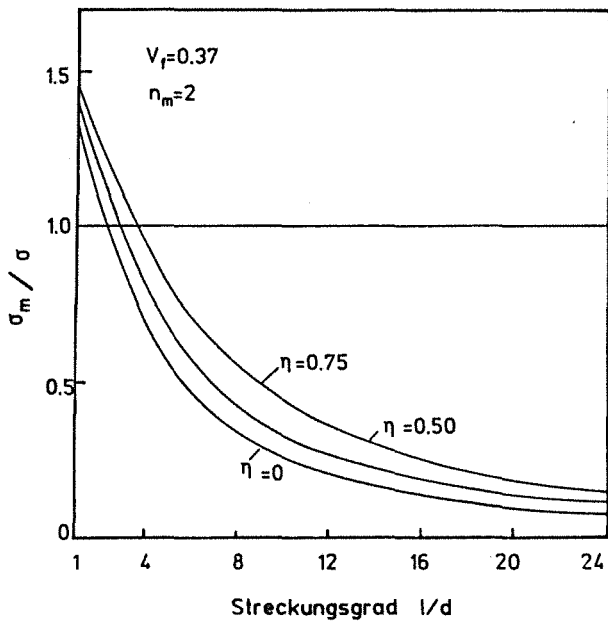
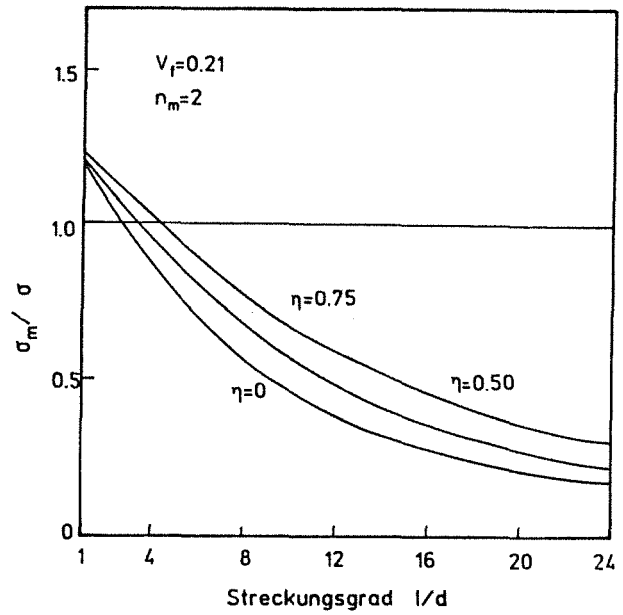


Abb. 5.5 : Zusammenhang zwischen der relativen Hauptspannung  $\sigma_m/\sigma$  und SiC- Whiskergehalt



(a)  $\sigma_m/\sigma$  gegen  $l/d$ , in W31Z8



(b)  $\sigma_m/\sigma$  gegen  $l/d$ , in W17Z8

Abb. 5.6 : Zusammenhang zwischen der relativen Hauptspannung  $\sigma_m/\sigma$  und Streckungsgrad  $l/d$

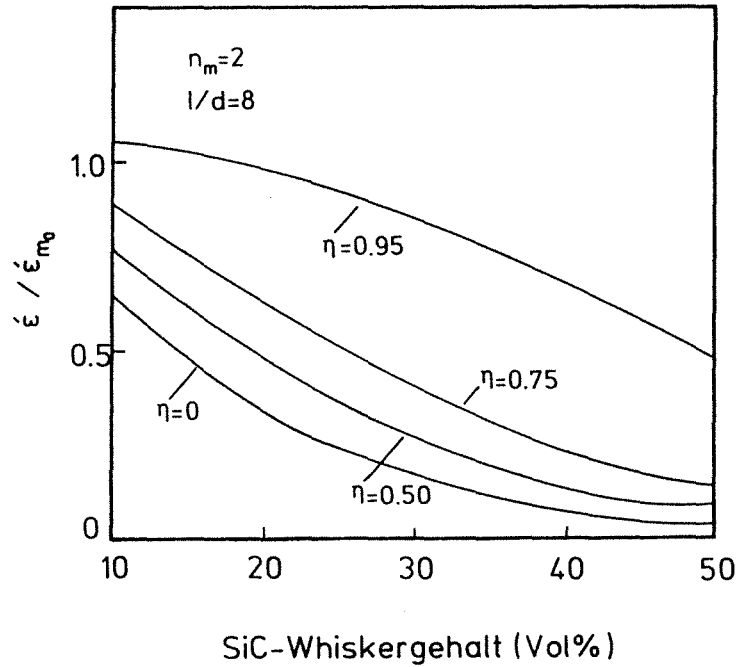
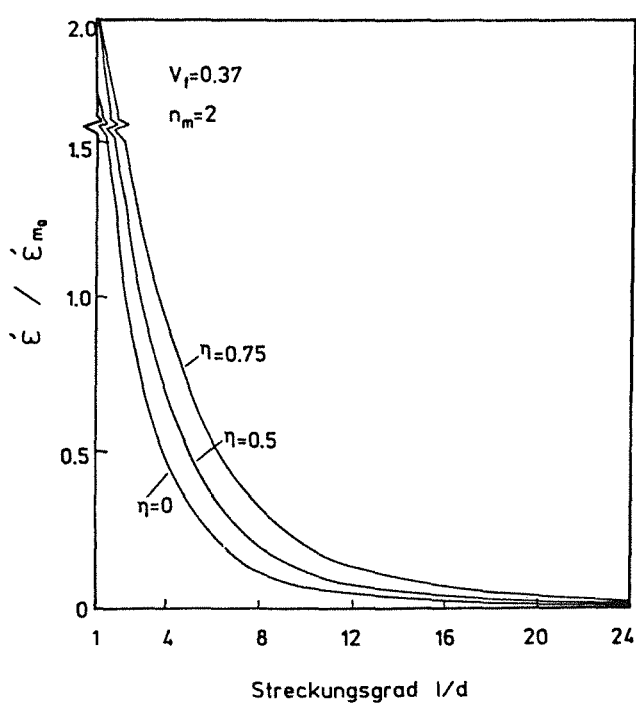
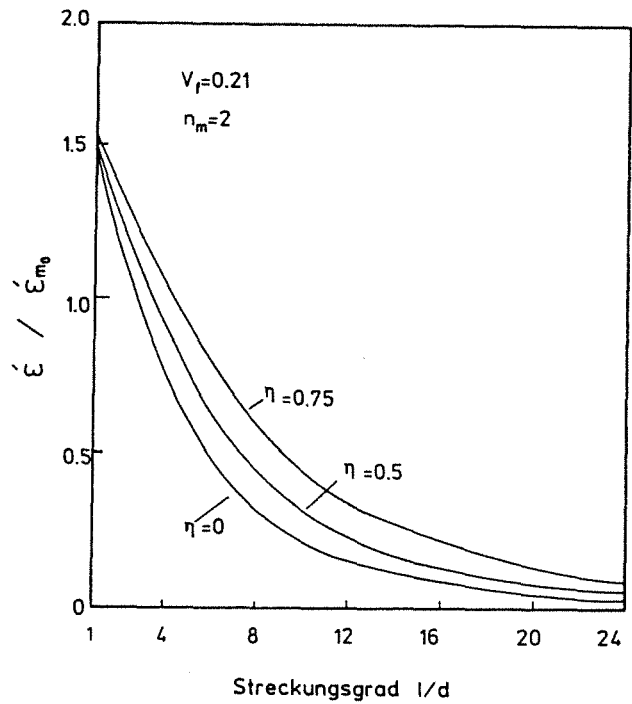


Abb. 5.7 : Zusammenhang zwischen der relativen Kriechgeschwindigkeit  $\dot{\epsilon} / \dot{\epsilon}_{m0}$  und SiC-Whiskergehalt



(a)  $\dot{\epsilon} / \dot{\epsilon}_{m0}$  gegen  $l/d$ , in W31Z8



(b)  $\dot{\epsilon} / \dot{\epsilon}_{m0}$  gegen  $l/d$ , in W17Z8

Abb. 5.8 : Zusammenhang zwischen der relativen Kriechgeschwindigkeit  $\dot{\epsilon} / \dot{\epsilon}_{m0}$  und Streckungsgrad  $l/d$

### 5.3.2 Einflüsse auf das Kriechverhalten der whiskerverstärkten $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Keramik

#### (1) Morphologie und Eigenschaften der Whisker

##### (a) Einfluß des SiC-Whiskergehaltes und des Streckungsgrades $l/d$ der Whisker

Aus Gl. 5.3.6 und Gl. 5.3.9 kann man deutlich erkennen, daß die Spannung auf die Matrix und die Kriechgeschwindigkeit der Verbundwerkstoffe bei konstanter äußerer Belastung mit zunehmendem  $V_f$  und  $l/d$  abnimmt, weil eine höhere auf die Whisker übertragene Spannung zunehmend Scherspannungen verursacht. Dies wird durch Abb.5.5 - Abb. 5.8 veranschaulicht. Wenn  $V_f < \sim 35\%$  (Abb. 5.5,5.7) und  $l/d < \sim 12$  (Abb. 5.6,5.8) ist der Einfluß besonders stark.

##### (b) Einfluß des Verbundzustandes zwischen Whisker und Matrix ( Verunreinigung und Schicht der Whisker)

Der Verbundzustand zwischen Whisker/Matrix kann mit einem Gleitfaktor beschrieben werden. Um den Einfluß des Gleitfaktors auf die Spannungsverteilung zu analysieren, kann die Gl. 5.3.6a partiell differenziert werden.

$$f(\eta) = (\sigma_v/\sigma_m)'_{\eta} = - V_f \Phi (1/n_m) [n_m/(n_m+1)](l/d)^{(n_m+1)/n_m} (1-\eta)^{(1/n_m)-1} \quad (5.3.10)$$

Weil  $f(\eta) \leq 0$ , nimmt  $\sigma/\sigma_m$  mit zunehmendem  $\eta$  ab. Wenn  $\eta = 1$  ist, so erreicht  $\sigma_m$  den größten Wert :  $\sigma_m = \sigma/V_m$ , je höher der SiC-Whiskergehalt ist, desto größer wird die Spannung auf die Matrix.

Außerdem ist der Einfluß des  $\eta$ -Wertes auf die Spannungsverteilung und die Kriechgeschwindigkeit stärker, wenn  $\eta > 0.8$  ist (Abb. 5.9a,b, 5.10). Wenn  $\eta$  ungefähr 1 ist, so zeigt der Whiskerverbundwerkstoff ein höheres  $\dot{\epsilon}$  als ohne Whisker (bei  $\eta=1$ ,  $\dot{\epsilon} = V_m^{-n_m}$ ). Der Verbundzustand zwischen Matrix und Whisker bei Hochtemperatur hat einen großen Einfluß auf das Kriechverhalten. Wenn die Verbundfestigkeit bei Hochtemperatur sehr schlecht ist, wird ein schlechterer Kriechwiderstand als in einer Matrix ohne Whisker beobachtet. Wenn die Whisker verunreinigt sind oder eine amorphe Schicht haben, wird bei Hochtemperatur die Verbundfestigkeit zwischen Whisker und Matrix reduziert.

##### (c) Festigkeit der Whisker

Wenn die Festigkeit der Whisker bei Hochtemperatur hoch ist, so ist dies für die Verbesserung des Kriechwiderstandes günstig. Sie können eine höhere Spannung übertragen, wodurch sich die Kriechgeschwindigkeit in der Matrix reduziert.

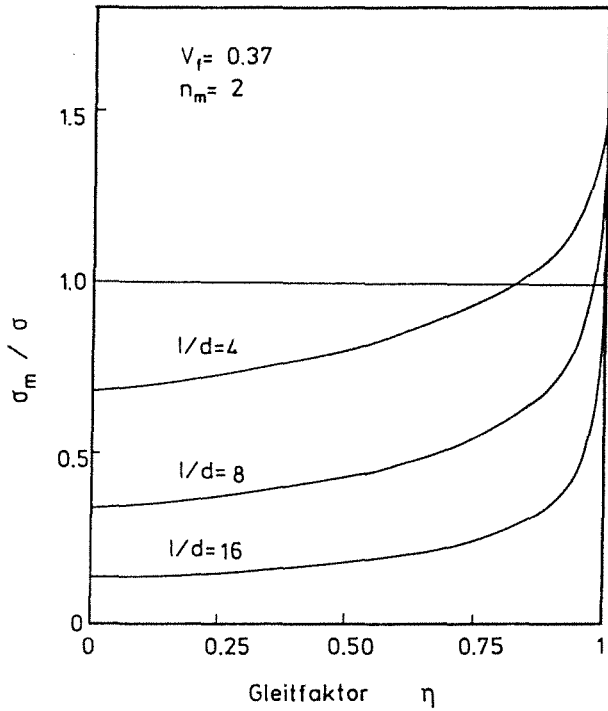
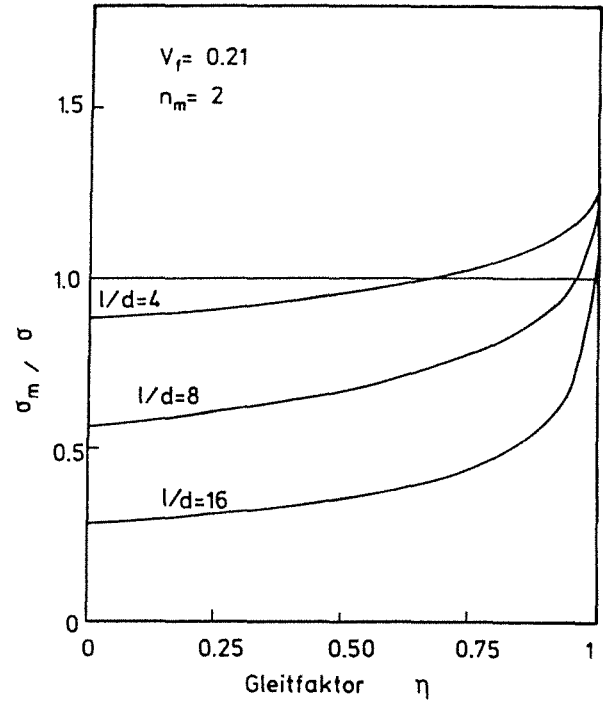
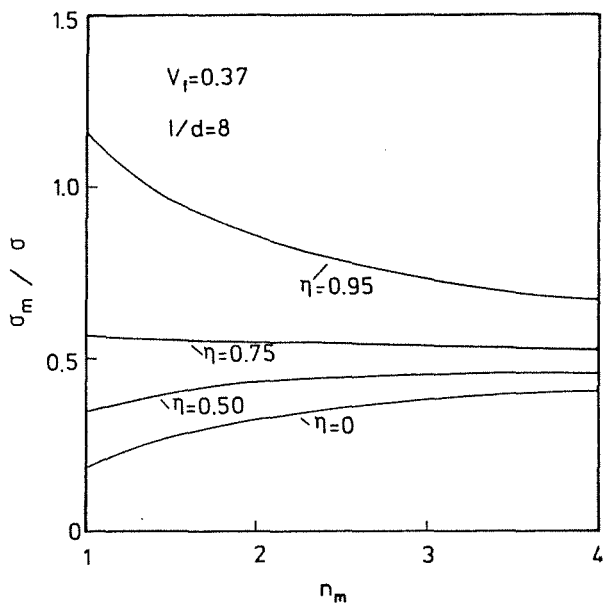
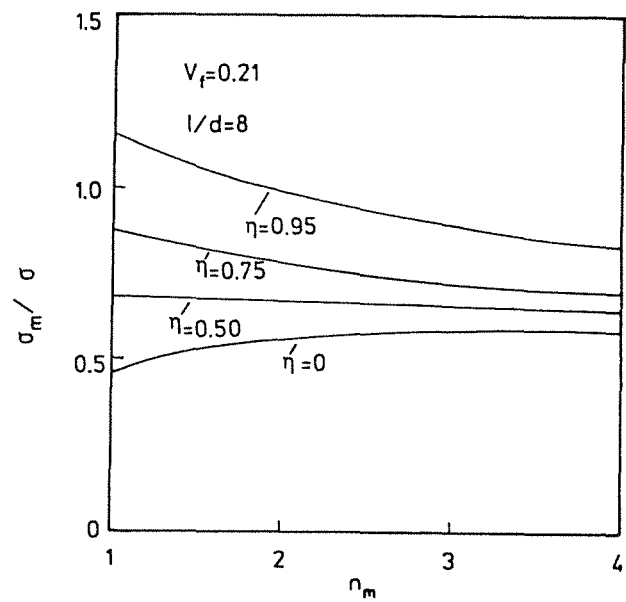
(a)  $\sigma_m / \sigma$  gegen  $\eta$ , in W31Z8(b)  $\sigma_m / \sigma$  gegen  $\eta$ , in W17Z8(c)  $\sigma_m / \sigma$  gegen  $n_m$ , in W31Z8(d)  $\sigma_m / \sigma$  gegen  $n_m$ , in W17Z8

Abb. 5.9 : Zusammenhang zwischen der relativen Hauptspannung  $\sigma_m / \sigma$ , Gleitfaktor  $\eta$  und Spannungsexponent  $n_m$

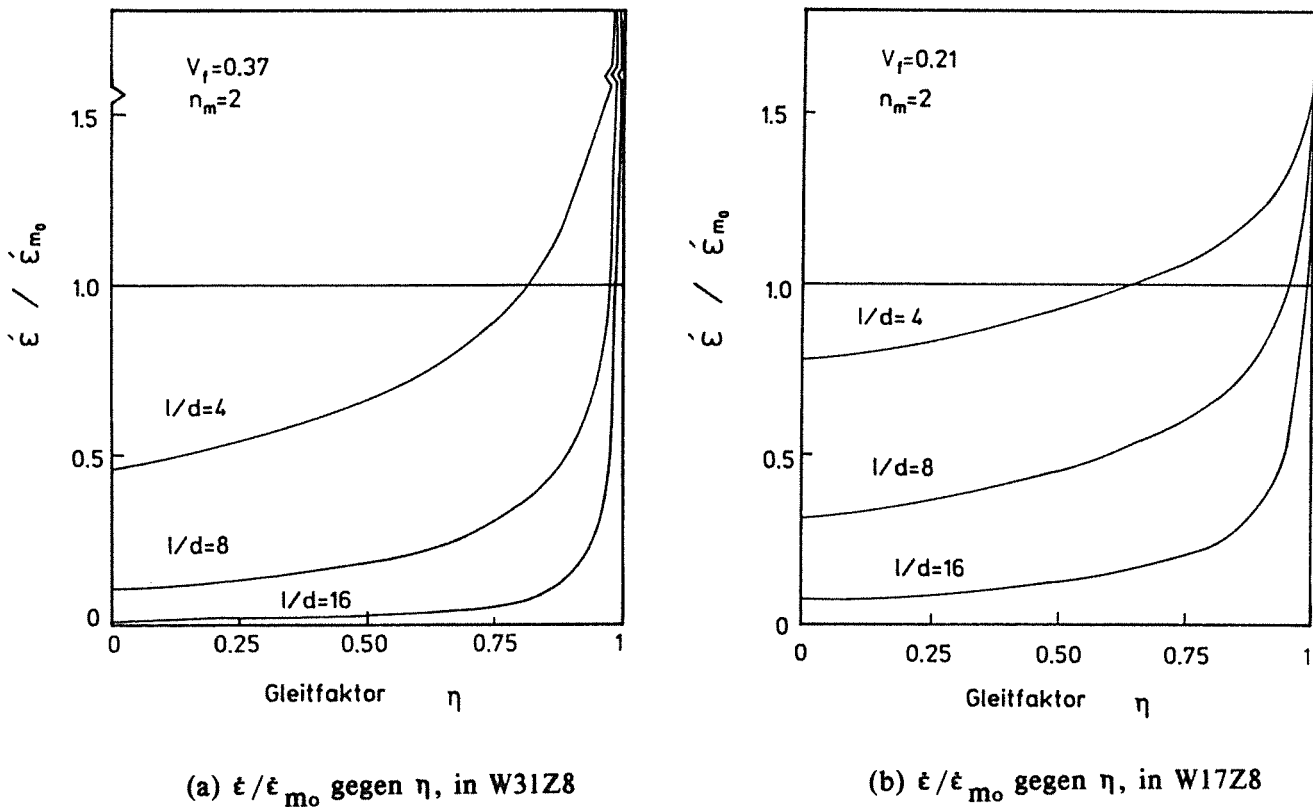


Abb. 5.10 : Zusammenhang zwischen der relativen Kriechgeschwindigkeit  $\dot{\epsilon} / \dot{\epsilon}_{m0}$  und Gleitfaktor  $\eta$

## (2) Temperatur und Additive

Mit zunehmender Temperatur und zunehmendem Additivgehalt wird das Korngrenzgleiten des  $Al_2O_3$  erleichtert und die Kriechgeschwindigkeit beschleunigt. Durch Einlagerung der Whisker wurde dieser Einfluß verstärkt. Je höher die Temperatur und der Additivgehalt steigen, desto niedriger ist die Verbundfestigkeit zwischen den Whiskern und der Matrix, d.h., der Gleitfaktor  $\eta$  wird größer. Durch den Einsatz der Additive bei Hochtemperatur bildet sich eine Glasphase. Die Viskosität der Glasphase beeinflusst die Verbundfestigkeit zwischen Whisker/Matrix und den Spannungsübertragungsgrad der Whisker. Die Viskosität der Glasphase ist von der Temperatur und den Additiven abhängig. Abb. 5.11 zeigt eine schematische Darstellung der Viskosität  $\eta'$  in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Viskosität nimmt dabei mit wachsender Temperatur ab. Bei verschiedenen Additivzusammensetzungen und -gehalten ist die Viskosität verschieden. Wenn die Viskosität sehr niedrig ist, nimmt der Gleitfaktor  $\eta$  stark zu, wodurch die Kriechgeschwindigkeit des Verbundwerkstoffs beschleunigt wird (Abb. 5.10). Auf Grund dieser Einflüsse (Einfluß auf die Matrix und Einfluß auf die Verbundfestigkeit der Whisker/Matrix) reagiert der Kriechwiderstand der

whiskerverstärkten  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Keramik auf Additive besonders empfindlich. Der Werkstoff W17Z12 hat 1% Additive und erreicht schon bei  $1100^\circ\text{C}$  die Kriechgeschwindigkeit  $\approx 10^{-4}/\text{h}$  (bei 100 MPa), der Werkstoff W17Z8 enthält 0.3% Additive und erreicht  $\dot{\epsilon} \approx 10^{-4}/\text{h}$  bei  $1200^\circ\text{C}$ . Außerdem treten in W17Z8 manchmal Schwankungen in den Kriechdaten auf, weil der Additivgehalt zu niedrig ist, um sich nach der Herstellung regelmäßig im ganzen Querschnitt zu verteilen.

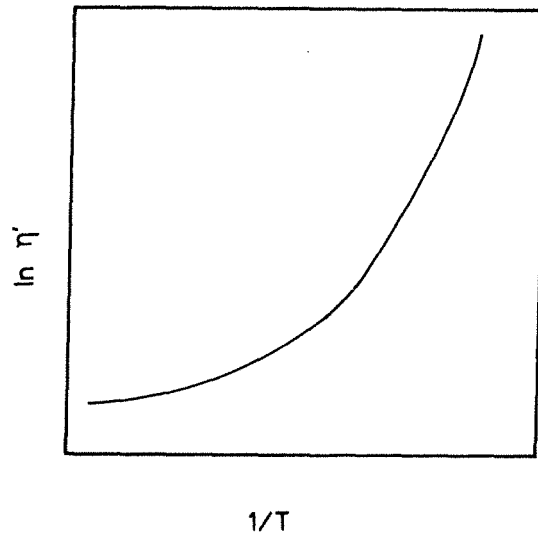


Abb. 5.11 : Schematische Darstellung der Viskosität der Glassphase  $\eta'$  gegen Temperatur  $T$

### (3) Versuchsspannung

Primäres Kriechen nach dem McLean Modell tritt in whiskerverstärktem  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  nur bei relativ niedrigen Kriechverformungsgraden auf (d.h. die Wirkung der Whiskerenden kann vernachlässigt werden). Bei den gewählten Versuchsbedingungen zeigt W31Z8 kein sekundäres Kriechen und W17Z8 bei niedrigem Spannungsniveau einen ausgedehnten primären Kriechbereich.

Nach den Annahmen ist die Bedingung für den Übergang von primärem zu sekundärem Kriechen wahrscheinlich von der Kriechdehnung ( hier kritische Übergangsstreckung) abhängig, bei der die Wirkung der Whiskerenden vernachlässigt werden kann. Ob das sekundäre Kriechen in der Kriechkurve deutlich auftritt oder nicht, ist dann von der Kriechbruch-Dehnung abhängig. Wenn die kritische Übergangsstreckung nahe der Bruchdehnung liegt, zeigt sich kein deutlicher sekundärer Kriechbereich. W17Z8 hat eine gute Verformbarkeit bei Hochtemperatur, so daß es sekundäres Kriechen zeigt. Um diese



diese Frage zufriedenstellend zu beantworten, müßte ein neues Kriechmodell für primäres Kriechen von kurzfaserverstärkten Werkstoffen entwickelt werden. Ferner müßten die Grenzbedingungen für den Übergang vom primären zum sekundären Kriechen modifiziert werden.

Mit steigender Belastung nimmt die Spannung auf die Whisker zu und mehr Whisker versagen. Der Anteil der wirksamen Whisker wird reduziert, so daß die auf die Matrix übertragene Spannung steigt. Dadurch wird die Kriechgeschwindigkeit beschleunigt.

Wenn der  $\eta$ -Wert groß ist, steigt die Kriechgeschwindigkeit besonders stark (Abb. 5.10). Der  $\eta$ -Wert ist durch  $\dot{\epsilon}_s = \eta (\dot{\epsilon}_m - \dot{\epsilon}_f)$  definiert (siehe 2.2.1). Es ist möglich, daß der  $\eta$ -Wert mit zunehmender Belastung steigt.

Die Kriechgeschwindigkeit ist aus beiden Gründen stark von der Spannung abhängig, besonders bei höherem Spannungsniveau.

#### (4) Oxidation

Die Untersuchungen zum Oxidationsverhalten der whiskerverstärkten Keramiken zeigen, daß W31Z8 und W17Z8 bis 1200°C einen relativ guten Oxidationswiderstand haben (Tabelle 4.3). Die Massenzunahme ist sehr niedrig, so daß ein Einfluß der Oxidschichtdicke auf die gemessenen Kriechkurven vernachlässigt werden kann. Die Kriechkurven der voroxidierten Proben unter gleichen Versuchsbedingungen zeigen keinen signifikanten Unterschied zu den Proben, die im Anlieferungszustand getestet wurden.

Dagegen entstehen während des Kriechversuchs Kriechporen und -risse. Die Whisker, die in der Nähe von Poren und Rissen liegen, reagieren mit Sauerstoff und es bildet sich eine amorphe Schicht, die leicht verformbar ist. Es ist auch möglich, daß die durch Oxidation entstandenen CO-Blasen unter Zugspannung zu Kriechrißkeimen führen oder der Riß durch Spannungskonzentration an einer Oxidationsnarbe entstand (Abb. 4.47). Durch die Oxidation/Spannung-Wechselwirkung an Kriechrißspitzen wird das Versagen des Materials beschleunigt.

#### (5) ZrO<sub>2</sub>-Teilchen

Die ZrO<sub>2</sub>-Teilchen spielen eine komplizierte Rolle. Einerseits entstehen bei gewissen Temperaturen wegen der  $m \rightarrow t$  Phasenumwandlung Mikrorisse und Mikroporen (Abb. 4.50d), die beim Kriechprozeß Kriechrißkeime darstellen, andererseits ist anzunehmen daß ZrO<sub>2</sub>-Teilchen sich bei der Versuchstemperatur plastisch verformen und die Verformung der Matrix beeinflussen können. Genauere Aussagen sind anhand der

erhaltenen Versuchsergebnisse nicht möglich.

### 5.3.3 Kriechmechanismus in SiC-whiskerverstärktem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Keramik

#### (1) Kriechmechanismus in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$

Die früher beschriebenen (Abschn. 4.2.1) n-Werte betragen 1.4 ~ 2.4, was bedeuten kann, daß die Kriechverformung durch einen Korngrenzgleit-Mechanismus und nicht durch "Newtonsches viskoses Fließen" (bei dem  $n = 1$  erwartet würde) bestimmt wird.

Ein weiterer Hinweis dafür ergibt sich aus den Gefügeuntersuchungen. Die Korngröße des Materials W0Z8 ist sehr klein ( $\sim 1\mu\text{m}$ ) und zeigt nur wenige Poren und Risse (Abb. 4.41, 4.42 und 4.48). Der Aktivierungsenergie-Wert liegt zwischen den für Volumendiffusion und Korngrenzendiffusion des  $\text{Al}^{3+}$ -Ions. Wahrscheinlich wird das Kriechen durch die  $\text{Al}^{3+}$ -Volumendiffusion und Korngrenzendiffusion gesteuert. Gleiten/Klettern der Versetzungen an Korngrenzen kann auch damit verbunden sein. Über diesen Mechanismus wurde in Veröffentlichungen über feinkörnige  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken berichtet [89,90,].

Durch den Einsatz der Additive wandelt sich dieser Mechanismus (im Grenzfall) zum viskosen Fließen an den Korngrenzen um, wofür mit bisherigen Modellen  $n = 1$  bestimmt wurde. Es gibt aber auch weit höhere n-Werte aus experimentellen Daten in der Literatur [101,128]. Dies liegt an der effektiven Viskosität der Korngrenzenphase und am frühen Versagen bei höherer Belastung [101].

#### (2) Kriechmechanismus der whiskerverstärkten $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Keramiken

Die Gefügeuntersuchung nach dem Kriechversuch zeigt: Korngrenzen- bzw. Phasengrenzgleiten kann nicht nur in der Matrix  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ , sondern auch an der Grenze Whisker/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  ablaufen, was durch die an den Grenzen auftretenden Poren und Risse bewiesen wird (Abb. 4.45,4.49). Offensichtlich wurde die Kriechverformung in whiskerverstärkten Keramiken bei den gewählten Versuchsbedingungen ebenfalls durch den Korngrenzgleit-Mechanismus bestimmt. W17Z8 und W17Z12 enthalten Additive, die bei Hochtemperatur eine amorphe Phase bilden, so daß das Kriechverhalten bei hinreichend großem Anteil der amorphen Phase einem "Newtonschen viskosen Fließen" an den Korngrenzen folgt. Ein Hinweis dafür ergibt sich aus den Kriechdaten. Es gibt einen ausgeprägten Übergangsbereich bzw. kaum einen sekundären Bereich bei geringeren Spannungen (Die Spannung der Matrix reduziert sich durch Einsatz der Whisker auf  $\sigma_m$ ).

Ähnliche Erscheinungen wurden von einigen Autoren in Untersuchungen des Kriechverhaltens von glasphasenhaltigem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bestimmt [101,128]. Der hohe n-Wert bei SiC-whiskerverstärkten  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Keramiken ergibt sich, da das Kriechverhalten des Materials von verschiedene Faktoren beeinflusst wird, wie vorher schon diskutiert wurde. Wahrscheinlich spielt ein Versetzungsmechanismus keine Rolle bei den gewählten Versuchsbedingungen, da die Untersuchungen niedrige Versetzungsdichten und keine großen Unterschiede zwischen dem Anlieferungszustand und nach dem Kriechversuch zeigen.

Die Einlagerung der Whisker verbessert normalerweise den Kriechwiderstand des Materials, besonders bei niedrigem Spannungsniveau. Außer daß die Spannung der Matrix durch die Spannungsübertragung der Whisker reduziert wird, gibt es dafür weitere Gründe. Der Whisker kann das Korngrenzgleiten und die Kornrotation der Matrix behindern, wie Untersuchungsergebnisse gezeigt haben (Abb. 4.50-51). Die Nachweise von "Pullout" und "Überbrücken" in der Kriechbruchfläche und beim Kriechrißwachstum zeigen, daß durch den Einsatz der Whisker das unterkritische Rißwachstum behindert wird (Abb. 4.45-46). Die Werte des E-Modul vor und nach dem Kriechversuch zeigen keinen signifikanten Unterschied. Dies kann bedeuten, daß ein elastisches Kriechen oder von den Rissen induziertes Kriechen erschwert wird und der Kriechwiderstand des Materials verbessert werden kann.

## 6. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, das Oxidations- und Kriechverhalten von vier verschiedenen Werkstoffen mit und ohne Whisker, mit und ohne Additive zu beschreiben, zu vergleichen und zu deuten.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurden die Oxidationsversuche in Luft bis zur Temperatur von 1450°C (160h) nach zwei Aufheiztypen und Vierpunkt-Biegekriechversuche im Temperaturbereich 1000 - 1350°C bei Biegebelastung 40 - 160 MPa an Luft (oder Vakuum) durchgeführt. Schließlich wurden die vier Materialien im Anlieferungszustand und nach Oxidations- bzw. Kriechversuchen mit unterschiedlichen Verfahren charakterisiert, z.B.: Gefüge- und Phasenanalyse, mechanische Eigenschaften. Die ermittelten Ergebnisse wurden mit entsprechenden Modellen und theoretischen Berechnungen bewertet, erklärt und diskutiert.

Es wurden folgende Ergebnisse erzielt :

-- Die Festigkeit der untersuchten Materialien steigt mit zunehmendem SiC-Whiskergehalt und ZrO<sub>2</sub>-Gehalt an. Die Festigkeit kann gemäß der Mischungsregel

$$\sigma_{vb} = V_f E_f \epsilon_{mb} + (1 - V_f) \sigma_{mb}$$

berechnet werden.

-- Die Rißzähigkeit der untersuchten Materialien ist durch den Einsatz der SiC-Whisker um 12 ~ 28% bei Raumtemperatur und ca. 50% bei 1000°C angestiegen. Die Rißzähigkeit verbessert sich aus vielen Gründen, dabei spielt der "Rißüberbrückungs"-Mechanismus eine Hauptrolle, der mit dem Evans-McMeeking-Modell (Gl.2.1.8) approximativ bestimmt wird. Aufgrund von Poren im Zentrum der Whisker erfolgte ein Versagen der Whisker, so daß die Steigerung der Festigkeit und Rißzähigkeit der untersuchten SiC-whiskerverstärkten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-Keramiken nicht so hoch wie erwünscht ist.

-- SiC-whiskerverstärkte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-Keramiken haben einen relativ guten Oxidationswiderstand im niedrigen Temperaturbereich (unter 1000 - 1200 °C, je nach dem Additivgehalt). Im Hochtemperaturbereich kann das Oxidationsprodukt der Whisker mit der Matrix neue Phasen bilden und reduziert so den Oxidationswiderstand.

-- Der Oxidationsverlauf der SiC-whiskerverstärkten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-Keramiken kann durch ein parabolisches Zeitgesetz beschrieben werden. Die Aktivierungsenergie liegt zwischen 350 KJ - 420 KJ/mol. Wahrscheinlich wird die Oxidationskinetik von der Diffusion der

Gasphase durch das amorphe Oxidationsprodukt gesteuert.

-- Die Oxidationsprodukte sind Gasphase CO (oder CO<sub>2</sub>), amorphe Phasen (SiO<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub>-reiche Aluminiumsilicate) und kristalline Phasen (Mullit und Aluminiumsilicate), je nach der Versuchszeit und den Temperaturen. Bei niedrigen Temperaturen und kurzer Zeit entstehen nur amorphe Phasen. Nach langer Zeit und bei hohen Temperaturen erfolgt die Ausscheidung oder Bildung von kristalliner Phase, nämlich Mullit (oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>).

-- Die Oxidationsgeschwindigkeit der SiC-whiskerverstärkten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-Keramiken ist stärker vom Additivgehalt und den Verunreinigungen als vom Whiskergehalt abhängig.

-- Aus der Oxidationskinetik und den Oxidationsprodukten läßt sich folgern, daß der Oxidationsvorgang des whiskerverstärkten Materials nach folgendem Prozeß abläuft:

a) Die Oberfläche des SiC-Whiskers oxidiert und es bildet sich eine SiO<sub>2</sub>-Schicht. Dieser Prozeß erfolgt bei einer relativ niedrigen Temperatur.

b) SiO<sub>2</sub> mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bilden eine metastabile SiO<sub>2</sub>-reiche amorphe Phase, bei hoher Temperatur ist auch Mullitbildung möglich. Das neue Produkt zerstört die SiO<sub>2</sub>-Schicht des Whiskers. Der SiC-Whisker kann so weiter oxidieren.

c) Kleine ZrO<sub>2</sub>-Teilchen können zu großen koaleszieren.

Im Oxidationsprozeß wird Sauerstoff durch die amorphe Phase zur Reaktionsgrenzfläche transportiert und CO oder CO<sub>2</sub> Gasphase wird freigesetzt.

-- Die Voroxidationsbehandlung zeigt keinen wesentlichen Einfluß auf Kriechgeschwindigkeit bei den gewählten Versuchsbedingungen.

-- Die Kriechkurven des feinkörnigen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> ohne Whisker und Additive zeigen drei verschiedene Kriechbereiche. Der Spannungsexponent beträgt ~1.8 bei 1200°C und 40 ~ 130 MPa, die Aktivierungsenergie 474 KJ/mol. Diese Werte entsprechen wahrscheinlich einer durch Al<sup>3+</sup> Diffusion gesteuerten Kriechverformung durch Korngrenzgleiten, wie sie durch die Gefügeuntersuchung nachgewiesen wurde.

-- Die Kriechkurve der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-Keramik mit 31 Gew.% Whisker ohne Additive zeigt bei den gewählten Versuchsbedingungen nur primäres Kriechen und kann mit dem Ansatz  $\dot{\epsilon} = \alpha(t/t_0)^{-c}$  beschrieben werden. Die Aktivierungsenergie beträgt 177 KJ/mol und der Spannungsexponent bei 1200 °C und 100 - 160 MPa, 2.4, bei 1300 °C und 100 - 130 MPa, 10. Im Vergleich mit und ohne Whisker (W0Z8) reduziert sich die Kriechgeschwindigkeit des Materials W31Z8 um ~ 2 Größenordnungen.

-- Das Kriechverhalten der whiskerverstärkten  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  Keramiken reagiert besonders empfindlich auf Additive. Wenn diese Verbundwerkstoffe Additive enthalten, zeigen sie ein ähnliches Kriechverhalten wie eine glasphasehaltige Keramik. Die Kriechkurve der  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Keramik mit 17 Gew.% Whisker und 0.3 % Additive zeigt einen ausgedehnten Bereich primären Kriechens vor dem sekundären Kriechen bei  $\sigma \geq 100$  MPa ; unter 100 MPa, nur primäres Kriechen. Die Aktivierungsenergie beträgt 340 KJ/mol und der n-Wert bei 1200 °C und 40 ~ 100 MPa, 3, bei 100 ~ 130 MPa, 4,6 ; bei 1080°C, 1,9. Die Kriechgeschwindigkeit dieses Materials ist bei 40 ~ 70 MPa, eine Größenordnung kleiner als ohne Whisker, bei  $\sigma \geq 100$  MPa streuen die Werte, liegen aber in der gleichen Größenordnung. Dagegen zeigt Material W17Z12 mit einem hohen Additivgehalt (1%) eine höhere Kriechgeschwindigkeit als bei dem Material ohne Whisker und Additive. Die Aktivierungsenergie beträt 453 KJ/mol und der n-Wert bei 1050, 1,6 ; bei 1100°C, 3,2.

-- Die Einlagerung der Whisker verändert die Spannungsverteilung in der Matrix, die stark von dem Zustand der Grenzfläche der Whisker/Matrix beeinflusst wird. Dadurch wird das Kriechverhalten der Verbundwerkstoffe beeinflusst. Das Kelly-Street-Modell, in dem der Einfluß der Grenzflächenzustände zwischen Whisker und Matrix dargelegt ist, in Kombination mit dem McLean-Modell kann das Kriechverhalten der SiC-whiskerverstärkten  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Keramiken gut beschreiben. Mit zunehmendem SiC-Whiskergehalt und Streckungsgrad  $l/d$  reduziert sich die Spannung in der Matrix. Dagegen steigt die Spannung in der Matrix mit zunehmendem Gleitfaktor. Wenn der Verbund zwischen Whisker und Matrix sehr schwach ist, spielt der Einsatz der Whisker eine negative Rolle.

Whisker können das Korngrenzgleiten und die Kornrotation der Matrix und das unterkritische Rißwachstum in der Matrix behindern, wie im Gefüge nach dem Kriechen nachgewiesen wurde.

Die Untersuchung hat gezeigt, daß Verteilung, Ausbildung, Form und Größe der Whisker, sowie die Grenzflächenzustände zwischen Whisker und Matrix einen wesentlichen Einfluß auf die Eigenschaften der whiskerverstärkten Keramik bei Raum- und Hochtemperatur ausüben. Um eine Eigenschaftsoptimierung der whiskerverstärkten Verbundwerkstoffe bei hoher Temperatur zu erreichen, sind hohe Festigkeit, Reinheit, geringe Eigenschaftsstreuung der Whisker, sowie ein optimierter Streckungsgrad der Whisker, ein optimierter Grenzflächenzustand zwischen Whisker und Matrix und ein möglichst geringer Additivgehalt oder eine bei hohen Temperaturen auskristallisierbare Phase erforderlich.

**Literatur**

- [1] D. Lewis: Whisker-Reinforced Ceramics, Processing of Advanced Ceramics. In J.S. Moya and S.de Aza (Eds.): Soc. Esp. Ceram. Vidr. Arganda del Rey, (Madrid, Spain) 1986, 50-72
- [2] G.C. Wei, P.F. Becher: Development of SiC-Whisker - Reinforced Ceramics. Am. Ceram. Soc. Bull., 64 [2] (1985), 298-304
- [3] S.J. Barclay, J.R. Fox, H.K. Bowen: Processing of Pressureless-Sintered SiC Whisker-Reinforced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites. J. Mater. Sci., 22 (1987), 4403-4406
- [4] T.T. Meek, R.D. Blake, J.J. Petrovic: Microwave Sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC Whisker Composites. Ceram. Eng. Sci. Proc., 8 [7-8] (1987), 861-871
- [5] M.D. Sacks, H.W. Lee, O.E. Rojas: Pressureless Sintering of SiC Whisker-Reinforced Composites. Ceram. Eng. Sci. Proc., 9 [7-8] (1988), 741-754
- [6] J. Homeny, W.L. Vaughn, M.K. Ferber: Processing and Mechanical Properties of SiC-Whisker-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Matrix Composites. Am. Ceram. Soc. Bull., 67 [2] (1987), 333-338
- [7] H. Crewe, K. Dreyer, J. Kolaska: Whiskerverstärkte Keramiken. cfi/Ber. DKG 8/9 (1987), 303-317
- [8] P.F. Becher, T.N. Tieg: Toughening Behavior Involving Multiple Mechanisms: Whisker Reinforcement and Zirconia Toughening. J. Am. Ceram. Soc., 70 [9] (1987), 651-654
- [9] R.K. Govila: Fracture of Hot-Pressed Alumina and SiC-Whisker-Reinforced Alumina Composite. J. Mater. Sci., 23 (1988), 3782-3791
- [10] A.H. Chokshi, J.R. Porter: Creep Deformation of an Alumina Matrix Composite Reinforced with Silicon Carbide Whiskers. J. Am. Ceram. Soc., 68 [6] (1985), C-144-C-145
- [11] A. Bellosi, G.N. Babini: Thermal Stability of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC Whisker Composites in Air. In V.J. Tennery (Eds.): Third Int. Symp. Ceramic Materials and Components for Engines, 1988, 651-660
- [12] P.F. Becher, T.N. Tieg: Temperature Dependence of Strengthening by Whisker Reinforcement: SiC Whisker-Reinforced Alumina in Air. Advanced Ceramic Materials,

3 [2] (1988), 148-153

[13] K.H. Smith: Whisker-Reinforced Ceramic Composite Cutting Tools. Carbide and Tool Journal, 8 [5] (1986), 8-11

[14] J. Kolaska, K. Dreyer: SiC-whiskerverstärkte Schneidkeramiken auf der Basis von Aluminiumoxid. Zwf 83 [7] (1988), 354-359

[15] E.R. Billman et al: Machining with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-Whisker Cutting Tools. Ceramic Bulletin, 67 [6] (1988), 1016-1019

[16] T.N. Tiegs, P.F. Becher: Alumina-SiC Whisker Composite. Ceram. Eng. Sci. Proc., 7 [9-10] (1986), 1182-1186

[17] J.R. Porter, F.F. Lange, A. H. Chokshi: Processing and Creep Performance of Silicon Carbide Whisker-Reinforced Silicon Nitride. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.78 (1987), Materials Research Society, 289-294

[18] D.B. Marshall, J.E. Ritter: Reliability of Advanced Structural Ceramics and Ceramic Matrix Composites - A Review. Ceramic Bulletin, 66 [2] (1987), 309-317

[19] H. Nowack, R. Marissen: Grundlegende Aspekte der Schadensakkumulation an monolithischen metallenen Werkstoffen und an Verbundwerkstoffen. Z. Werkstofftech., 18 (1987), 251-258

[20] E. Fitzer, Fiber Reinforced Ceramics and Glasses. Symp. Densification Sintering of Oxides, Tokyo 1978

[21] K.K. Chawla: Composite Materials. Science and Engineering, Springer Verlag, 1987

[22] D. Hull: An Introduction to Composite Materials. Cambridge University Press, 1981

[23] R.W. Davidge: Fiber-Reinforced Ceramics. Composites, 18 [2], April 1987, 92-98

[24] D. Rouby: Verbundwerkstoffe aus keramischen Fasern und keramischen Matrizes. cfi/Ber. DKG, 66 [5-6] (1989), 208-216

[25] R.W. Rice: Mechanisms of Toughening in Ceramic Composites. Ceram. Eng. Sci. Proc., 2 [7-8] (1981), 661-701

[26] P.F. Becher, G.C. Wei: Toughening Behavior in SiC-Whisker-Reinforced Alumina. J. Am. Ceram. Soc., 67 [12] (1984), C-267-C-269

[27] P.F. Becher et al: Toughening of Ceramics by Whisker Reinforcement. In R.C. Bradt



et al (Eds.): Fracture Mechanics of Ceramics, Vol.7, 61-73

[28] M.G. Jenkins et al: Crack Initiation and Arrest in a SiC Whisker/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  Matrix Composite. J. Am. Ceram. Soc., 70 [6] (1987), 393-395

[29] D.K. Shetty: Ceramic Matrix Composites. Current Awareness Bulletin, Metals and Ceramics Information Center, Battelle Columbus Labs, 118 [12] (1982)

[30] Y. Termonia: Theoretical Study of the Stress Transfer in Single Fibre Composites. J. Mater. Sci. 22 (1987), 504-508

[31] A.G. Evans, R.M. McMeeking: On the Toughening of Ceramics by Strong Reinforcements. Acta Metall., 34 [12] (1986), 2435-2441

[32] P.F. Becher et al: Toughening Behavior in Whisker-Reinforced Ceramic Matrix Composites. J. Am. Ceram. Soc., 71 [12] (1988), 1050-1061

[33] B.R. Lawn, T. R. Wilshaw: Fracture of Brittle Solids. Cambridge University Press, Cambridge, 1975

[34] M.D. Thouless, A.G. Evans: Effects of Pull-Out on the Mechanical Properties of Ceramic-Matrix Composites. Acta Metall., 36 [3] (1988), 517-522

[35] K.T. Faber, A. G. Evans: Crack Deflection Processes-I. Theory. Acta Metall., 31 [4] (1983), 565-576

[36] K.T. Faber, A. G. Evans: Crack Deflection Processes-II. Experiment. Acta Metall., 31 [4] (1983), 577-584

[37] Haiyan Liu, Karl-L. Weiskopf, G. Petzow: Crack Deflection Process for Hot-Pressed Whisker-Reinforced Ceramic Composites. J. Am. Ceram. Soc., 72 [4] (1989), 559-563

[38] A.G. Evans, K.T. Faber: Toughening of Ceramics by Circumferential Microcracking. J. Am. Ceram. Soc., 64 [7] (1981), 394-398

[39] K.P. Gadkaree, K. Chyung: Silicon-Carbide-Whisker Reinforced Glass and Glass-Ceramic Composites. Am. Ceram. Soc. Bull., 65 [2] (1986), 370-376

[40] J.W. Hutchinson: Crack Tip Shielding by Micro-Cracking in Brittle Solids. Acta Metall., 35 [7] (1987), 1605-1619

[41] J.V. Milewski et al: Growth of Beta-Silicon Carbide Whiskers by the VLS Process. J. Mater. Sci., 20 (1985), 1160-1166

- [42] C-H. Andersson, R. Warren: Silicon Carbide Fibres and Their Potential for Use in Composite Materials. Part 1. Composites, 15 (1984), 16-24
- [43] M. Patel, A. Karera: SiC Whiskers from Rice Husk: Role of Catalysts. J. Mater. Sci. Lett, 8 (1989), 955-956
- [44] N. K. Sharma, W.S. Williams, A. Zangvil: Formation and Structure of Silicon Carbide Whiskers from Rice Hulls. J. Am. Ceram. Soc., 67 [11] (1984), 715-720
- [45] K.R. Karasek et al: Composition and Microstructure of Silicon Carbide Whiskers. J. Mater. Sci., 24 (1989), 1617-1622
- [46] S.R. Nutt: Defects in Silicon Carbide Whiskers. J. Am. Ceram. Soc., 67 [6] (1984), 428-431
- [47] H. Iwanaga, T. Yoshiie et al: Defect Identification in Vapour-Grown  $\beta$ -SiC Whiskers. J. Mater. Sci. Lett., 5 (1986), 946-948
- [48] K.S. Mazdiyasi, A. Zangvil: Effect of Impurities on SiC Whisker Morphology. J. Am. Ceram. Soc., 68 [6] (1985), C-142-C-144
- [49] S.R. Nutt: Microstructure and Growth Model for Rice-Hull-Derived SiC Whiskers. J. Am. Ceram. Soc., 71 [3] (1988) 149-156
- [50] V.K. Sarin, M. Ruhle: Microstructural Studies of Ceramic-Matrix Composites. Composites, 18 (1987), 129-134
- [51] S.A. Bradley, K.R. Karasek et al: Silicon Carbide-Whisker Stability during Processing of Silicon Nitride Matrix Composites. J. Am. Ceram. Soc., 74 [4] (1989), 628-636
- [52] R.D. Jong, R.A. McCauley, P. Tambuyser: Growth of Twinned  $\beta$ -Silicon Carbide Whiskers by the Vapor-Liquid-Solid Process. J. Am. Ceram. Soc., 70 [11] (1987), C-338-C-341
- [53] K.K. Phani: Tensile Strength of SiC Whiskers. J. Mater. Sci. Lett., 6 (1987), 1176-1178
- [54] J.J. Petrovic, J.V. Milewski et al: Tensile Mechanical Properties of SiC Whiskers. J. Mater. Sci., 20 (1985), 1167-1177
- [55] J.J. Petrovic, R.C. Hoover: Tensile Fracture Behaviour of Long SiC Whiskers. J. Mater. Sci., 22 (1987), 517-522
- [56] J.J. Petrovic, R.B. Roof: Fracture Toughness of a Beta-SiC Whisker. J. Am. Ceram.

Soc., 67 [10] (1984), C-219-C-220

[57] T.N. Tieg, P.F. Becher: Whisker-Reinforced Ceramic Composites. In W. Bunk, H. Hausner (Eds.): Proc. Int. Conf. Ceramic Mater. Components for Engines, DKG, 1986, 193-200

[58] J.R. Porter, F.F. Lange, A.H. Chokshi: Processing and Creep Performance of SiC-Whisker-Reinforced  $Al_2O_3$ . Am. Ceram. Soc. Bull., 66 [2] (1987), 343-347

[59] R. Lundberg, L. Kahlman et al: SiC-Whisker-Reinforced  $Si_3N_4$  Composites. Am. Ceram. Soc. Bull., 66 [2] (1987), 330-333

[60] P.D. Shalek, J.J. Petrovic et al: Hot-Pressed SiC Whisker/  $Si_3N_4$  Matrix Composites. Am. Ceram. Soc. Bull., 65 [2] (1986), 351-356

[61] S.T. Buljan, J.G. Baldoni, M.L. Huckabee:  $Si_3N_4$ -SiC Composites. Am. Ceram. Soc. Bull., 66 [2] (1987), 347-352

[62] S.T. Buljan, V.K. Sarin: Silicon Nitride-Based Composites. Composites, 18 [2] (1987), 99-106

[63] R. Ruh, K.S. Mazdiyasi, M.G. Mendiratta: Mechanical and Microstructural Characterization of Mullite and Mullite-SiC-Whisker and  $ZrO_2$ -Toughened-Mullite-SiC-Whisker Composites. J. Am. Ceram. Soc., 71 [6] (1988), 503-512

[64] Y. Akimune, Y. Katano, Y. Shichi: Mechanical Properties and Microstructure of an Air-Annealed SiC-Whisker/Y-TZP Composite. Advanced Ceramic Materials, 3 [2] (1988), 138-142

[65] N. Claussen, K.-L. Weisskopf, M. Rühle: Tetragonal Zirconia Polycrystals Reinforced with SiC Whiskers. J. Am. Ceram. Soc., 69 [3] (1986), 288-292

[66] H. Fukuda, T.W. Chou: A Probabilistic Theory of the Strength of Short-Fibre Composites with Variable Fibre Length and Orientation. J. Mater. Sci., 17 (1982), 1003-1011

[67] Y.K. Baek, C.H. Kim: The Effect of Whisker Length on the Mechanical Properties of Alumina-SiC Whisker Composites. J. Mater. Sci., 24 (1989), 1589-1593

[68] R. Warren, V.K. Sarin: Fracture of Whisker Reinforced Ceramics. In K. Friedrich Elsevier (Eds): Application of Fracture Mechanics the Composite Materials, Amsterdam, 1989, 571-614

[69] N. Claussen, G. Petzow: Whisker Reinforced Zirconia-Toughened Ceramics. In R.E.

- Tressler et al.(Eds.): Tailoring Multiphase and Composite Ceramics, Mater. Sci. Res. Vol.20, Plenum Press New York 1986, 649-662
- [70] W.L. Vaughn, J. Homeny, M. K. Ferber: Mechanical Properties of Silicon Carbide Whisker/Aluminum Oxide Matrix Composites. Ceram. Eng. Sci. Proc., 8 [7-8] (1987), 848-859
- [71] M. Rühle, B.J. Dalgleish, A.G. Evans: On the Toughening of Ceramics by Whiskers. Scripta Met., 21 (1987), 681-686
- [72] T.N. Tieg, P.F. Becher: Thermal Shock Behavior of an Alumina-SiC Whisker Composite. J. Am. Ceram. Soc., 70 [5] (1987), C-109-C-111
- [73] A. Kelly, H. Lilholt: Stress-Strain Curve of a Fibre-Reinforced Composite. Phil. Mag., 20 (1969), 311-328
- [74] M. McLean: Creep Deformation of Metal-Matrix Composites. Composites Science and Technology 23 (1985), 37-52
- [75] M. McLean: Directionally Solidified Materials for High Temperature Service. Book No.296, The Metals Society, London, 1983, 225-230
- [76] H. Lilholt: Creep of Fibrous Composite Materials. Composites Science and Technology 22 (1985), 277-294
- [77] J. Kim: Thermo-Mechanical Behavior of High Temperature Fiber Composites. Ph.D. dissertation, University of Delaware (1987)
- [78] Y.R. Wang, T.W. Chou et al: Creep Characterization of Short Fiber-Reinforced Ceramic Composites. Ceram. Eng. Sci. Proc. 10 [9-10] (1989), 1154-1163
- [79] A. Kelly, K. N. Street: Creep of Discontinuous Fibre Composites II. Theory for the Steady-State. Proc. R. Soc. Lond., A.328 (1972), 283-293
- [80] R.W. Davidge: Mechanical Behaviour of Ceramics. Cambridge(England): Cambridge University press 1979
- [81] D. Munz, T. Fett: Mechanisches Verhalten keramischer Werkstoffe. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1989
- [82] A.G. Evans, T.G. Langdon: Structural Ceramics. Progr. Mater. Sci. 21 (1976), 171-441
- [83] W.R. Cannon, T.G. Langdon: Review Creep of Ceramics: Part 1 Mechanical

Characteristics. *J. Mater. Sci.*, 18 (1983), 1-50

[84] W.R. Cannon, T.G. Langdon: Review Creep of Ceramics: Part 2 An Examination of Flow Mechanisms. *J. Mater. Sci.*, 23 (1988), 1-20

[85] M.D. Thouless: A Review of Creep Rupture in Materials Containing an Amorphous Phase. *Res Mechanica*, 22 (1987), 213-242

[86] H. Riedel : Fracture at High Temperatures. Springer Verlag, Berlin, 1987

[87] E. Dörre, H. Hübner: Alumina. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984,

[88] R.M. Cannon, R.L. Coble: Review of Diffusional Creep of  $Al_2O_3$ . In R.C. Bradt, R.E. Tressler (Eds.): Deformation of Ceramic Materials, New York and London, Plenum Press 1975, 61-100

[89] R.M. Cannon, W.H. Rhodes, A.H. Heuer: Plastic Deformation of Fine-Grained Alumina ( $Al_2O_3$ ): I, Interface-Controlled Diffusional Creep. *J. Am. Ceram. Soc.*, 63 [1-2] (1980), 46-53

[90] A.H. Heuer R.M. Cannon, N.J. Tighe,: Plastic Deformation of Fine-Grained Alumina ( $Al_2O_3$ ): II, Basal Slip and Nonaccommodated Grain-Boundary Sliding. *J. Am. Ceram. Soc.*, 63 [1-2] (1980), 53-58

[91] F.R.N. Nabarro: Deformation of Crystals by the Motion of Single Ions. Rep. Conf. Strength Solids, Physical Society, London 1948, 75-90

[92] C. Herring: Diffusional Viscosity of a Polycrystalline Solid. *J. Appl. Phys.*, 21 (1950), 437-445

[93] R.L. Coble: A Model for Boundary Diffusion Controlled Creep in Polycrystalline Materials. *J. Appl. Phys.*, 34 (1963), 1679-1682

[94] R.S. Gordon: Mass Transport in the Diffusional Creep of Ionic Solids. *J. Am. Ceram. Soc.*, 56 (1973), 147-152

[95] R.S. Gordon: Ambipolar Diffusion and its Application to Diffusion Creep. In A.R. Cooper, A.h. Heuer (Eds.): Mass Transport Phenomena in Ceramics, Mater. Sci. Res. 9, New York and London, Plenum Press 1975, 445-464

[96] R. Rja, R.L. Tsai et al: Superplastic Flow in Ceramics Enhanced by a Liquid Phase. In R.E. Tressler, R.C. Bradt (Eds.): Deformation in Ceramic Materials, Mater. Sci. Res.,

Vol.18, Plenum Press, New York, 1984, 353-378

[97] R. Rja, C.H. Chyung: Solution-Precipitation Creep in Glass-Ceramics. *Acta Metall.* 29 (1981), 159-166

[98] B.J. Dalgleish, E.B. Slamovich, A.G. Evans: Duality in the Creep Rupture of a Polycrystalline Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 [11] (1985) 575-581

[99] J. R. Porter, W. Blumenthal, A.G. Evans: Creep Fracture in Ceramic Polycrystals-I. Creep Cavitation Effects in Polycrystalline Alumina. *Acta Metall.* 29 (1981), 1899- 1906

[100] D.C. Drucker: Engineering and Continuum Aspects of High-Strength Materials. In V.F. Zackey: *High Strength Materials*, New York, London, Sidney, John Wiley and Sons 1964. 795-833

[101] S.M. Wiederhorn, B.J. Hockey et al: Creep and Fracture of a Vitreous-Bonded Aluminum Oxide. *J. Mater. Sci.*, 21 (1986), 810-824

[102] D.P.H. Hasselman, A. Venkateswaran, C. Shih: Elastic Creep of Brittle Ceramics with Special Reference to Creep by Crack Growth in Aluminum Oxide. *Materials Science Research*, Vol.14, 271-282

[103] D.P.H. Hasselman, A. Venkateswaran: Role of Cracks in the Creep Deformation of Brittle Polycrystalline Ceramics. *J. Mater. Sci.*, 18 (1983), 162-172

[104] Y. Tree, A. Venkateswaran, D.P.H. Hasselman: Observations on the Fracture and Deformation Behaviour during Annealing of Residually Stressed Polycrystalline Aluminium Oxides. *J. Mater. Sci.*, 18 (1983), 2135-2148

[105] D.P.H. Hasselman, A. Venkateswaran: Effects of Cracks on Mechanisms and Kinetics of Creep Deformation of Brittle Ceramics. *Mater. Sci. Res.*, Vol.18, 525-545

[106] J. Weertman: Effect of Cracks on Creep Rate. *Trans. ASM*, 62 [1] (1969), 502-511

[107] A. Venkateswaran, D.P.H. Hasselman: Elastic Creep of Stressed Solids due to Time-Dependent Changes in Elastic Properties. *J. Mater. Sci.*, 16 (1981), 1627-1632

[108] D.A. Miller, R. Pilkington: Diffusion and Deformation Controlled Creep Crack Growth. *Met. Trans. A*, 11A (1980), 177

[109] P.E. Evans: Creep in Yttria and Scandia-Stabilized Zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, 53 [7] (1970), 365-369

[110] A. Crosby, P.E. Evans: Creep in Pure and Two Phase Nickel-Doped Alumina. *J.*

Mater. Sci., 8 (1973), 1573-1580

[111] R. Raj, A.K. Ghosh: Stress Rupture. Metall. Trans. A, 12A (1981), 1291-1302

[112] J.R. Rice: Constraints on the Diffusive Cavitation of Isolated Grain Boundary Facets in Creeping Polycrystals. Acta Metall., 29 (1981), 675-681

[113] V. Tvergaard: Constitutive Relations for Creep in Polycrystals with Grain Boundary Cavitation. Acta Metall., 32 [11] (1984), 1977-1990

[114] P.M. Anderson, J.R. Rice: Constrained Creep Cavitation of Grain Boundary Facets. Acta Metall., 33 [3] (1985), 409-422

[115] J.J. Stephens, W.D. Nix: Constrained Cavity Growth Models of Longitudinal Creep Deformation of Oxide Dispersion Strengthened Alloys. Metall. Trans.A, 17A (1986), 281-293

[116] N.J. Tighe, S.M. Wiederhorn et al: Creep Cavitation and Crack Growth in Silicon Nitride. In R.E. Tressler, R.C. Bradt (Eds.): Deformation in Ceramic Materials, Mater. Sci. Res., Vol.18, Plenum Press, New York, 1984, 587-604

[117] A.G. Evans: Recent Advances in Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures. Ed. B. Wilshire and D.R.G. Owen, Swansea, Pineridge Press, 1982, 53

[118] C.H. Hsueh, A.G. Evans: Creep Fracture in Ceramic Polycrystals--II. Effects of Inhomogeneity on Creep Rupture. Acta Metall., 29 (1981), 1907-1917

[119] K.S. Chan, J. Lankford, R.A. Page: Viscous Cavity Growth in Ceramics under Compressive Loads. Acta Metall., 32 [11] (1984), 1907-1914

[120] A.G. Evans, W. Blumenthal: High Temperature Failure in Ceramics. In R.C. Bradt, A.G. Evans, D.P.H. Hasselmann, F.F. Lange (Eds.): Fracture Mechanics of Ceramics, Vol.6, Plenum Press, New York and London, 1983, 423-448

[121] B.J. Dalgleish, S.M. Johnson, A.G. Evans: High Temperature Failure of Polycrystalline Alumina: I, Crack Nucleation. J. Am. Ceram. Soc., 67 (1984), 741-750

[122] A.H. Chokshi, J.R. Porter: Cavity Development during Creep Deformation in Alumina with a Bimodal Grain Size Distribution. J. Am. Ceram. Soc., 70 (1987), 197-202

[123] D.S. Wilkinson: The Effect of Time Dependent Void Density on Grain Boundary Creep Fracture-I, Continuous Void Coalescence. Acta Metall., 35 (1987), 1251-1259

[124] D.S. Wilkinson: The Effect of Time Dependent Void Density on Grain Boundary

Creep Fracture-II, Continuous Nucleation. *Acta Metall.*, 35 (1987), 2791-2799

[125] D.S. Wilkinson, A.G. Robertson: Creep Damage Accumulation in Hot-pressed  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 6th-Cimtec, Mailand 1986

[126] J.D. Fridez, C. Carry, A. Mocellin: Effect of Temperature and Stress on Grain-Boundary Behaviour in Fine-grained Alumina. In W.D. Kingery (Eds.): *Advances in Ceramics*, Vol.10, Am. Ceram. Soc., Columbus (USA), 1984, 720-740

[127] F.F. Lange: Non-Elastic Deformation of Polycrystals with a Liquid Boundary Phase. In R.C. Bradt, R.E. Tressler (Eds.): *Deformation of Ceramic Materials*, New York and London, Plenum Press 1975, 361-381

[128] D.R. Clarke: High Temperature Deformation of a Polycrystalline Alumina Containing an Intergranular Glass Phase. *J. Mater. Sci.*, 20 (1985), 1321-1332

[129] A.G. Evans, A. Rana: High Temperature Failure Mechanisms in Ceramics. *Acta Metall.*, 28 (1980), 129-141

[130] M.D. Thouless, A.G. Evans: Nucleation of Cavities during Creep of Liquid-Phase-Sintered Materials. *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 (1984), 721-727

[131] R.A. Page, J. Lankford, S. Spooner: Nucleation and Early-Stage Growth of Creep Cavities in Hot-Pressed Silicon Carbide. *Acta Metall.*, 32 (1984), 1275-1286

[132] T.J. Chuang: A Diffusive Crack-Growth Model for Creep Fracture. *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 (1982), 93-103

[133] A.G. Evans, W. Blumenthal: High Temperature Failure Mechanisms in Ceramic Polycrystals. In R.E. Tressler, R.C. Bradt (Eds.): *Deformation in Ceramic Materials*, Mater. Sci. Res., Vol.18, Plenum Press, New York, 1984, 487-505

[134] B. Burton: Interface Reaction-Controlled Diffusional Creep. A Consideration of Grain Boundary Dislocation Climb Sources. *Mater. Sci. Eng.*, 10 [1], (1972), 9-14

[135] E.M. Passmore, T. Vasilos: Creep of Dense, Pure, Fine-Grained Aluminum Oxide. *J. Am. Ceram. Soc.*, 49 [3] (1966), 166-168

[136] G. Engelhardt, F. Thümmler: Kriechuntersuchungen unter 4-Punkt-Biegebeanspruchung bei hohen Temperaturen. *Ber. DKG.* 47 [9] (1970), 571-577

[137] L.J. Trostel: Compressive Creep of High Purity Aluminum Oxide Refractories. *Ceramic Bulletin*, 48 [6] (1969), 601-605



- [138] D.P.H. Hasselman, H.D. Batha: Strength of Single Crystal Silicon Carbide. Appl. Phys. Lett., 2 [6] (1963) 111-113
- [139] D.S. Liu, A.P. Majidi: Creep Behavior of SiCw/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites. In V.J. Tennery (Eds.): Proc. Third Int. Symp. Ceramic Materials and Components for Engines, 1988, 958-967
- [140] J.R. Porter, A.H. Chokshi: Creep Performance of Silicon Carbide Whisker-Reinforced Alumina. In J.A. Past, A.G. Evans (Eds.): Ceramic Microstructures'86, Mater. Sci. Res. Vol. 21, 919-928
- [141] P. Lipetzky, S.R. Nutt, P.F. Brcher: Creep Behavior an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC Composite. CONF-8804181-1
- [142] K. Jakus, S.V. Nair: Elevated Temperature Crack Growth in SiC Whisker-Reinforced Alumina. Ceram. Eng. Sci. Proc., 9 [7-8] (1988), 767-776
- [143] V.J. Tennery: Ceramics in Engines - An International Status Report. Ceramic Bulletin, 68 [2] (1989), 362-365
- [144] J.G. Baldoni, S.-T. Buljan: Creep and Crack Growth Resistance of Silicon Nitride Composites. In V.J. Tennery (Eds.): Proc. Third Int. Symp. Ceramic Materials and Components for Engines, 1988, 786-795
- [145] R.D. Nixon, S. Chevachoenkul et al: Deformation Behavior of SiC Whisker Reinforced Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. In P.F. Becher, M.V. Swain, S. Somiya (Eds.): Advances in Structural Ceramics, Mat. Res. Symp. Proc., Vol.78. 1987, Mater. Res. Soc., 295-302
- [146] W.B. Rosen: Fiber Composite Materials. ASM, (1964), 37-75
- [147] J.R. Porter: Dispersion Processing of Creep Resistant Whisker-Reinforced Ceramic-Matrix Composites. Proc. ASM Int. Conf. on Whisker-and-Fiber-Toughened Ceramics, Oak Ridge, Tennessee, June 1988
- [148] T. Sugita, J.A. Pask: Creep of Doped Polycrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. J. Am. Ceram. Soc., 53 (1970), 609-613
- [149] G.M. Fryer, J.P. Roberts: Tensile Creep of Porous Polycrystalline Alumina. Proc. Brit. Ceram. Soc., 6 (1966), 225-232
- [150] T. Sugita, J.A. Pask: Changes of Preferred Orientation in Hot-Pressed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> During Creep. J. Am. Ceram. Soc., 56 [7] (1973), 403-404
- [151] J. Schlichting, J. Kriegesmann: Oxidationsverhalten von heißgepreßtem

Siliciumcarbid. Ber. DKG 56 [3-4] (1979), 72-75

[152] J. Schlichting: Siliciumcarbid als oxidationsbeständiger Hochtemperaturwerkstoff Oxidations- und Heißkorrosionsverhalten, I. Ber. DKG 56 [8] (1979), 196-200

[153] J.A. Costello, R.E. Tressler: Oxidation Kinetics of Silicon Carbide Crystals and Ceramics: I, In Dry Oxygen. J. Am. Ceram. Soc., 69 [9] (1986), 674-681

[154] U. Ernstberger, H. Cohrt, F. Porz, F. Thümmeler: Oxidation von Silicium-infiltriertem Siliciumcarbid. cfi/Ber. DKG 60 (1983), 167-173

[155] S.C. Singhal: Oxidation Kinetics of Hot-Pressed Silicon Carbide. J. Mater. Sci., 11 (1976), 1246-1253

[156] B.E. Deal, A.S. Grove: General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon. J. Appl. Phys., 36 [12] (1965), 3770-3778

[157] B. Frisch, W.-R. Thiele et al: Oxidationsmechanismen des Siliciumcarbids im Temperaturbereich von 300 °C bis 1300 °C. cfi/Ber. DKG 65 [8-9] (1988), 277-284

[158] E. Fitzer, R. Ebi: Kinetic Studies on the Oxidation of Silicon Carbide. in: R.C. Marshall, J.W. Faust und C.E. Rvan: Silicon Carbide 1973, Univ. of South Carolina Press 1974, Columbia, 320-328

[159] E.A. Gulbransen, S.A. Jansson: The High-Temperature Oxidation, Reduction, and Volatilization Reactions of Silicon and Silicon Carbide. Oxid. Met., 4 [3] (1972), 181-201

[160] E.A. Gulbransen, K.F. Andrew, F.A. Brassart: The Oxidation of SiC at 1150 °C to 1400 °C and at  $9 \times 10^{-3}$  to  $5 \times 10^{-1}$  Torr Oxygen Pressure. J. Electrochem. Soc., 113 [12] (1966), 1311-1314

[161] G. Wiebke: Die Oxidation von Siliziumcarbid. Ber. DKG 37 (1960) 219-226

[162] E. Gugel, H.W. Hennicke, P. Schuster: Zur Bildung der SiO<sub>2</sub>-Schicht auf SiC. Ber. DKG 46 (1969), 481-485

[163] J.A. Costello, R.E. Tressler: Oxidation Kinetics of Hot-Pressed and Sintered  $\alpha$ -SiC. J. Am. Ceram. Soc., 64 [6] (1981), 327-331

[164] V.A. Lavrenko, E.A. Pugach et al: High Temperature Oxidation of Silicon Carbide Based Materials. Oxid. Met., 27 [1-2] (1987), 83-93

[165] S.C. Singhal, F.F. Lange: Effect of Alumina Content on the Oxidation of Hot-Pressed Silicon Carbide. J. Am. Ceram. Soc., 54 [9-10] (1975), 433-435

- [166] S.H. Risbud, J.A. Pask:  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  Metastable Phase Equilibrium Diagram without Mullite. *J. Mater. Sci.*, 13 (1978), 2449-2454
- [167] J. A. Costello, R.E. Tressler, I.S.T. Tsong: Boron Redistribution in Sintered  $\alpha\text{-SiC}$  During Thermal Oxidation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 64 [6] (1981), 332-335
- [168] R.A. Marra, D.J. Bray: Thermochemical Characterization of SiC Whiskers in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Matrices. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 7 [7-8] (1986), 945-946
- [169] G.P. LaTorre, R.A. Stokell et al: Use of FT-IRRS for Characterizing Thermal Stability of SiC Whiskers and Composites. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 7 [7-8] (1986), 933-944
- [170] M.P. Borom, M.K. Brun, L.E. Szala: Kinetics of Oxidation of Carbide and Silicide Dispersed Phases in Oxide Matrices. *Advanced Ceramic Materials*, 3 [5] (1988), 491-497
- [171] F. Lin, T. Marieb, A. Morrone, S. Nutt: Thermal Oxidation of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$  Whisker Composites: Mechanisms and Kinetics. In F.D. Lemkey (Eds.): *High Temperature/High Performance Composites*, Met. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.120, Pittsburgh, Pa, 1988, 323-332
- [172] K. L. Luthra: Oxidation of SiC-Containing Composites. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 8 [7-8] (1987), 649-653
- [173] H.A. Schaeffer: Sauerstoff- und Siliziumdiffusion in silicatischen Gläsern. Habilitationsschrift Universität Erlangen (1980)
- [174] F. Porz: Reaktionsgesintertes Siliziumnitrid: Charakterisierung, Oxidation und mechanische Eigenschaften. Dissertation Universität Karlsruhe (1982), KfK-Bericht 3375
- [175] K. Niihara, R. Morena, D.P.H. Hasselman: Evaluation of  $K_{1C}$  of Brittle Solids by the Indentation Method with Low Crack-to-Indent Ratios. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1, (1982), 13-16
- [176] J.C. Bravman, R. Sinclair: The Preparation of Cross-section Specimens for Transmission Electron Microscopy. *Journal of Electron Microscopy Technique*, 1, (1984), 53-61
- [177] N.R. Shankar, C.C. Berndt, H. Herman: Phase Analysis of Plasma-Sprayed Zirconia-Yttria Coatings. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1, (1983), 784-791
- [178] E. Macherauch: *Praktikum in Werkstoffkunde*. 4. Aufl. Vieweg Verlag, Braunschweig/Wiesbaden, (1983)
- [179] J.F. MacDowell, G.H. Beall: Immiscibility and Crystallization in  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 52 [1], (1969), 17-25

[180] I.A. Aksay, J.A. Pask: Stable and Metastable Equilibria in the System  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 58 [11-12], (1975), 507-512

[181] A. Mitsui, A. Kato: Effect of Carbon Monoxide on the Sintering of SiC Whisker-Zirconia Composite. *J. Ceram. Soc. Japan*, 95 [10] (1987), 1040-1042

[182] H.Y. Liu, K.L. Weiskopf, M.J. Hoffmann, G. Petzow: Oxidation Behavior of SiC Whisker Reinforced Mullite ( $\text{-ZrO}_2$ ) Composites. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 5 (1989), 123-133

[183] I. Shindo, S. Takekawa, K. Kosuda: Phase Relations in the Ternary System  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  by the Slow-Cooling Float-Zone Method. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, (1987), 181-189

[184] V.P. Dravid, M.R. Notis, C.E. Lyman: Twinning and Microcracking Associated with Monoclinic Zirconia in the Eutectic System Zirconia-Mullite. *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 [4] (1988), C-219-C-221

[185] E.M. Levin, H.F. McMurdie (Eds.): Phase Diagrams for Ceramists 1975 Supplement. *Am. Ceram. Soc., Inc, Printed in USA*, 1975, 133 (Fig.4373)

[186] D. Bethge, G. Grathwohl: Hochtemperaturkriechverformung von Heißgepresstem Siliziumnitrid. *Revue de chimie minerale*, [22] (1985), 497-517

[187] H. Fukuda, T.W. Chou: An Advanced Shear-Lag Model Applicable to Discontinuous Fiber Composites. *J. Comp. Mat.*, 15 (1981), 79-91

[188] D.P.H. Hasselman, J.F. Rhodes: Speculation on the Creep Behavior of Silicon Carbide Whisker-Reinforced Alumina. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 10 [9-10] (1989), 1191-1211

[189] M.J. Hoffmann, H. Liu, G. Petzow: Whisker Reinforcement of Ceramics-Opportunities and Problems. *International Symposium on Fine Ceramics Arita'88*, 169-182

[190] R.C. Weast et al (Eds.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Third Printing, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, 1987

**Anhang**Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen

$A_0-A_3, A_m$	Konstante
$a$	halbe Länge der Eindruckdiagonalen
$a_i$	halbe Länge des Risses
$a_\infty$	halbe maximal mögliche Rißlänge
$B-B_3$	Konstante
$b$	Burgersvektor
$C-C_2$	Konstante
$D$	Diffusionskoeffizient
$D_b$	Korngrenzendiffusionskoeffizient
$D_b^{Al}$	Korngrenzendiffusionskoeffizient des $Al^{3+}$ -Ion
$D_b^O$	Korngrenzendiffusionskoeffizient des $O^{2-}$ -Ion
$D_c$	Diffusionskoeffizient entlang dem Versetzungskern
$D_{komp}$	zusammengesetzter Diffusionskoeffizient
$D_1$	Volumendiffusionskoeffizient
$D_1^{Al}$	Volumendiffusionskoeffizient des $Al^{3+}$ -Ion
$D_1^O$	Volumendiffusionskoeffizient des $O^{2-}$ -Ion
$D^l$	Diffusionskoeffizient in einer Flüssigkeit
$D_{vg}$	Diffusionskoeffizient des Versetzungsgleiten
$d$	Durchmesser der Faser (Whisker)
$d_k$	Korngröße
$E$	E-Modul
$E_f (E_w)$	E-Modul der Faser (des Whisker)
$E_m$	E-Modul der Matrix
$G_i$	Energiefreisetzungsrate der Grenzfläche zwischen der Matrix und Whisker
$G_m$	Energiefreisetzungsrate der Matrix
$\Delta G_C$	Zunahme der kritischen Energiefreisetzungsrate des Verbundwerkstoffs durch den Einsatz der Faser (Whisker)
$Hv$	Vickershärte
$K$	Boltzmannkonstante
$K_{IC}$	kritischer Spannungsintensitätsfaktor (Mode I)
$\Delta K_C$	Zunahme des kritischen Spannungsintensitätsfaktor

$K_p$	parabolischen Geschwindigkeitskoeffizient
$l_c$	Kritische Faser(Whisker)länge
$l_f$ ( $l_w$ )	Länge der Faser (Whisker)
$l_R$	mittlere Rißlänge
$m$	Korngrößenexponent
$\Delta m, \Delta m/m$	Massenzunahme nach der Oxidation
$\Delta m/s_o$	Massenzunahme nach der Oxidation
$n$	Spannungsexponent
$n_m$	Spannungsexponent der Matrix ohne Faser (Whisker)
$N_\sigma$	Rißdichte: Zahl der Risse in der Flächeneinheit
$N_\infty$	die maximal mögliche Rißdichte
$p$	Konstante
$Q$	Aktivierungsenergie
$Q_k$	Kriechaktivierungsenergie
$Q_m$	Aktivierungsenergie der Matrix ohne Faser
$R$	allgemeine Gaskonstante
$r$	Faser(Whisker)radius
$T$	absolute Temperatur
$t$	Zeit
$V_f$	Volumenanteil der Faser (Whisker)
$V_m$	Volumenanteil der Matrix
$\dot{u}_f$	Fließgeschwindigkeit der Faser beim Kriechen (siehe S.18)
$\dot{u}_i$	Fließgeschwindigkeit im Matrix nahe an der Oberfläche der Faser (siehe S.18)
$\dot{u}_m$	Fließgeschwindigkeit im Punkt A, der weit von dem Ende der Faser entfernt liegt und einen Abstand $h$ von der Oberfläche hat (siehe S.18)
$\dot{u}_s$	Gleitgeschwindigkeit an der Oberfläche der Faser (siehe S.18)
$z$	Abstand zwischen der Mitte der Faser und dem berechneten Punkt (siehe S.18)
$\alpha$	Konstante
$\alpha'$	Stöchiometriefaktor
$\beta-\beta_3$	Konstante
$\dot{\gamma}$	Scherverformungsrate in der Matrix
$\delta$	Korngrenzendicke
$\epsilon$	Dehnung
$\epsilon_0$	Anfangsdehnung
$\epsilon_c$	kriechdehnung des Verbundwerkstoffs bei $\dot{\epsilon} = 0$
$\epsilon_e$	elastische Kriechdehnung

$\epsilon_f$	Dehnung der Faser (Whisker)
$\epsilon_{fb}$	Bruchdehnung der Faser (Whisker)
$\epsilon_m$	Dehnung der Matrix
$\epsilon_{mb}$	Bruchdehnung der Matrix
$\epsilon_p$	primäre Kriechdehnung
$\epsilon_s$	sekundäre Kriechdehnung
$\epsilon_t$	tertiäre Kriechdehnung
$\dot{\epsilon}$	Kriechgeschwindigkeit
$\dot{\epsilon}_0$	Kriechgeschwindigkeit ohne Risse
$\dot{\epsilon}_c$	Kriechgeschwindigkeit mit Rissen in der Matrix
$\dot{\epsilon}_e$	Kriechgeschwindigkeit für das elastische Kriechen
$\dot{\epsilon}_f$	Kriechgeschwindigkeit der Faser (Whisker)
$\dot{\epsilon}_m$	Kriechgeschwindigkeit der Matrix im Verbundwerkstoff
$\dot{\epsilon}_{m0}$	Kriechgeschwindigkeit der Matrix ohne Faser (Whisker)
$\dot{\epsilon}_s$	sekundäre Kriechgeschwindigkeit
$\dot{\epsilon}_v$	Kriechgeschwindigkeit des Verbundwerkstoffs
$\eta$	Gleitfaktor
$\eta'$	Viskosität der Glasphase
$\Omega$	Atomvolumen
$\Omega_m$	Volumen des $Al_2O_3$ -Moleküls
$\sigma$	Spannung
$\sigma_b$	Biegefestigkeit des Werkstoff
$\sigma_f$ ( $\sigma_w$ )	Spannung der Faser (Whisker)
$\bar{\sigma}_f$	mittlere Spannung der Faser (Whisker)
$\sigma_{fb}$	Bruchfestigkeit der Faser (Whisker)
$\sigma_{f\infty}$	$\sigma_f$ bei $\sigma = \infty$
$\sigma_m$	Spannung der Matrix im Verbundwerkstoffe
$\sigma_{m0}$	Spannung der Matrix ohne Faser (Whisker)
$\sigma_{mb}$	Bruchfestigkeit der Matrix
$\sigma_{nk}$	Biegefestigkeit des Werkstoff nach dem Kriechversuch
$\sigma_v$	Spannung des Verbundwerkstoff
$\sigma_{vb}$	Bruchfestigkeit des Verbundwerkstoff
$\tau_l$ ( $\tau$ )	Scherspannung (Reibungsspannung) in der Grenzfläche zwischen der Matrix und Faser (Whisker)
$\mu$	Schermodul
$\mu_f$	Schermodul der Faser (Whisker)
$\mu_m$	Schermodul der Matrix
$\nu$	Poisson's Verhältnis

$\Phi_1, \Phi_2$ 

Korrekturfaktor