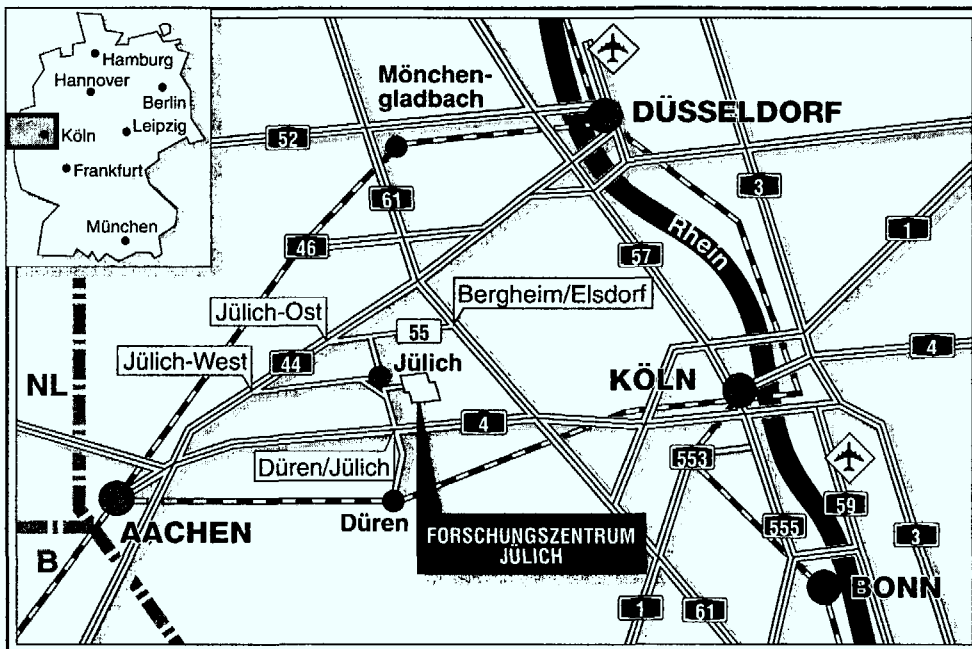


Institut für Werkstoffe der Energietechnik

**Mechanische Eigenschaften von
SiO₂-Schichten auf SiSiC-Keramik**

Y.J. Stockmann G. Kleist R.W. Steinbrech H. Nickel



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3275

ISSN 0944-2952

Institut für Werkstoffe der Energietechnik Jül-3275

D82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-61 02 · Telefax: 02461/61-61 03 · Telex: 833 556-70 kfa d

Jül-3275
August 1996
ISSN 0944-2952

Mechanische Eigenschaften von SiO₂-Schichten auf SiSiC-Keramik

Y.J. Stockmann* G. Kleist R.W. Steinbrech H. Nickel

*Dissertation

Mechanical Properties of SiO₂-Scales on SiSiC-Ceramics

by

Y.J. Stockmann

G. Kleist

R.W. Steinbrech

H. Nickel

Abstract

The present work contributes to the improved understanding of the mechanical behavior of SiO₂ scales on SiC-based ceramics. Scales were grown on Si, SiC and SiSiC materials by oxidizing these material variants at 1300 and 1370°C in defined atmospheres with different water vapor content (4-70%_{v/o}). In the presence of K- and Al-hydroxides in the oxidation atmosphere two-layered scales were formed on all substrate materials. The layer adjacent to the substrate exhibited crystalline structure whereas an amorphous scale portion was observed towards the surface. The mechanical properties of the crystalline and amorphous sublayers were almost identical to those of cristobalite and fused silica, respectively.

Mechanische Eigenschaften von SiO₂-Schichten auf SiSiC-Keramik

von

Y.J. Stockmann

G. Kleist

R.W. Steinbrech

H. Nickel

Kurzfassung

Diese Arbeit liefert einen Beitrag zum Verständnis des mechanischen Verhaltens von SiO₂-Korrosionsschichten auf SiSiC-Keramik. Zur Erzeugung der Oxidschichten wurden Werkstoffvarianten aus Si, SiC und SiSiC bei 1300°C sowie 1370°C in definierten Atmosphären mit unterschiedlichen Wasserdampfgehalten (4-70 v/o) oxidiert. Bei Anwesenheit von K- und Al-Hydroxiden in der Oxidationsatmosphäre bildeten sich unabhängig vom Grundwerkstoff zweilagige SiO₂-Schichten aus, wobei die dem Grundwerkstoff zugewandte Schicht eine kristalline Struktur aufwies, während die Schicht an der freien Oberfläche amorph war. Der amorphe Anteil nahm mit steigendem Wasserdampfgehalt zu und führte ab 25% Wasserdampf zu rißfreien Oxidschichten. Das mechanische Verhalten von kristalliner und amorpher Teilschicht entsprach fast vollständig demjenigen von Cristobalit und Quarzglas.

Inhalt

1. Einleitung	1
2. Werkstoffwissenschaftliche Grundlagen der SiC-Werkstoffe und ihres Oxidationsverhaltens	3
2.1. Die Werkstoffe.....	3
2.1.1. Silizium (Si).....	3
2.1.2. Siliziumcarbid (SiC).....	3
2.1.3. Silizium infiltriertes Siliziumcarbid (SiSiC).....	4
2.2. Festigkeitsverhalten von SiSiC	5
2.3. Entstehung von SiO ₂ -Schichten auf SiC Keramik	5
2.3.1. Oxidationsreaktion von Si und SiC-Keramiken.....	6
2.4. Passive und aktive Oxidation von SiO ₂ -bildenden Werkstoffen	9
2.4.1. Die unterschiedlichen Formen der aktiven Oxidation.....	9
2.4.2. Vergleich der Oxidationsgeschwindigkeit von Si, SiC und SiSiC bei verschiedenen Oxidationsmechanismen.....	12
2.5. Die Struktur von Siliziumdioxid.....	16
2.5.1. Kristallines Siliziumdioxid.....	16
2.5.2. Die Struktur von amorphem Siliziumdioxid.....	18
2.5.3. Mischoxid-Gläser.....	19
2.5.3.1. Netzbildner und Netzbildner.....	19
2.5.4. Auswirkung von Glasbildnern auf die Eigenschaften von Siliziumdioxid.....	21
2.5.4.1. Viskosität bei hohen Temperaturen	21
2.5.4.2. Struktur	21
2.5.4.3. Härte.....	22
2.6. Blasenbildung in SiO ₂ -Schichten.....	22
2.7. Thermomechanisches Verhalten der Oxidschichten	23
2.8. Einfluß der Oxidation auf die Festigkeit von SiSiC.....	24
2.8.1. Hochtemperatureinflüsse auf die Festigkeit von SiSiC.....	25
3. Experimentelle Durchführung	25
3.1. Werkstoffvarianten	25
3.2. Probenherstellung	29
3.2.1. Analyse der sandgestrahlten Oberfläche.....	29
3.3. Oxidationsversuche.....	29
3.4. Analyse der Schichtmorphologie.....	32
3.5. Chemische Analyse der Schicht.....	32
3.5.1. Schrägschliff, Linescan-Analyse.....	32
3.5.2. Analyse der Schichtoberfläche	33

3.5.3. Schichtstruktur	33
3.6. Bestimmung mechanischer Kenndaten der Oxidschichten	34
3.6.1. Elastizitätsmodul	34
3.6.2. Härte- und Reißfähigkeitsmessung	35
3.6.2.1. Härte bei Raumtemperatur	35
3.6.2.2. Härte bei hoher Temperatur	38
3.6.2.3. Reißfähigkeit	39
3.6.2.4. Reißwachstum in der Oxidschicht	42
3.6.3. Haftungsverhalten der Oxidschichten	43
3.7. Festigkeitsmessungen	44
4. Ergebnisse	47
4.1. Erscheinungsbild der Oxidationsproben	47
4.2. Morphologie der Oxidschicht	48
4.2.1. Bruchfläche	52
4.3. Oxidschichtdicke	52
4.3.1. Blasenbildung	55
4.4. Strukturelle und chemische Analyse der Oxidschichten	56
4.4.1. Phasenzusammensetzung der Schichten	56
4.4.2. Chemische Zusammensetzung der Oxidschichten	57
4.4.3. TEM-Untersuchungen an SiO ₂ -Doppelschichten	60
4.4.4. Elementverteilung innerhalb der Doppelschicht	63
4.5. Mechanische Eigenschaften der Oxidschichten	65
4.5.1. Bildung von Härteindrucksrissen und Abplatzungen	65
4.5.2. Elastizitätsmodul	67
4.5.3. Härte	67
4.5.3.1. Härte bei Raumtemperatur	67
4.5.3.2. Härte bei hoher Temperatur	69
4.5.4. Reißfähigkeitsbestimmung	71
4.5.4.1. Reißfähigkeitsmessungen mit Vickerseindrücken bei Raumtemperatur	71
4.5.4.2. Reißfähigkeit bei hoher Temperatur	72
4.5.4.3. Reißfähigkeitsbestimmung aus Wachstum von Härteindrucksrissen	73
4.5.5. Festigkeit der Oxidschichten	73
4.5.6. Haftverhalten der Schichten auf den Si- und SiC- Grundwerkstoffen	74
4.5.6.1. Ritzhärte	74
4.5.7. Eigenspannungen in den Oxidschichten	80
4.5.8. Hochtemperaturbruchverhalten	80
4.6. Mechanische Eigenschaften von SiSiC nach Oxidation	81

4.6.1. Hochtemperaturfestigkeit	81
5. Diskussion	85
5.1. Entstehen von Doppelschichten	88
5.2. Kristallinität der Oxidschichten	91
5.3. Rissfreie und rissbehaftete Schichten	92
5.4. Blasenbildung	93
5.5. Vergleich mechanischer Eigenschaften der Oxidschichten mit Literaturwerten	94
5.6. Festigkeitsbetrachtung von SiSiC	94
5.6.1. Festigkeitssteigerung durch Oxidation	95
6. Schlußfolgerung	95
6.1. Ausblick	97
Zusammenfassung	99
Literatur	101
Anhang A. Liste der benutzten Abkürzungen und Symbole	I

1. Einleitung

Silizium infiltrierte Siliziumcarbid (SiSiC) ist eine nicht-oxidische Ingenieurkeramik, die sich wie andere Keramiken durch hohe Härte, große spezifische Festigkeit und gute Temperaturbeständigkeit auszeichnet. Die im Vergleich zu metallischen Legierungen geringere Dichte und die Eignung für den Einsatz bei z.T. sehr hohen Temperaturen begründen die Anstrengungen zur Weiterentwicklung keramischer Werkstoffe als Strukturmaterialien in mechanisch, thermisch und korrosiv hochbeanspruchten Bauteilen.

Ein großer Nachteil für den Einsatz von Keramiken unter mechanischer Belastung ist die Sprödbuchanfälligkeit dieser Werkstoffklasse. Auch bei der Herstellung von keramischen Bauteilen ergeben sich durch den hohen Schmelzpunkt große Schwierigkeiten. Eine Knetbearbeitung, wie das Walzen, kann wegen der geringen Duktilität nicht angewandt werden, und auch die Endbearbeitung ist auf Grund der hohen Härte sehr aufwendig. Die Herstellung aus der Gasphase, etwa nach PVD- und CVD-Verfahren, ist für die Pulverherstellung und für Beschichtungen anwendbar, jedoch nicht für die Herstellung massiver, größerer Bauteile. Die Verdichtung von Pulvern durch Sintern geschieht bei hohen Temperaturen und erfordert meist einen großen Energieaufwand.

In bezug auf diese Herstellungsproblematik nimmt SiSiC , das wegen seiner guten thermischen Leitfähigkeit im Vergleich zu anderen Keramiken, aber auch zu metallischen Hochtemperaturlegierungen, zunehmend für Wärmetauscher in Betracht gezogen /1/ und für Mantelstrahlrohre bereits eingesetzt wird, eine Sonderstellung ein.

Bei der Fertigung von SiSiC -Bauteile werden Verdichtungs- und Bearbeitungsprobleme teilweise durch den Herstellungsprozeß umgangen. Der Werkstoff wird zunächst zusammen mit einem organischen Binder als knetbare Masse in eine endkonturnahe Form gebracht. Nach ausbrennen des Binders entsteht ein poröser Körper der nachfolgend mit Hilfe einer flüssigen Phase (Si) reaktionsverfestigt und verdichtet wird. Dadurch bietet dieser keramische Werkstoff die Möglichkeit, auch größere Bauteile herzustellen. Mittels Strangpressen können in Prinzip einfache Rohrformen mit beliebigen Längen gefertigt werden. Auch das Schlickergußverfahren eignet sich zur Herstellung von Produkten aus SiSiC mit komplexen Formen und in Größen die mit anderen Ingenieurkeramiken nicht zu erreichen sind (Abb. 1).

Der Werkstoff SiSiC kann bis zu hohen Temperaturen ($<1400^\circ\text{C}$) wegen der passivierenden Wirkung einer schützenden Oxidschicht eingesetzt werden. Aus diesem Grunde wird SiC auch als Beschichtungsmaterial auf Graphitbauteilen für den Einsatz in oxidierender Atmosphäre verwendet /3/. Die Oxidschicht schützt nicht nur gegen weitere Oxidation, sondern auch gegen den Angriff aggressiver Gase wie HCl /4/. Diese Schutzwirkung kann allerdings nur solange ausgenutzt werden, wie die Schicht auf dem Grundmaterial haftet und dicht bleibt.

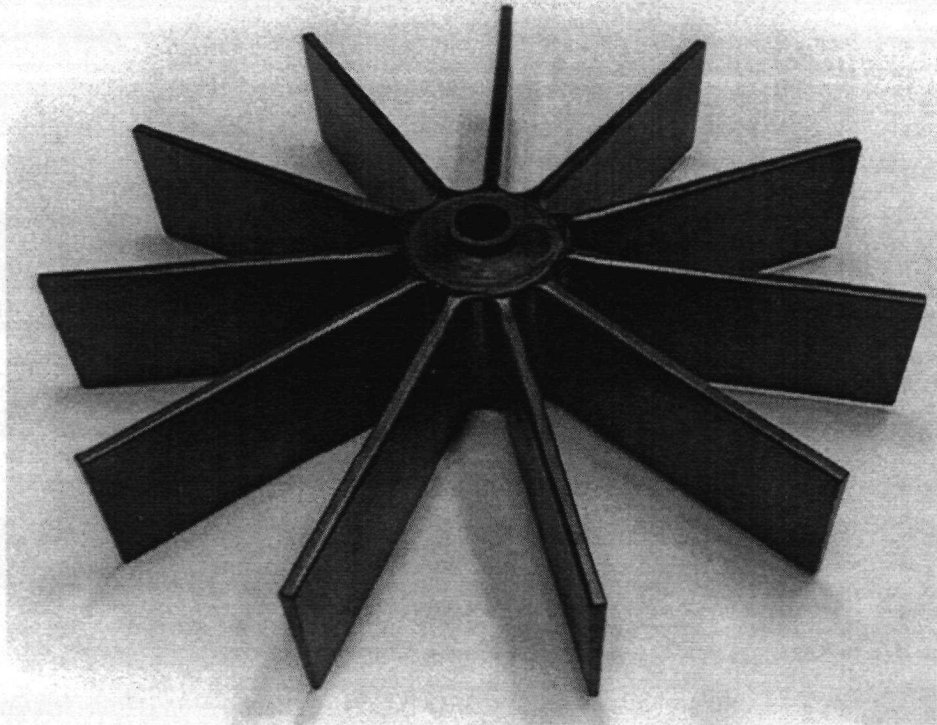


Abb. 1 Lüfterrad aus SiSiC mit einem Durchmesser von 55cm für den Transport von aggressiven Gasen bei Temperaturen bis zu 1400°C [2/]

Die Oxidschichten können durch die verschiedensten Beanspruchungen im Einsatzfall geschädigt werden, z.B. infolge Erosion durch teilchenbeladene Gasströme oder durch Reibung aber auch durch eigenspannungsbedingtes Abplatzen. Eigenspannungen können bei der Oxidation sowohl durch die Volumenzunahme bei der Aufnahme von Sauerstoff während des Schichtwachstums als auch durch unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten von Oxidschicht und Grundwerkstoff bei Temperaturwechselbelastung entstehen. Außerdem sind von außen aufgeprägte mechanische Belastungen bei Zug-, Biege- oder Torsionsbeanspruchung als Auslöser für ein Abplatzen der Oxidschichten denkbar.

In der vorliegenden Arbeit werden überwiegend experimentelle Untersuchungen an technischen SiSiC -Varianten vorgestellt, die sich mit der Bildung von Oxidschichten und deren Mikrostruktur sowie thermomechanischer Eigenschaften befassen. Zudem wird der Einfluß der Oxidschichten auf das thermomechanische Verhalten von SiSiC behandelt. Vergleichende Experimente mit Si und SiC Materialien ergänzen die Untersuchungen an den SiSiC Werkstoffvarianten.

Im Detail werden Heißgaskorrosionsexperimente unter Variation von Wasserdampfgehalt und glasstabilisierenden Additiven beschrieben, die zur Bildung unterschiedlicher Oxidschichten führten. Eine mikrostrukturelle und mechanische Charakterisierung der Schichten schließt sich an. Messungen zur Haftung, Festigkeit, Härte und Elastizitätsmodul werden vorgestellt und mit bekannten Literaturwerten von monolithischem SiO_2 verglichen sowie in Modellbetrachtungen diskutiert. Die erarbeiteten Erkenntnisse werden in Hinblick auf mögliche Anwendungen von SiSiC erörtert.

Auf die für den technischen Einsatz von SiSiC Keramik wichtigen Aspekte von Oxidschichten im

Hinblick auf Schutzwirkung der Schicht und mechanisches Verhalten des Grundwerkstoffs bei Temperaturen zwischen 1000°C und 1400° wird anschließend eingegangen.

Die Arbeit verfolgt somit neben dem Schwerpunkt werkstoffwissenschaftlicher Fragestellungen auch das technisch wichtige Gebiet des Hochtemperatureinsatzes von SiC-Werkstoffen. Ziel ist, einen Beitrag zu einem vertieften Verständnis von Oxidschichten auf SiSiC zu leisten.

2. Werkstoffwissenschaftliche Grundlagen der SiC-Werkstoffe und ihres Oxidationsverhaltens

Vor Beschreibung des Verhaltens von Oxidschichten auf SiSiC werden zunächst die Eigenschaften der Grundwerkstoffe Si, SiC und SiSiC im Hinblick auf ihren Einsatz als Konstruktionswerkstoff besprochen. Die Bedingungen, die zur Korrosion und Oxidschichtbildung führen werden erläutert, und die für das Verständnis von Oxidschichten notwendigen Grundkenntnisse der Eigenarten von SiO₂ als Werkstoff dargestellt.

2.1. Die Werkstoffe

2.1.1. Silizium (Si)

Silizium wird fast ausschließlich als Funktionswerkstoff eingesetzt. Die bekanntesten Anwendungsbereiche liegen in der Elektronik und in der Photovoltaik /5/. Als Konstruktionswerkstoff wird auf reines Silizium praktisch nicht zurückgegriffen.

Viele Untersuchungen zur Bestimmung der Oxidationseigenschaften von Silizium wurden für die Elektronikindustrie durchgeführt, wo die Oxidschicht als elektrischer Isolator von Halbleitern benutzt wird /6/. Für die Anwendung als Isolator werden dünne Oxidschichten in Sauerstoff-Atmosphären zwischen 600 und 1000°C bei Oxidationszeiten, die weit unter einer Stunde liegen, hergestellt /6/. Die bekannten Oxidationsdaten von Silizium können aber nur bedingt zum Verständnis der Passivierung von SiSiC bei Einsatztemperaturen oberhalb 1000°C herangezogen werden. Vor allem sind die Einsatzzeiten von Strukturkeramiken bei diesen Temperaturen um Größenordnungen länger und die Schichten entsprechend dicker.

2.1.2. Siliziumcarbid (SiC)

Die Siliziumcarbid (SiC) - Werkstoffe lassen sich auf unterschiedliche Weisen klassifizieren. Kristallographisch wird zwischen α - und β -SiC unterschieden. β -SiC hat ein kubisches Basisgitter in der sogenannten Zinkblendestruktur, α -SiC hat eine hexagonale Wurtzitstruktur, wovon sehr viele Stapelvarianten bekannt sind.

In der Literatur wird meistens eine Klassifizierung nach der Herstellungsmethode gewählt. Für die Herstellung von Bauteilen wird in der Regel von SiC-Pulver (Acheson Prozeß) ausgegangen. Drucklos gesintertes SiC wird SSiC (Sinterted Silicon Carbide) genannt. Druckgesintertes SiC wird, je nach Art der Druckaufbringung, HPSiC (Hot-Pressed Silicon Carbide) oder HIPSiC (Hot-

Isostatically Pressed Silicon Carbide) genannt.

Um die Verdichtung zu ermöglichen und zu beschleunigen, werden Sinteradditive, wie Al₂O₃ oder B₄C zugefügt. Die meisten Sinteradditive werden naturgemäß beim SSiC benötigt.

Reaktionsgebundenes SiC wird RBSiC (Reaction Bonded Silicon Carbide) genannt und entsteht bei der Reaktion von Graphit mit flüssigem Silizium. Hierbei kann ein porenfreies Gefüge erreicht werden. Um ein porenfreies Gefüge mit einem SiC Gehalt von mehr als 50% zu erhalten wird dem Graphit auch SiC Pulver beigemischt. Hierbei entsteht das SiSiC.

2.1.3. Silizium infiltriertes Siliziumcarbid (SiSiC)

Bei der Herstellung von Silizium infiltriertem Siliziumcarbid (SiSiC) wird von einem Vormaterial ausgegangen, das durch Mischung von Kohlenstoff als Graphit mit Siliziumcarbidpulver und einem organischen Binder entsteht. Dieses plastifizierte Pulver wird zunächst in Form gebracht und dann zu einem porösen Grünkörper aus SiC und C vorgebrannt. Bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts von Silizium (1410°C) wird der Grünkörper mit flüssigem Silizium infiltriert. Das Silizium reagiert mit dem Aktivkohlenstoff zu SiC gemäß:



Bei dieser Reaktion wird Sekundär-SiC gebildet, das im Idealfall die primären Siliziumcarbidkörner miteinander verbindet und eine durchgehende Siliziumcarbidmatrix entstehen läßt. Das Sekundär-SiC ist nach der Reaktion weder chemisch noch morphologisch von dem Primär-SiC zu unterscheiden /7/. Es gibt auch keinen Zusammenhang mit der Bezeichnung α - oder β -SiC. Da sich nach der Formgebung SiC bildet, wird dieser Werkstoff in der englischsprachigen Literatur auch 'Reaction Bonded Silicon Carbide' genannt. Dies kann leicht zu einer Begriffsverwirrung mit dem RBSiC führen, das als Reaktion zwischen Si und C entsteht. Die Sauberkeit und der Verunreinigungsgrad von SiSiC hängt von den benutzten Grundmaterialien ab. Andere herstellungsbedingte Verunreinigungsquellen existieren bei SiSiC prinzipiell nicht. SiSiC ist die einzige technische Keramik, aus der zur Zeit große Bauteile wirtschaftlich hergestellt werden können /7/.

Während der Abkühlung nach der Infiltration mit Silizium, bis unter dem Schmelzpunkt von Si(1410°C) führt eine Volumenzunahme zu einem Ausscheiden von Si-Perlen mit einem Durchmesser bis zu 1 mm. Diese Si-Perlen werden mittels Sandstrahlen entfernt, wobei die SiSiC-Oberfläche geschädigt wird.

Die nähere Bezeichnung von SiSiC-Keramik nach dem Si-Gehalt kann zu Verwirrungen führen, da man hier deutlich zwischen Angaben in Gewichtsprozent und Volumenprozent unterscheiden muß. In SiSiC sind at/o und %/o annähernd gleich. Im Gegensatz dazu entsprechen beispielsweise 10^{w/o} Si ungefähr 14^{%/o} (oder 14 at/o). In dieser Arbeit werden sowohl %/o, at/o als auch %/o benutzt.

2.2. Festigkeitsverhalten von SiSiC

Für die Anwendung von Keramik als Strukturwerkstoff ist die Festigkeit eine wichtige Eigenschaft. Der Schmelzpunkt von Si liegt bei 1410°C /8/ und begrenzt deshalb den Anwendungsbereich von

SiSiC. Dennoch besitzt SiSiC auch oberhalb 1400°C noch eine Restfestigkeit, da SiC erst bei 2700°C/8/ sublimiert.

Die Temperaturabhängigkeit der Festigkeit wird in der Literatur recht widersprüchlich dargestellt.

Zahlreiche Ergebnisse über die Bruchfestigkeit von SiSiC bei hohen Temperaturen (ohne vorhergehende Oxidationsbehandlung) wurden bisher publiziert /9/. Häufig wurde eine Zunahme der Festigkeit mit steigender Temperatur gefunden, die drei unterschiedlichen Faktoren zugeschrieben wurde:

- 1) Abstumpfung von Oberflächenrissen, durch Oxidation während des Aufheizens (die meisten Versuche wurden in Luft durchgeführt). Vergleichsmessungen in Vakuum konnten das bestätigen /9/.
- 2) Spannungsfrei glühen: Durch die Glühbehandlung können Zugeigenspannungen an der Oberfläche abgebaut werden, wodurch die Festigkeit gesteigert wird /9/.
- 3) Der Spröd-Duktil-Übergang von Si, der je nach Versuchsdurchführung und Verunreinigungsgehalt zwischen 400 und 700°C liegt /10/, führt bei einigen SiSiC-Qualitäten offensichtlich zu einer Steigerung der Festigkeit /11/.

Die Temperatur, bei der eine spürbare Festigkeitsverringerung eintritt, scheint zudem von der SiSiC-Qualität abhängig zu sein. Über Festigkeitsabnahmen bei 900, 1200°C und in jedem Fall beim Schmelzpunkt von Silizium (1410°C), wurde berichtet /7/.

Der Einfluß einer Oxidationsvorbehandlung auf der Festigkeit von SiC und SiSiC wurde ebenfalls ausgiebig untersucht. Verschiedene voroxidierte SiC- und SiSiC-Werkstoffe zeigten nach unterschiedlichen Korrosionsangriffen bei Raumtemperaturprüfung fast ausnahmslos eine Festigkeitssteigerung /12/, /13/. Ob diese Festigkeitssteigerung auch bei hoher Temperatur noch gegeben ist oder sich sogar verstärkt, wurde bisher nicht systematisch untersucht.

2.3. Entstehung von SiO₂-Schichten auf SiC Keramik

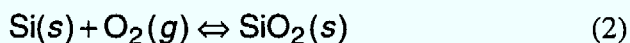
Bei der Oxidation von Si, SiC und SiSiC bildet sich in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck eine passivierende SiO₂-Schicht. Siliziumdioxid hat die niedrigste Permeabilität für Sauerstoff im Vergleich zu anderen Oxiden und stellt somit einen sehr guten Schutz vor weiterer Oxidation dar /14/. Neben der Schutzwirkung gegen fortschreitende Oxidation, kann die Oxidschicht auch gegen den korrosiven Angriff durch andere Gase (z.B. HCl) schützen.

Die grundlegenden chemischen Reaktionen der Si- und SiC-Oxidation werden nachfolgend beschrieben. Auf den Unterschied zwischen passivierender und aktiver Oxidation wird eingegangen. Ein Modell wird vorgestellt, das die Schichtdicke mit dem Diffusionsmechanismus und dem Siliziumgehalt im SiSiC verknüpft.

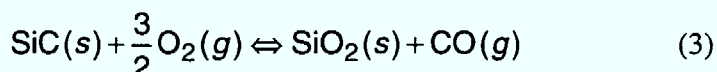
2.3.1. Oxidationsreaktion von Si und SiC-Keramiken

Bei der Oxidation von Siliziumverbindungen kann entweder Siliziummonoxid (SiO) oder Sili-

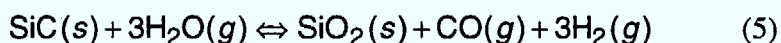
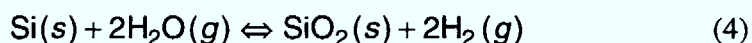
ziumdioxid (SiO₂) entstehen. Siliziumdioxid ist in den meisten technisch relevanten Atmosphären stabil und hat einen Schmelzpunkt von 1710°C. Siliziummonoxid ist gasförmig und nur bei sehr niedrigem O₂-Partialdruck stabil, worauf in diesem Kapitel noch detaillierter eingegangen wird. Meistens reagiert Si mit O₂ zu SiO₂ gemäß:



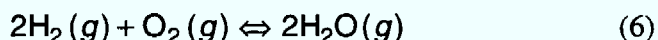
Ähnlich reagiert auch SiC mit Sauerstoff, wobei neben Siliziumdioxid auch das gasförmige CO entsteht:



Der Unterschied zwischen den Reaktionen (2) und (3) besteht darin, daß im zweiten Fall ein Abtransport des Reaktionsgases CO stattfinden muß. Wenn in der oxidierenden Atmosphäre Wasserdampf anwesend ist, kann auch H₂O mit dem Si und SiC reagieren:

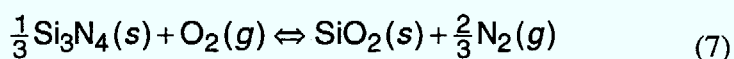


Hierbei entsteht dann in beiden Fällen Wasserstoff, der direkt wieder zu H₂O oxidiert wird gemäß:

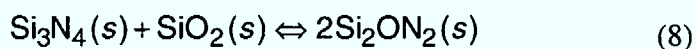


Die Oxidation in Wasserdampf kann also auch mit den Gesamtreaktionsgleichungen (2) und (3) beschrieben werden. Die Wassermoleküle wirken bei diesen Reaktionen als Katalysator, das heißt: In wasserdampfhaltigen Atmosphären sollte daher eine beschleunigte Oxidation beobachtet werden. Dies wurde von Deal und Grove experimentell bestätigt und zusammenfassend beschrieben /15/. In Abschnitt 2.4 werden noch andere Erklärungsmöglichkeiten der beschleunigten Reaktion in Wasserdampf diskutiert, die auf strukturellen Überlegungen beruhen.

Die Oxidschichtbildung auf Si und SiC läuft wegen desselben Reaktionsproduktes (SiO₂) ähnlich ab. Hier unterscheidet sich SiSiC von der anderen wichtigen nichtoxidischen Ingenieurkeramik Si₃N₄:



In diesem Fall entweicht nicht nur der Stickstoff (N₂), sondern es bildet sich an der Grenzfläche zusätzlich auch ein Oxinitrid gemäß /14/:



Das Oxinitrid macht die Beschreibung der Diffusions- und damit die Oxidationsvorgänge in der Schicht komplexer. Zusätzlich sind die meisten Angaben in der Literatur wegen der unterschiedlichen Sinteradditive in Si₃N₄ nicht vergleichbar. Zuverlässige thermodynamische- und Diffusionsdaten über Oxinitride sind nicht vorhanden /16/.

Für den Oxidationsvorgang sind nicht nur die vorhergenannten chemischen Reaktionen von Be-

deutung (Gleichungen 2-8), auch verschiedene andere Parameter spielen eine wichtige Rolle. Für ein Verständnis der Kinetik der Oxidation ist es wichtig, den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt im Gesamtreaktionsablauf zu kennen. Hierzu wurde der Oxidationsprozeß von Si und SiC von Deal and Grove /15/ in 5 Schritte zerlegt und analysiert:

- 1) Transport von Sauerstoff aus der Gasphase zur Oxidschichtoberfläche
- 2) Diffusion von Sauerstoff durch die Oxidschicht
- 3) Reaktion an der Grenzfläche Oxid-Substrat
- 4) Transport von Reaktionsgasen (z.B. CO, SiO) durch die Oxidschicht
- 5) Transport der Reaktionsgase von der Oxidschichtoberfläche in den Gasraum

Grundsätzlich sind noch andere Unterteilungen des Gesamtreaktionsablaufs möglich. Hierbei kann an den Einbau von Sauerstoff in der Schicht oder an Unterteilungen innerhalb der Oxidationsreaktion (3) gedacht werden. Eine vereinfachende graphische Darstellung der Transportprozesse in den Oxidschichten auf Si und SiC ist in Abb. 2 dargestellt. Voraussetzung ist, daß eine passivierende Oxidschicht bereits vorhanden ist.

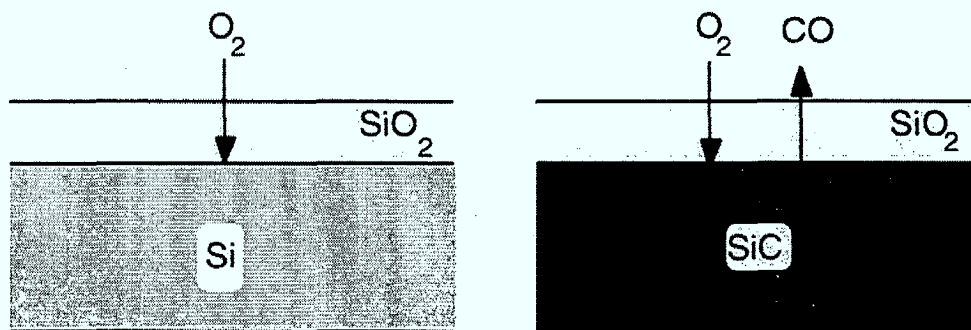


Abb. 2 Schematische Darstellung des Transports von Sauerstoff und des Reaktionsgases Kohlenmonoxid durch eine passivierende Siliziumdioxidschicht während der Oxidation nach /14/.

Das Verhalten von Si ist in den Anfangsstadien der Oxidation wegen der Relevanz für die Halbleiterindustrie, wo Si als Halbleiter und das sogenannte thermisch gewachsene SiO₂ als Isolator eingesetzt werden, gründlich untersucht worden /17/.

Mit Hilfe von Gleichungen, Entropie- und Enthalpiewerten aus den JANAF Tabellen /18/, können bei bekannter Gaszusammensetzung Gleichgewichtspartialdrücke an der Oberfläche von Si und SiC berechnet werden. Diese Partialdrücke können z.B. in einem Verflüchtigungs- oder Kelloggdiagramm dargestellt werden. Das Prinzip und die genauen Auswirkungen wurden in einem Übersichtsartikel von Heuer und Lou behandelt /19/, der als Grundlage für die nachfolgende Beschreibung dient. Das Kelloggdiagramm zeigt für die Oxidation von Si und SiC die Gleichgewichtspartialdrücke von SiO_x-Gas mit dem höchsten Partialdruck in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck für Temperaturen von 1500 bis 2300K (Abb. 3).

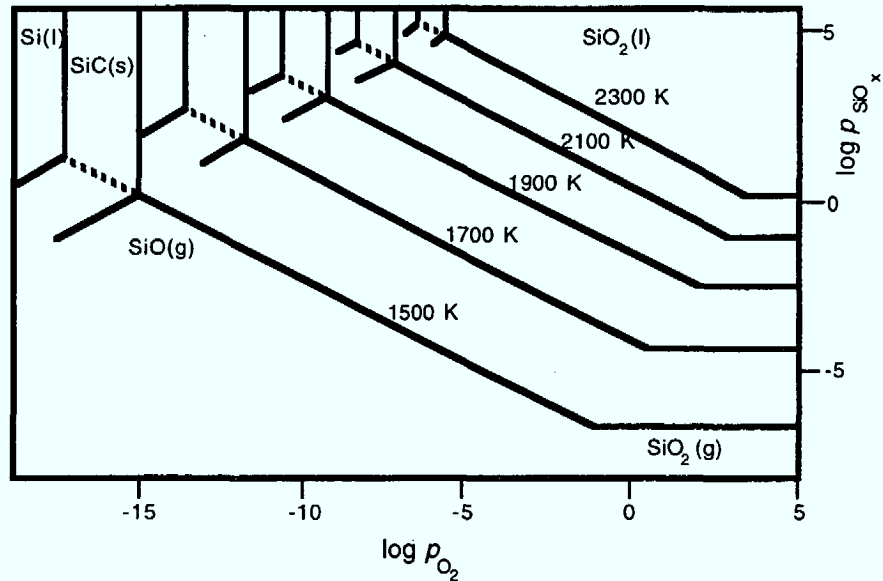


Abb. 3 Kellog- oder Verflüchtigungsdiagramm der Gasphasen zwischen 1500K und 2300K und p_{CO} zwischen 10 und 10^6 Pa bei Si und SiC. nach Heuer und Lou /19/ (alle Partialdrücke in Pa).

Von links nach rechts ist steigender Sauerstoffpartialdruck (p_{O_2}) aufgetragen. Die vertikalen Linien geben die Stabilitätsgrenzen bezüglich p_{O_2} von Si und SiC an, die bei niedrigeren Werten von p_{O_2} stabil sind. Bei höheren Werten von p_{O_2} , also rechts dieser vertikalen Linien, ist SiO_2 stabil. Im Falle des Siliziums liegt der Übergang bei 1500 K bei ungefähr $p_{\text{O}_2} = 10^{-17}$ Pa, für SiC bei $p_{\text{O}_2} = 10^{-15}$ Pa. Bei höheren p_{O_2} -Werten ist statt dieser beiden Werkstoffe das SiO_2 stabil. Weil in diesem Diagramm die Gleichgewichtpartialdrücke aufgetragen sind, ist das Diagramm für oxidiertes Si und SiC gleich.

Dieser Übergang von Si (oder SiC) zu SiO_2 geht einher mit einem Knick in der SiO(g) Kurve. Über das nichtoxidierte Material steigt p_{SiO} mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck (p_{O_2}), über SiO_2 nimmt p_{SiO} mit steigenden Werten von p_{O_2} ab. Ab einem bestimmten Partialdruck, entsprechend dem zweiten Knick in der Kurve, bei $p_{\text{O}_2} = 0,1$ Pa für 1500 K, ist p_{SiO_2} größer als p_{SiO} , so daß dann nur noch der, über einer SiO_2 -Oberfläche vom Sauerstoffpartialdruck unabhängige Gleichgewichtpartialdruck p_{SiO_2} , angegeben wird.

In dem Diagramm können noch mehr Achsen angegeben werden, die für andere oxidative Atmosphären gelten, z.B. für $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ - und für CO_2/CO -Atmosphären, wie im Artikel von Heuer und Lou gezeigt wurde /19/.

2.4. Passive und aktive Oxidation von SiO_2 -bildenden Werkstoffen

2.4.1. Die unterschiedlichen Formen der aktiven Oxidation

Bei Werkstoffen, die prinzipiell in oxidativer Atmosphäre von gut haftenden, gasdichten SiO_2 -Schichten passiviert werden können (wie Si und SiC), kann dennoch auch aktive Korrosion aus drei Gründen auftreten:

- 1) Der Sauerstoffpartialdruck ist so niedrig, daß das gasförmige SiO statt des festen SiO_2 thermodynamisch stabil ist. In diesem Fall bildet sich keine Oxidschicht. Häufig ist dieser Fall

gemeint, wenn von aktiver Oxidation gesprochen wird.

- 2) Die Temperatur ist so hoch, daß die Summe der Gleichgewichtspartialdrucke ($p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{O}_2} + p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{SiO}} + \dots$) an der Schicht/Substrat Grenzfläche größer ist als der Außendruck (meist 1 bar). Hierbei platzt die gebildete Schicht ab. Dieser Fall wurde ausgiebig von Schiroy et al. /20/ untersucht. Die Autoren zeigen, daß auf SiSiC die Oxidschicht allerdings unter diesem Aspekt bis 1820°C stabil sein sollte.
- 3) Die Viskosität der Schicht wird bei erhöhter Temperatur, durch Zugabe oder Ablagerung von Salzen (wie Na_2SO_4) so niedrig, daß die Schicht durch vorbeiströmende Gase oder sogar durch die Schwerkraft vom Grundwerkstoff getrennt wird /21/. Dies kann in dem für SiSiC interessanten Temperaturbereich (bis 1400°C) für reine Oxidschichten nicht auftreten. Dotierte oder verunreinigte SiO_2 -Schichten dagegen können im Zusammenhang mit schnellströmenden Gasen auf diese Weise funktionsgefährdend oxidiert werden.

Ein Überblick über die Temperatur- und Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit wurde von Jacobson /14/ zusammengestellt (Abb. 4). Das Oxidationsverhalten ist in Abhängigkeit vom Gesamtpartialdruck der oxidierenden Spezies (p_{tot}) und der Temperatur aufgetragen. Der Bereich passiver Oxidation wird bei höheren Temperaturen durch die Schicht/Substrat Reaktion begrenzt. Bei niedrigem Partialdruck tritt die normale aktive Oxidation auf. Unter Einfluß von Salzen wird schon bei niedriger Temperatur und hohem Sauerstoffpartialdruck eine erhöhte Reaktivität und beschleunigte Korrosion beobachtet.

Hierbei sind die Grenzlinien der Korrosionsbereiche sowohl was den Gesamtpartialdruck als auch die Übergangstemperatur angeht noch von einigen anderen Bedingungen wie Atmosphärendruck (ein höherer Druck ergibt z.B. eine höhere Temperatur für das Schichtabplatzen) und Salzzusammensetzung (eine andere Zusammensetzung gibt eine andere Schmelztemperatur und andere katalytische Reaktionen) abhängig.

Beim Einsatz von SiSiC in Brenngasen kann ein sehr niedriger Sauerstoffpartialdruck auftreten. In Gasen nach der Verbrennung wird dagegen immer ein hinreichend hoher Sauerstoffpartialdruck herrschen, der für SiSiC passivierend wirkt. Es sei denn, es wird ein extrem unterstöchiometrisches Gasgemisch benutzt /14/.

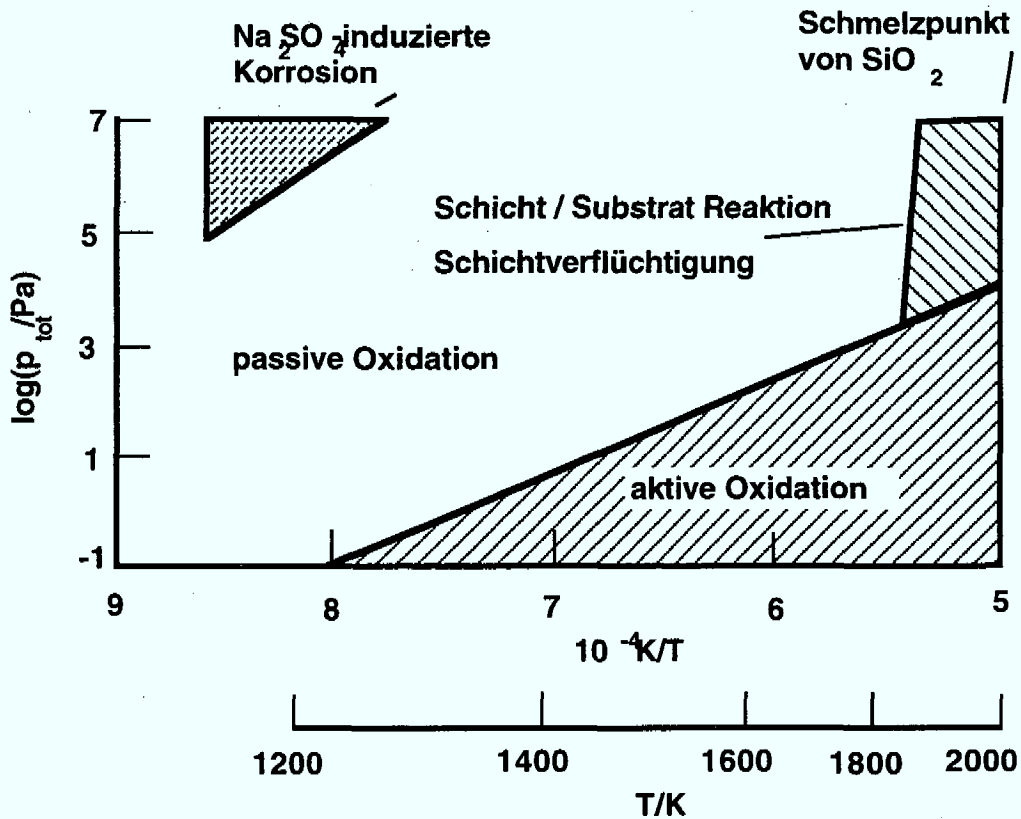


Abb. 4 Verschiedene Arten des korrosiven Angriffs in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck für Silizium (nach /14/). Die Gebiete und Grenzlinien können sich durch andere Atmosphären verändern.

Die aktive Oxidation bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck ist sehr gut dokumentiert /14//19/. Sie wird oft als große Gefahr für die Integrität des Materials gesehen. Heuer und Lou haben darauf hingewiesen, daß sich auf einer Oberfläche ohne Oxidschicht erst bei einem viel höheren Sauerstoffpartialdruck eine stabile Schicht bildet als bei dem p_{O_2} -Wert, bei dem sich eine bereits existierende Oxidschicht verflüchtigen würde /19/. Dies wäre dann eine Gefahr, falls Schädigungen in der Oxidschicht durch mechanische Einwirkungen von außen auftreten würden.

Die Oxidschichtdicke (d) kann nicht mit einem Wandickenverlust (Δh) gleichgesetzt werden. Bei einseitiger Oxidation kann das Verhältnis $\Delta h / d$ für SiSiC mit unterschiedlichem Si-Gehalt abgeschätzt werden mit der Formel:

$$\frac{\Delta h}{d} = \left(x_{\text{Si}} \frac{\rho_{\text{Si}}}{m_{\text{Si}}} + x_{\text{SiC}} \frac{\rho_{\text{SiC}}}{m_{\text{SiC}}} \right) \frac{m_{\text{SiO}_2}}{\rho_{\text{SiO}_2}} \quad (9)$$

wobei gilt:

$x_{\text{Si}}, x_{\text{SiC}}$: Volumenanteil Silizium und Siliziumcarbid

$\rho_{\text{Si}}, \rho_{\text{SiC}}, \rho_{\text{SiO}_2}$: Dichte von Silizium, Siliziumcarbid und Siliziumdioxid

$m_{\text{Si}}, m_{\text{SiC}}, m_{\text{SiO}_2}$: Molekulargewicht von Silizium, Siliziumcarbid und Siliziumdioxid

Das mit dieser Formel berechnete Ergebnis ist als $d / \Delta h$ für einseitige und zweiseitige Oxidation in Abhängigkeit vom Si-Gehalt in Abb. 5 dargestellt. Aus der Abbildung geht nach Umrechnung

hervor, daß bei Silizium beispielsweise eine Schicht von 10 µm eine Waddickenabnahme von 4,4 µm bewirkt, während bei SiC die gleiche Oxidschicht aus einer Waddickenabnahme von 4,6 µm hervorgeht. Bei beidseitiger Oxidation eines Bauteils wäre das entsprechend 8,8 und 9,1 µm für Si und SiC.

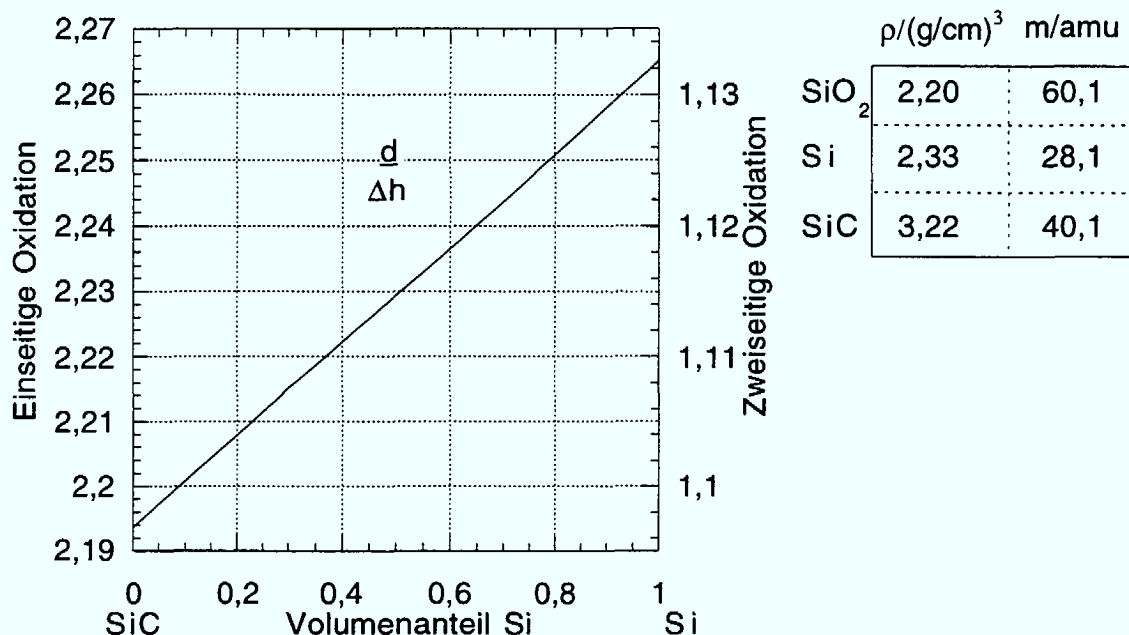


Abb. 5 Verhältnis Oxidschichtdicke zu Materialabnahme für Si, SiC und SiSiC, Dichte und Masse der Moleküle gemäß beigefügter Tabelle.

Leider sind in der Literatur sehr wenig Meßwerte publiziert, die Rückschlüsse auf eine funktionelle Beeinträchtigung durch aktive Oxidation zulassen. Untersuchungen von Narushima et al. /22/ im Temperaturbereich 1550 - 1650 °C sind in Abb. 6a reproduziert. Hierbei ist die parabolische Wachstumskonstante (k) für verschiedene CO/CO₂-Atmosphären mit niedrigem Sauerstoffpartialdruck bestimmt. Nur in einem engen Bereich der Gaszusammensetzung wird die größte Oxidationsgeschwindigkeit beobachtet. Die parabolische Wachstumskonstante kann in die Oxidationsgeschwindigkeit umgerechnet werden, wobei sich eine maximale Oxidationsrate von SiC von 20 µm in der ersten Stunde ergibt (Abb. 6a nach Umrechnung). Extrapoliert man diese Werte (Abb. 6b), dann wird bei 1350 °C eine maximale Oxidationsrate von 0,5 mm pro Jahr gefunden. Selbst bei ungünstigster Voraussetzung für aktive Korrosion bleibt die Abnahme der Waddicke unter der für technische Anwendungen festgelegten kritischen Grenze von 1 mm / a /23/.

Falls die Atmosphäre geringfügig von dem negativsten Fall (bei maximaler Oxidationsgeschwindigkeit) abweicht, ist auch die Korrosionsrate um Größenordnungen geringer. Deshalb ist bei technischer Anwendung, selbst unter ungünstigen Bedingungen, bei SiC und auch SiSiC kaum mit aktiver Korrosion zu rechnen. In der vorliegenden Arbeit wurden die Oxidationsparameter so gewählt, daß grundsätzlich eine passivierende Schicht gebildet werden konnte.

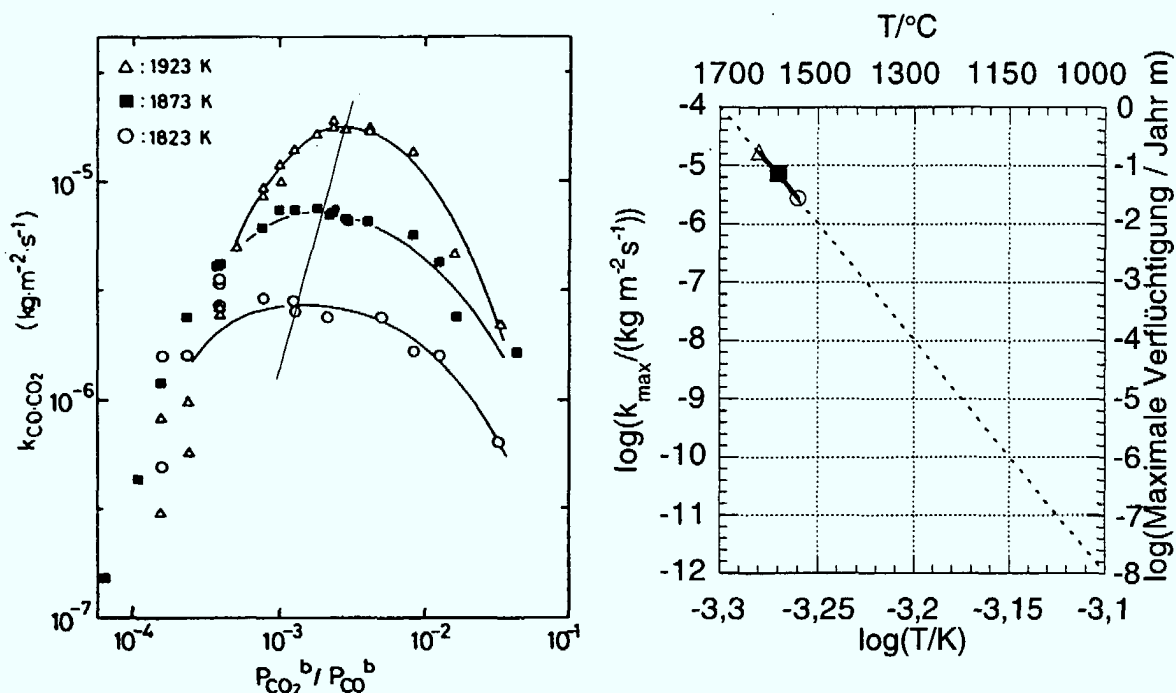


Abb 6 a) Oxidationsreaktionskonstante im Bereich der aktiven Oxidation von SiC. /22/.
b) Extrapolierter maximaler Materialabtrag aus a) (einseitig).

2.4.2. Vergleich der Oxidationsgeschwindigkeit von Si, SiC und SiSiC bei verschiedenen Oxidationsmechanismen

Passivierende Oxidschichten sind diffusionshemmend. Für die Bildung von SiO₂-Schichten wird im allgemeinen eine interstitielle Diffusion von molekularem Sauerstoff angenommen /14/, /24/. Hierbei ist das wichtigste Argument, daß die Aktivierungsenergie für die Oxidation dieselbe ist wie die Aktivierungsenergie für molekulare Sauerstoffdiffusion. Diese Annahme basiert auf verschiedenen experimentellen Befunden, hauptsächlich jedoch auf Ergebnissen von Sauerstofftracer Versuchen /25/, /26/, /27/. Aber auch Si- Tracertests /28/ sowie die Sauerstoffpotentialabhängigkeit in der Oxidationsatmosphäre /29/ geben entsprechende Hinweise. Während der ersten 30 nm der Schichtbildung scheinen allerdings auch andere, noch unbekannte, Prozesse eine Rolle zu spielen, die Gegenstand der Forschung sind /24/. Dies ist für die Halbleiterindustrie durchaus relevant, spielt jedoch für den Einsatz von SiSiC als Strukturwerkstoff keine Rolle.

Im folgenden Modell wird die Oxidschichtdicke von SiSiC in Abhängigkeit vom Reaktionsmechanismus an der Grenzfläche zu Si und SiC und den dazugehörigen möglichen Diffusionsmechanismen beschrieben. Hierzu werden die Diffusions- und Reaktionsspezies betrachtet.

Die treibende Kraft für die Sauerstoffdiffusion kann mit dem Sauerstoffpotential (V_{O_2}) in Abhängigkeit vom Sauerstoffkonzentrationsgradienten über der Oxidschicht (ΔC_{O_2}) beschrieben werden. Mit einer Bezugskonstanten c_1^* ergibt sich:

$$V_{O_2} = c_1^* \Delta C_{O_2} \quad (10)$$

Hierzu muß bemerkt werden, daß die Konzentration gelöster Sauerstoffmoleküle an der Schichtoberfläche (C_{O_2}) ungefähr gleich der Sauerstoffaktivität (a_{O_2}) an der Oberfläche ist. Die

Sauerstoffaktivität steht im Gleichgewicht mit dem Sauerstoffpartialdruck (p_{O_2}) also:

$$c_{O_2} \approx a_{O_2} \Leftrightarrow p_{O_2} \quad (11)$$

Der Sauerstoffpartialdruck an der Substratoberfläche wird durch das Gleichgewicht von Si oder SiC mit SiO_2 bestimmt. In der vorliegenden Arbeit ist dieser viel kleiner als der Sauerstoffpartialdruck an der Schichtoberfläche. Er wird deshalb bei den weiteren Überlegungen vernachlässigt. Hierdurch kann das Sauerstoffpotential direkt mit dem Sauerstoffpartialdruck in der Oxidationsatmosphäre korreliert werden. Mit Hilfe einer anderen Konstanten (c_1) ändert sich Gleichung (10) in:

$$V_{O_2} = c_1 p_{O_2} \quad (12)$$

Wenn nicht O_2 , sondern O oder O^{2-} die diffundierende Spezies wäre, würde hier eine Abhängigkeit nach $\sqrt{p_{O_2}}$ folgen.

Wenn die Schichtzusammensetzung über die Schichtdicke hinweg konstant ist, folgt, daß der Widerstand gegen die Diffusion (R_{O_2}) mit Hilfe einer Bezugskonstanten (c_2) linear von der Schichtdicke (d) abhängt:

$$R_{O_2} = c_2 d \quad (13)$$

Der Diffusionskoeffizient für Sauerstoff in der Oxidschicht, D_{O_2} , ist gleich c_1^* / c_2 . Er ist für die folgenden Ausführungen und Betrachtungen weniger geeignet, da der Einfluß des Sauerstoffpotentials und der Schichtdicke dabei nicht getrennt werden.

Der Schichtdickenzuwachs ($\partial d / \partial t$) hängt linear vom Sauerstoffstrom J_{O_2} ab:

$$\frac{\partial d}{\partial t} = c_3 J_{O_2} \quad (14)$$

Unter der Annahme, daß das Potential gleich dem Sauerstoffstrom multipliziert mit den Widerstand ist:

$$V_{O_2} = J_{O_2} \cdot R_{O_2} \quad (15)$$

folgt durch Integration direkt das bekannte Wachstumsgesetz für Oxidschichten mit der parabolischen Wachstumskonstanten k :

$$d^2 = k \cdot t \quad (16)$$

hierbei ist:

$$k = 2 \frac{c_1 \cdot c_3}{c_2} p_{O_2} \quad (17)$$

Gleichung (17) gilt für alle Oxidationsprozesse, bei denen sich eine diffusionshemmende Schicht ausbildet, also für alle passivierenden Oxidationsreaktionen, unabhängig vom Grundwerkstoff oder der Oxidschicht. Nur der Sauerstoff (O) als diffundierende Spezies würde in dieser Beziehung eine Abhängigkeit nach $\sqrt{p_{O_2}}$ ergeben.

Ein Vergleich der Oxidationsreaktion von Si mit derjenigen von SiC (Gleichung (2) und (3)) zeigt, daß bei gleichem Sauerstofffluß (J_{O_2}), bei Si 1,5 mal mehr SiO₂ gebildet wird als bei SiC. Ein Drittel des Sauerstoffs, der mit SiC reagiert, wird zur CO-Bildung genutzt. Nach Gleichung (12) folgt hieraus:

$$\frac{c_{3, SiC}}{c_{3, Si}} = \frac{2}{3} \quad (18)$$

Ein ähnliches Ergebnis wurde von Costello und Tressler gefunden /30/. Allerdings verglichen die Autoren nur die Konstanten k des parabolischen Wachstumsgesetzes von Si und SiC. Auf die einzelnen Faktoren Schichtdicke und Sauerstoffpotentialdifferenz wurde nicht eingegangen. Motzfeld /29/ hatte 1964 in seinem Übersichtsartikel noch über ein Verhältnis von 1/2 berichtet. Er hatte jedoch angenommen, daß sich CO₂ und nicht CO bildet.

Diese vorangestellte Betrachtung ist unabhängig vom Sauerstoff-Transportmechanismus und gilt sowohl für einen molekularen, einen atomaren als auch für einen eventuell ionogenen Transport von Sauerstoff. In jedem Falle ist das Verhältnis nach Gleichung (18) gleich ($\frac{2}{3}$).

Nach der Beschreibung des passivierenden Verhaltens durch SiO₂ kann auch der Einfluß von CO auf das Schichtwachstum erklärt werden. Unter der Annahme, daß CO dieselben Diffusionspfade wie molekularer Sauerstoff benutzt, weil beide Moleküle fast gleich groß ($\approx 2,5$ nm) /31/ sind, werden nach Gleichung (3) dadurch 2/5 der Diffusionswege in der Oxidschicht über SiC blockiert, und es gilt:

$$\frac{c_{2, SiC}}{c_{2, Si}} = \frac{5}{3} \quad (19)$$

Das Verhältnis der c_2 -Werte für Si und SiC ist abhängig vom Sauerstofftransportmechanismus und vom Reaktionsprodukt der Oxidation von SiC, hängt also davon ab, ob CO oder CO₂ gebildet wird. Die entsprechenden Konstanten können aus den Reaktionsgleichungen abgeleitet werden und sind in Tab. 1 zusammengestellt. Auch die unwahrscheinliche Möglichkeit der CO₂-Bildung wurde mit einbezogen.

Aus Tab. 1 wird deutlich, daß die alleinige Betrachtung des Schichtdickenverhältnisses auf Si und SiC keine zufriedenstellende Auskunft über den herrschenden Reaktionsmechanismus geben kann, da gleiche Verhältnisse bei unterschiedlichen Modellbetrachtungen gefunden werden. Die praktisch weniger relevanten Fälle sind schattiert. Wichtig sind die beiden ersten Zeilen.

Tab. 1 Das Verhältnis der Konstanten c_1 , c_2 und c_3 sowie der Schichtdicken bei unterschiedlichen Oxidationsmechanismen auf Si und SiC. (Die ersten zwei Zeilen sind aus thermodynamischer Sicht am relevantesten).

	$\frac{c_{1,\text{SiC}}}{c_{1,\text{Si}}}$	$\frac{c_{2,\text{SiC}}}{c_{2,\text{Si}}}$	$\frac{c_{3,\text{SiC}}}{c_{3,\text{Si}}}$	$\frac{d_{\text{SiC}}}{d_{\text{Si}}}$
CO blockiert nicht	1	1	2/3	0,82
CO blockiert O ₂	1	5/3	2/3	0,63
CO blockiert O, H ₂ O	1	4/3	2/3	0,71
CO ₂ blockiert nicht	1	1	1/2	0,71
CO ₂ blockiert O ₂	1	3/2	1/2	0,58
CO ₂ blockiert O, H ₂ O	1	5/4	1/2	0,63

Zur Oxidation von SiSiC tragen sowohl die Si-Anteile als auch SiC-Anteile bei. Um die Oxidation mit Hilfe der Konstanten c_1 , c_2 und c_3 zu beschreiben, müssen die Oberflächenanteile von Si (x_{Si}) und SiC (x_{SiC}) berücksichtigt werden:

$$c_{i,\text{SiSiC}} = x_{\text{Si}}c_{i,\text{Si}} + x_{\text{SiC}}c_{i,\text{SiC}} \quad (20)$$

Die Konstanten c_i können aus Tab. 1 abgelesen werden. Aus Gleichung 20 ergibt sich eine theoretische Abhängigkeit der Schichtdicken vom Si-Gehalt, der für die beiden relevanten Fälle aus Tab. 1 in Abb. 7 graphisch dargestellt ist.

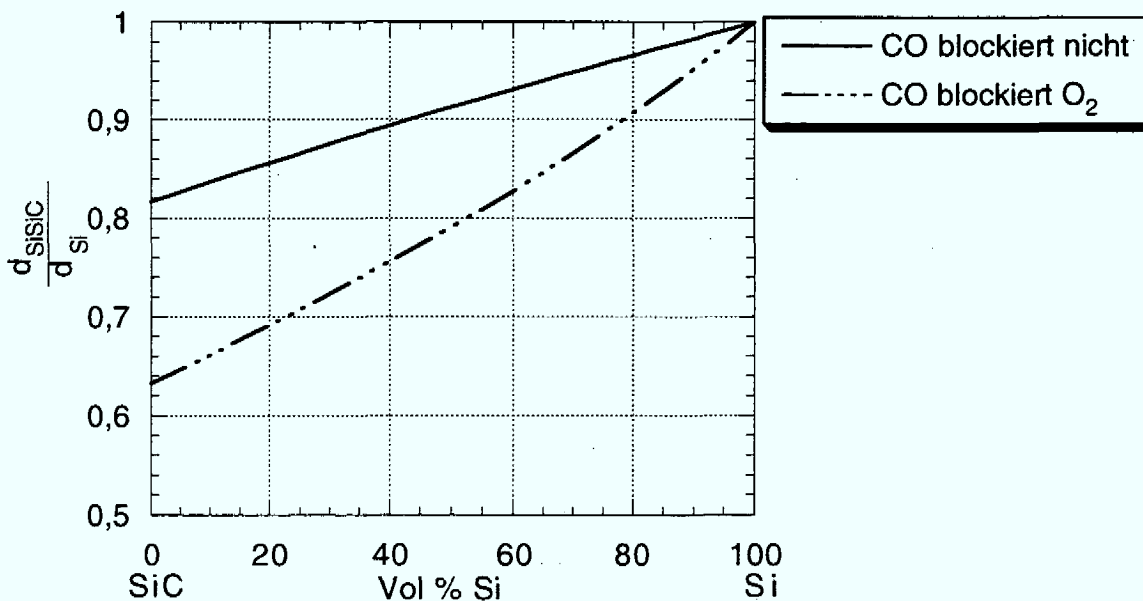


Abb. 7 Berechnete relative Schichtdicke von SiSiC im Vergleich zur Schichtdicke auf Si. Der Einfluß einer Behinderung der Sauerstoffdiffusion wird aufgezeigt.

Das Modell gibt eine Möglichkeit, aus dem Verhältnis der Schichtdicken auf Si, SiC und SiSiC

Informationen über den Einfluß blockierter Sauerstoffdiffusionspfade zu erhalten. Dies ist jedoch nur bei sehr genauer Bestimmung der Oxidschichtdicke auf Si, SiC und SiSiC möglich. Hierbei reicht ein Vergleich von Oxidschichtdicken auf Si und SiC allein nicht aus. Wenn die Schichtdicke mit einer Genauigkeit von $1\mu\text{m}$ gemessen wird und der einzige Einfluß auf die Oxidschichtdicke der Si-Gehalt ist, müßte bei einer Schichtdicke von $10\mu\text{m}$ eine Aussage über den Reaktionsmechanismus möglich sein. Hierbei ist aber die gemachte Annahme, daß alle abzutransportierenden CO-Moleküle Sauerstoffdiffusionswege blockieren, spekulativ. Diese Betrachtung kann also nur zur Unterstützung anderer Messungen dienen.

Jacobson /14/ vermerkt in seinem Übersichtsartikel, daß es keine experimentellen Hinweise auf eine langsame, geschwindigkeitsbestimmende Diffusion von CO nach außen gibt. Er legt dar, daß vor allem aufgrund der gemessenen Aktivierungsenergie die O_2 -Diffusion nach Innen geschwindigkeitsbestimmend ist. Das zuvor entwickelte Modell zeigt aber, daß auch schnelle CO-Diffusion nach außen durchaus Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit und Schichtdicke haben kann, wobei effektiv die O_2 -Diffusion nach Innen geschwindigkeitsbestimmend ist.

2.5. Die Struktur von Siliziumdioxid

Neben der Wachstumskinetik interessiert auch die Struktur von SiO_2 . Für ein werkstoffwissenschaftliches Verständnis wird daher zunächst auf den Kenntnisstand von dichtes Siliziumdioxid zurückgegriffen.

2.5.1. Kristallines Siliziumdioxid

Je nach Aufteilung gibt es bis zu 35 verschiedene stabile und metastabile Kristallmodifikationen von SiO_2 , wobei die meisten Strukturen erst nach Zugabe von Fremdelementen oder unter den extremen Bedingungen sehr hohen Drucks und/oder hoher Temperatur /32/ stabil sind. Unterschieden wird zwischen einem Phasendiagramm für reines SiO_2 und einem Phasendiagramm für SiO_2 mit geringfügigen Verunreinigungen /33/, /34/ (Abb. 8). Ein wesentlicher Unterschied besteht darin, daß in dem verunreinigten SiO_2 die Tridymit-Phase auftritt. Der Höchsttemperaturform der unterschiedlichen Kristallmodifikationen wird, nach einer im Gmelin vorgeschlagen Bezeichnung /34/ 'Hoch', die Niedrigtemperaturform 'Tief-' vorangestellt. In der Literatur wird aber auch oft die Hoch- Kristallmodifikation als β -Modifikation, die mit Tief- als α -Modifikation bezeichnet.

Hieraus folgt, daß sowohl in reinem als in verunreinigtem SiO_2 , bei Raumtemperatur die Tiefquarzstruktur stabil ist und als Struktur für die Oxidschichten erwartet werden müßte.

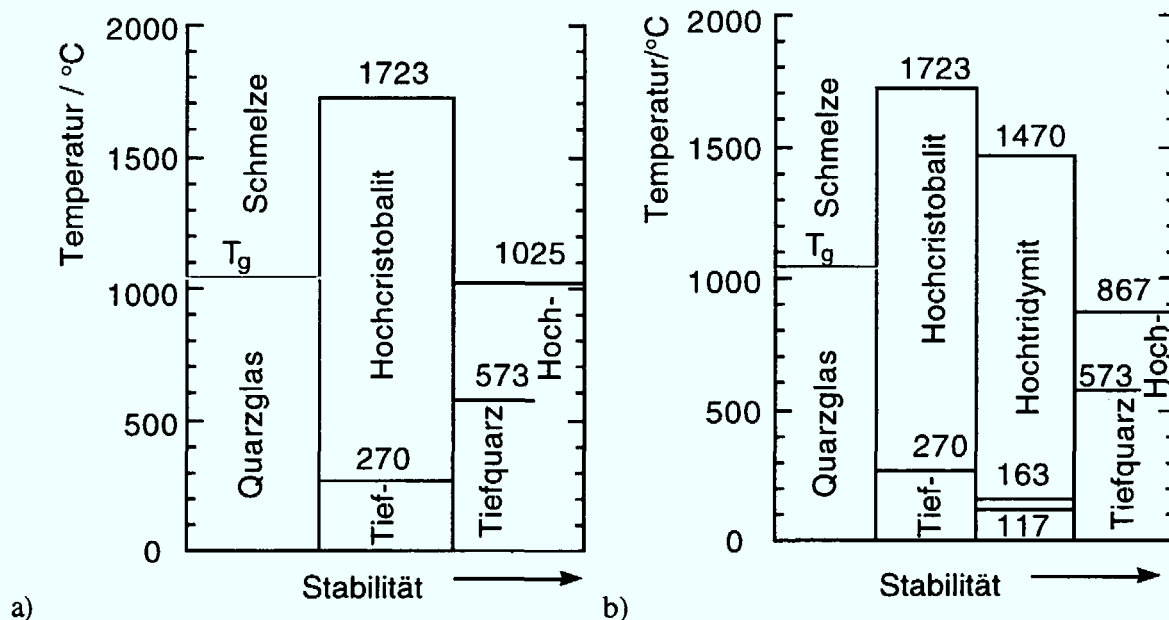


Abb. 8 Phasendiagramm von SiO₂ in Abhängigkeit von der Temperatur bei Normaldruck nach /33/: a) reines und b) verunreinigtes SiO₂

Das Verhältnis der Ionenradien von Si⁴⁺ und O²⁻ beträgt /35/:

$$R(\text{Si}^{4+}):R(\text{O}^{2-}) = 0,39:1,32 = 0,29 \quad (21)$$

so daß eine Tetraederanordnung zu erwarten ist. In vielen SiO₂-Strukturen liegt, wie bei reiner Ionenbindung anzunehmen wäre, die Gruppe Si-O-Si nicht in einer geraden Linie, sondern ist angewinkelt, d.h. der Winkel zwischen den Bindungsrichtungen ist kleiner als 180°. Daraus kann man eine Tendenz zu homöopolarer Bindung (oder "semipolarer Bindung") ableiten. Mit Hilfe der Elektronegativitäten errechnet sich für die Si-O-Bindung ein polarer Anteil von etwa 40%. Nur beim Tiefcristobalit sprechen die röntgenographischen Untersuchungsergebnisse für eine ungewinkelte Anordnung /35/.

Der Aufbau der meisten SiO₂-Strukturen wird teils mit SiO₄-Tetraedern beschrieben, wobei auf eine Ladungsangabe verzichtet wird, da jedes Sauerstoffatom von zwei Tetraedern geteilt wird und so insgesamt eine elektrisch neutrale Struktur hat. Einige Strukturen besitzen auch eine 6-fache oder oktaedrische Koordination /32/. Dadurch liegt eine höhere Dichte (ρ) vor. Bei den unterschiedlichen SiO₂-Strukturen unterscheidet sich der Si-O-Si-Winkel (θ) und der mittlere Si-O-Abstand (r) innerhalb dieser Tetraeder.

Einige kristallografische Eigenschaften von ausgewählten SiO₂-Modifikationen sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tab. 2 SiO₂-Modifikationen mit Koordinationszahl (KZ), Si-O-Si-Winkel (θ), mittlerem Si-O Abstand (r) und Dichte (ρ) /32//34/. Zum Vergleich Quarzglas nach /36/

Name	KZ	r/nm	$\theta/^\circ$	$\rho/(\text{g}/\text{cm}^3)$
Coesit	4	-	148	2,93
Tiefquartz	4	0,160	142	2,66
Hochquartz	4	0,155	155	2,53
Moganit	4	-	151	2,63
Keatit	4	-	153	2,51
Tiefcristobalit	4	0,159	150	2,33
Hochcristobalit	4	0,154	180	2,21
Tieftridymit	4	-	148	2,26
Stishovit	6	-		4,30
SiO ₂ (Fe ₂ N-Typ)	6	-		4,28
Quarzglas	4	0,161	≈ 144	2,20

2.5.2. Die Struktur von amorphem Siliziumdioxid

Siliziumdioxid existiert nicht nur in unterschiedlichen metastabilen und stabilen kristallinen Modifikationen, sondern liegt auch als amorphe Phase in Form von Quarzglas vor. In den zwanziger Jahren dieses Jahrhunderts wurde aufgrund röntgenographischer Messungen noch angenommen, daß amorphes SiO₂ aus feinverteiltem Cristobalit besteht /37/.

1937 wurde von Warren gezeigt, daß diese Kristallite die Größe eines SiO₄-Tetraeders hatten und kein feinkörniges Cristobalit vorlag /36/. Seine Messungen unterstützten ein Modell, daß von Zachariasen /38/ einige Jahre vorher entwickelt wurde, um die Struktur von Gläsern zu beschreiben. Die Kombination beider Modelle führt zu einer Beschreibung der Glasstruktur nach dem sogenannten Zachariasen-Warren Modell oder dem Modell der ungeordneten Netzwerke.

Die grundsätzlichen Aussagen von Zachariasen können benutzt werden, um die Stabilität von Gläsern zu beschreiben und zu verstehen. Die Kriterien für ein stabiles (oxidisches) Glas sind demnach:

- 1) ein Sauerstoffatom muß an maximal zwei Kationen gebunden sein.
- 2) die Zahl der Sauerstoffionen um die Kationen muß klein sein (3 oder 4).
- 3) die Polyeder, die von den Kationen mit den Sauerstoffionen gebildet werden, sind über die Sauerstoffionen miteinander verbunden, nicht aber über Kanten oder Flächen der Polyeder.
- 4) wenigstens drei Ecken des Polyeders müssen mit anderen Polyedern verbunden sein, damit ein

Netzwerk entsteht.

Ein wichtiger Punkt in diesem Modell ist, daß die Stabilität des amorphen Oxids nur gewährleistet ist, wenn sie der kristallinen (stabileren) Phase möglichst ähnlich ist. Im Falle von Quarzglas liegt der Hauptunterschied zwischen kristalliner Phase und Glasphase darin, daß bei den kristallinen Phasen der Si-O-Si-Winkel θ konstant ist, bei Quarzglas jedoch variabel.

2.5.3. Mischoxid-Gläser

Unter Einsatzbedingungen ist für SiSiC zu erwarten, daß die Schicht in Kontakt mit Verunreinigungen, entweder aus dem Grundwerkstoff oder aus der Oxidationsatmosphäre kommt. Deshalb wird jetzt der Einfluß des Einbaus von Fremdatomen auf die Mikrostruktur und das mechanische Verhalten von SiO₂ besprochen.

2.5.3.1. Netzwerkbildner und Netzwerkwandler

Die Zugabe von Oxiden zu Quarzglas beeinflusst dessen Struktur und damit dessen Eigenschaften. Nach dem beschriebenen Modell unterscheidet Zachariasen bei den Oxiden zwischen Netzwerkbildnern und Netzwerkwandlern. Oxide, die seinen Kriterien (1-4) entsprechen, sind Netzwerkbildner. Netzwerkwandler werden nicht ins Netzwerk eingebaut, sondern füllen die Hohlräume im Netzwerk /38/.

Die Netzwerkwandler dürfen die Energiedifferenz zwischen der stabilen Kristallstruktur und der metastabilen Glasstruktur nicht zu sehr erhöhen. Dazu muß die elektrostatisch, abstoßende Wechselwirkung zwischen den Netzwerkatomen und den eingebauten Kationen möglichst gering sein. Deshalb bilden große Kationen mit geringer Ladung, stabilere Gläser als kleine Kationen mit hoher Ladung.

Um den Unterschied zwischen der kristallinen und der amorphen Struktur zu erklären, geht man vom Aufbau des kristallinen SiO₂ aus. Eine zweidimensionale Darstellung, die auf der Theorie der ungeordneten Netzwerke aufbaut (Abb. 9), wird in der Literatur oft gezeigt, z.B. in /39/.

Die kristalline Struktur besteht aus der regelmäßigen Anordnung von SiO₄-Tetraedern (Abb. 9a). Die amorphe Struktur hat eine vergleichbare Dichte, aber eine nichtgeordnete Struktur (Abb. 9b). Netzwerkwandler können in dieser Struktur eingebaut werden, wobei wegen des Ladungsausgleichs nicht alle O²⁻-Ionen in der Struktur eingebunden werden können. Diese nichtgebundenen Sauerstoffionen werden NBO (Non Bonded Oxide) genannt. Die Netzwerkwandler verursachen also einerseits einen Überschuß an Sauerstoffionen in der SiO₂-Struktur, andererseits erschweren sie das Bewegen der SiO₄-Tetraedern durch sterische Behinderung, wodurch die Kristallisation verzögert wird.

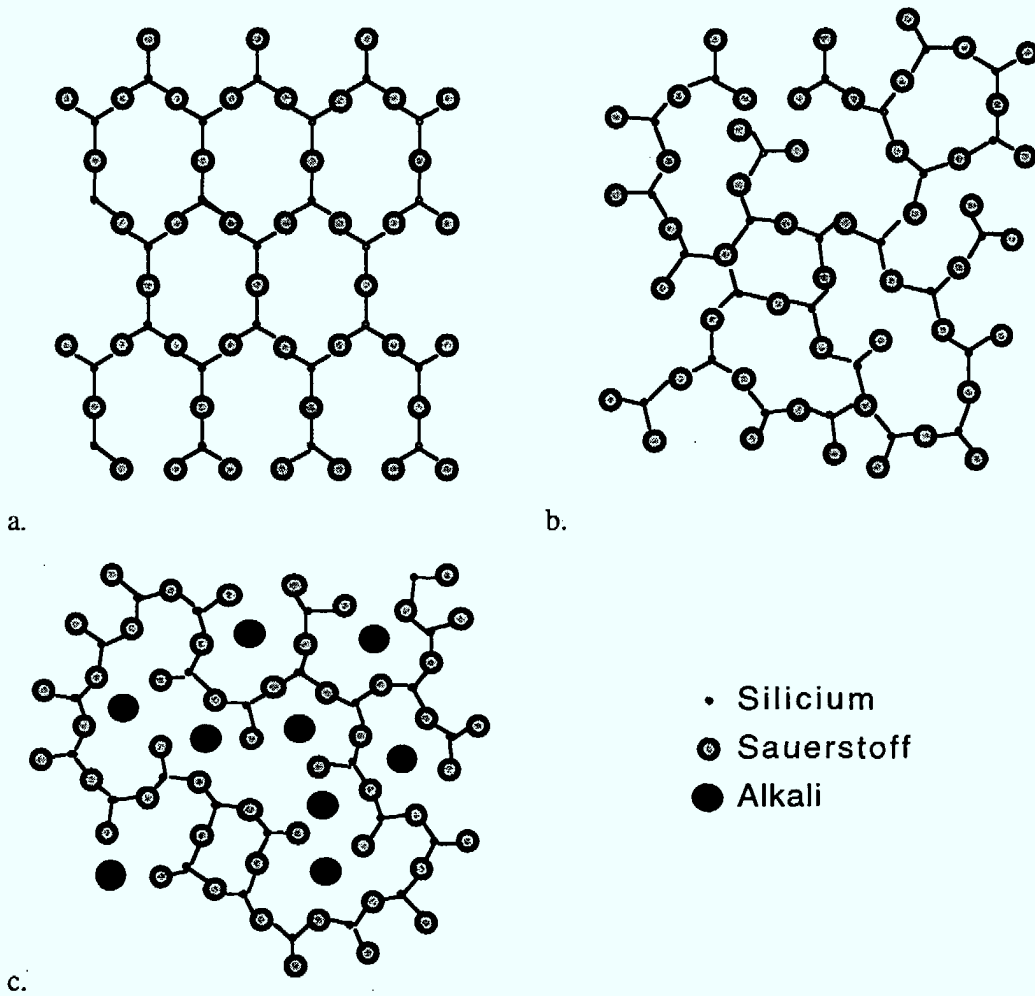


Abb. 9 Effekt von Glasbildnern auf die Struktur von SiO_2 nach dem Zachariasen-Warren Modell: a. Kristallines SiO_2 b. Amorphes SiO_2 c. Amorphe Struktur, stabilisiert von Netzwerkwandlern

Al kann sowohl in vierfacher als auch in sechsfacher Koordination mit Sauerstoffatomen stabil sein. Die Struktur von Alkali-Alumino-Silikaten hängt vom molaren Verhältnis Al/R (R : Alkali) ab [40]. Bei einem Al/R Verhältnis kleiner 1 wird angenommen, daß AlO_4^- -Tetraeder mit den durch Alkalimetalloxide polarisierten NBO's gebildet werden.

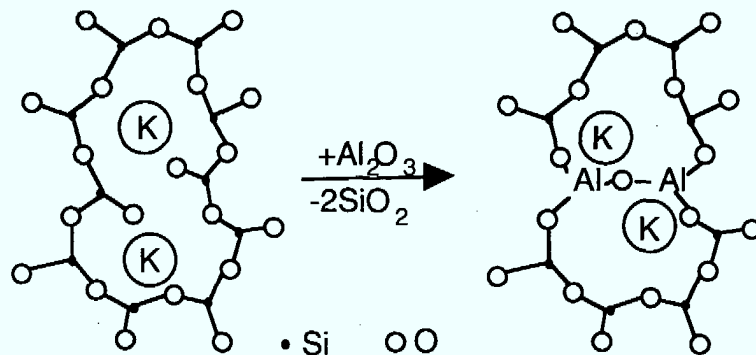


Abb. 10 Einbindung eines ungebundenen Sauerstoffatoms in einem Alkaliglas durch das Ersetzen von 2 SiO_4 -Tetraedern durch AlO_4 -Tetraeder im Glasnetzwerk bei der Zugabe von Al_2O_3 nach einem Modell aus [41]

Bei der Stabilisierung von Glas haben Alkali- und Aluminiumionen eine sich wechselseitig stärkende

Wirkung, dadurch, daß sie stabile, elektrisch neutrale, ionogene Strukturen in dem Glas bilden, die nicht einfach durch Diffusion in eine kristalline Struktur umzuwandeln sind. Die Stabilisierung ist in Abb. 10 schematisch dargestellt, wobei vom Einbau von Al_2O_3 in ein Glas mit Kalium ausgegangen wird.

2.5.4. Auswirkung von Glasbildnern auf die Eigenschaften von Siliziumdioxid

2.5.4.1. Viskosität bei hohen Temperaturen

Die Zugabe von Alkaliionen zu einem SiO_2 -Glas verringert die Viskosität durch das Auftrennen starker Si-O-Bindungen und infolge Schwächung der verbleibenden Si-O Bindungen durch Polarisierung. Das erste Prozent Zugabe hat den größten Einfluß /41/, nämlich eine Abnahme der Viskosität um drei Größenordnungen. Bei weiterer Zugabe von Alkaliionen fällt die Viskosität weniger stark ab. Ein ähnlicher Effekt hat auch die Zugabe von Al_2O_3 /41/.

Wird aber Al_2O_3 einem Alkali- SiO_2 -System zugegeben, dann steigt die Viskosität dadurch, daß die Anzahl der NBO's verringert wird und somit auch die auf die anderen Bindungen wirkende Polarisierung. Die Steigung der Viskosität stoppt, wenn ein Überschuß an Al^{3+} entsteht und die Viskosität wieder abnimmt. Am Beispiel eines $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Systems ist dieser Effekt im Temperaturbereich von 750°C - 1500°C in Abb. 11 gezeigt /41/.

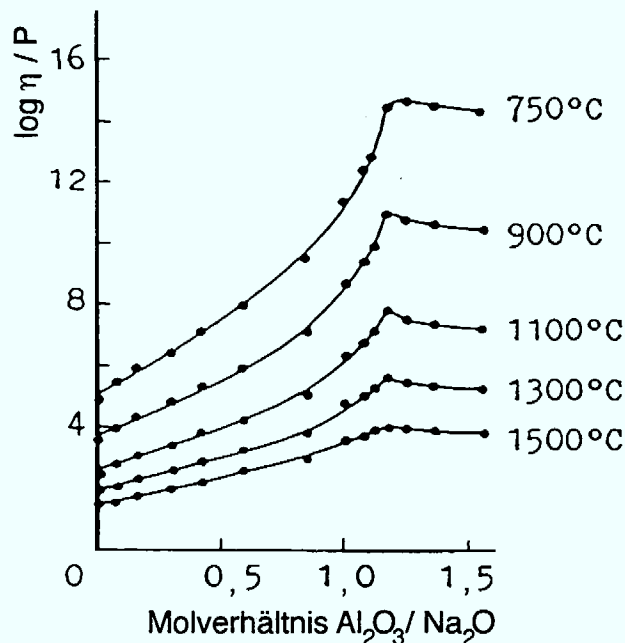


Abb. 11 Viskosität η von einem Glas zwischen 750 und 1500°C , in Abhängigkeit vom Molverhältnis Al/Na , mit der Zusammensetzung $(2,5-x)\text{Na}_2\text{O}+x\text{Al}_2\text{O}_3+5\text{SiO}_2$ aus /41/

2.5.4.2. Struktur

Charakteristisch für Strukturgerüste aus SiO_4 -Tetraedern ist die Tatsache, daß sie stets verhältnismäßig weitmaschig aufgebaut sind und dadurch zahlreiche Hohlräume, Kanäle u. dgl. aufweisen. Damit ist die Möglichkeit gegeben, daß zusätzliche Ionen oder Moleküle in solche Gitter ohne wesentliche Veränderung der Gerüste eingelagert werden können. Als Beispiel für eine solche Bauweise können Zeolithe gesehen werden, bei denen H_2O - in die Gitterhohlräume eingelagert ist

/35/. Große Kationen wie Na, K und Ca zeigen eine oktaedrische oder noch höhere Koordination, wobei die Oktaeder-Kanten nicht mehr mit den Kanten der SiO₄-Tetraeder, sondern mit der Längserstreckung der Si₂O₇-Doppeltetraeder kommensurabel sind. Trotzdem können stabile Strukturen gebildet werden /35/.

2.5.4.3. Härte

Die gemessene Härte von Glas hängt stark vom Umgebungsmedium ab. Eindrücke, die in Wasser gesetzt werden, ergeben eine niedrigere Härte /42/. Die Zugabe von Alkalioxiden reduziert die Härte von amorphem SiO₂ wegen des Aufbrechens von Si-O-Bindungen, die dann nur von den schwächeren NBO-R⁺ Bindungen ersetzt werden. Hierbei wird angenommen, daß Verformungen entlang Gleitflächen, die viele NBO-R⁺-Bindungen besitzen, auftreten können/43/, /44/. Die Zugabe von Al₂O₃ reduziert diesen Einfluß und steigert die Härte. Beim R⁺/Al³⁺ Verhältnis von 1 sind alle Bindungen wieder hergestellt und die Härte von reinem SiO₂-Glas ist fast wieder erreicht, was für Na⁺/Al³⁺ nachgewiesen wurde /45/.

2.6. Blasenbildung in SiO₂-Schichten

Neben allgemeinen Überlegungen zum Einbau von Additiven in SiO₂ ist auch die spezielle Situation bei der Bildung der Oxidschichten zu betrachten. Ein Problem stellt die Blasenbildung dar. Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten, wie durch Gasbildung Blasen in den Schichten entstehen können.

Erstens kann sich bei einer Oxidschicht an der Grenzfläche (Schicht, Grundwerkstoff) ein Gleichgewichtspartialdruck aus Reaktionsgasen (hier CO, SiO, aber auch O₂, SiO₂) aufbauen, der größer ist als der Außendruck (normalerweise 1 bar). Dies würde zu Schichtabplatzen und damit zu erneuter aktiver Korrosion führen, was bereits im Kap. 2.4.1. beschrieben wurde.

Die zweite Möglichkeit besteht vor allem bei amorphen Oxidschichten darin, daß die Schicht so viskos wird, daß Blasenbildung innerhalb der Schicht auftritt. Bei einer solchen Blase steht die Oberflächenspannung (γ) im Gleichgewicht zum Aussendruck (p) gemäß:

$$Vp = \gamma A \quad (22)$$

wobei V für das Volumen der Blase und A für die Blasenoberfläche stehen. Stabile Blasen können sich bilden, falls die Schichtdicke(d) den Wert $2r$ überschreitet:

$$d > 2r = \frac{6\gamma}{p} \quad (23)$$

2.7. Thermomechanisches Verhalten der Oxidschichten

Der Unterschied der Ausdehnungskoeffizienten von Oxidschicht und Substrat bestimmt, gute Haftung vorausgesetzt, die Integrität der gewachsenen Oxidschicht nach Abkühlung auf Raumtemperatur. Deshalb ist es wichtig, die Wärmeausdehnungskoeffizienten verschiedener SiO₂-Strukturen zu kennen. Die Wärmeausdehnung in Abhängigkeit von der Temperatur einiger SiO₂-Modifikationen sind in Abb. 12 im Vergleich zu den Wärmeausdehnungskoeffizienten von Si und

SiC dargestellt. Amorphes SiO_2 hat einen niedrigeren Wärmeausdehnungskoeffizienten als Si und SiC: $0,5 \times 10^{-6}/\text{K}$ im Vergleich zu $4 \times 10^{-6}/\text{K}$. Der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient von Cristobalit liegt mit $8 \times 10^{-6}/\text{K}$ jedoch signifikant höher /46//47/. Zusätzlich kommt noch die Volumenänderung für Cristobalit beim Übergang von Hoch- zu Tiefcristobalit. Auch für das theoretisch stabile Quarzglas wird eine, zudem noch anisotrope, starke Volumenänderung beim Hoch-Tief Übergang festgestellt (Abb. 12).

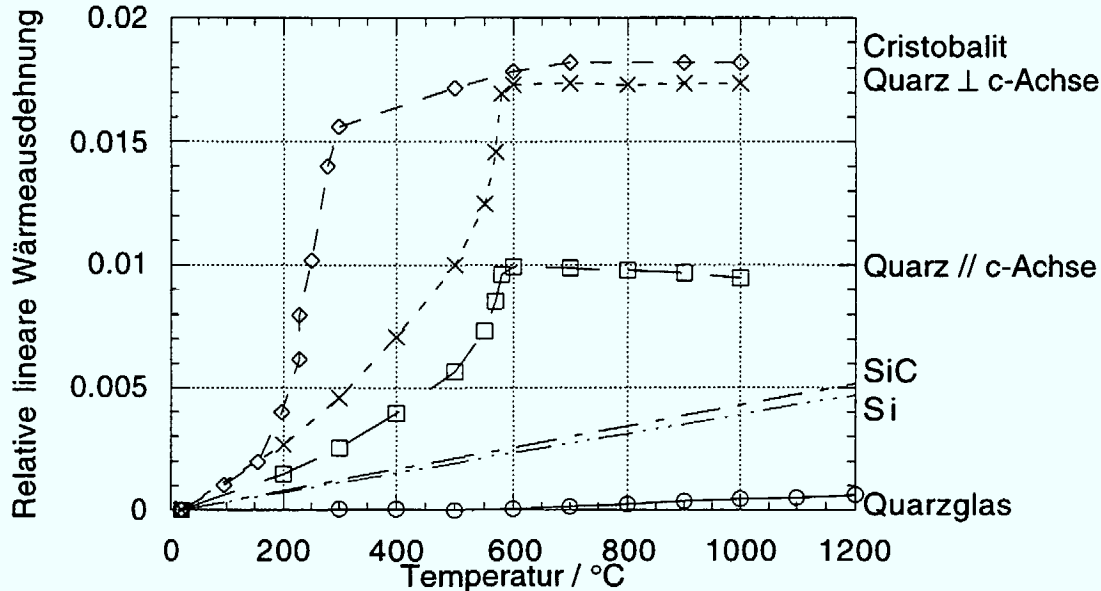


Abb. 12 Darstellung der relativen thermischen Ausdehnung der SiO_2 -Modifikationen Cristobalit, Quarz und amorphes SiO_2 nach /46/; zum Vergleich die Ausdehnung von Si und SiC nach /47/.

In amorphen Oxidschichten auf Si, SiC und SiSiC wird folglich bei Abkühlung von der Oxidationstemperatur eine Druckspannung aufgebaut. Ist die Oxidschicht kristallin, entstehen Zugspannungen.

Wie spröde Keramiken im allgemeinen besitzt auch die SiO_2 -Schicht unter Druck eine höhere Festigkeit als unter Zugbelastung. Deshalb ist aus mechanischer Sicht die Bildung amorpher Oxidschichten vorteilhaft. Der Einbau von Netzwerkwandlern in die SiO_2 -Schicht kann die amorphe Phase stabilisieren. Hierbei steigt aber auch ihr Wärmeausdehnungskoeffizient und kann sogar höher werden als derjenige des kristallinen SiO_2 /48/. Dadurch wäre jedoch der Vorteil der geringeren Wärmeausdehnungskoeffizienten von amorphem SiO_2 wieder verloren. Eine Extrapolation von Literaturdaten zeigt, daß bei einem Verunreinigungsgehalt von z.B. 15% K_2O und 12% Al_2O_3 ein linearer Wärmeausdehnungskoeffizient von $4 \times 10^{-6}/\text{K}$ erreicht wird /48/. Als eine hinsichtlich mechanischer Stabilität interessante kristalline Phase käme auch Mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) in Betracht, dessen linearer Wärmeausdehnungskoeffizient bei ungefähr $4 \times 10^{-6}/\text{K}$ liegt /47/.

2.8. Einfluß der Oxidation auf die Festigkeit von SiSiC

Die Oxidation sorgt nicht nur für die Bildung einer Oxidschicht, denkbar ist auch eine direkte Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften des Grundwerkstoffs. Die Abnahme des SiSiC-

Materials, der Eigenspannungsaufbau und- abbau, die Änderung der Oberflächenrauigkeit und die Brucheinleitung durch die Oxidschicht können prinzipiell die Festigkeit von SiSiC verändern.

Die Bruchkraft (und damit die auf die Originalfläche bezogene Festigkeit) ist bei relativ kleinen Schichtdicken annähernd linear abhängig vom Waddickenverlust. Der Effekt läßt sich exemplarisch am Beispiel einer Biegeprobe veranschaulichen (Abb. 13).

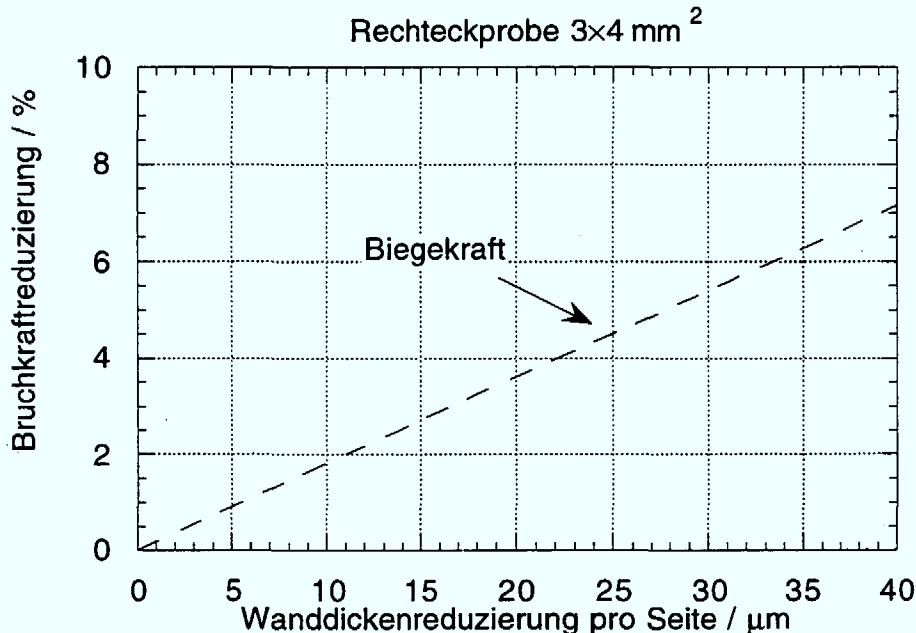


Abb. 13 Abnahme der Bruchkraft, oder auf der Originalquerschnitt bezogene Festigkeit, durch Reduzierung der Probendicke für Standard-Proben mit dem Querschnitt 3×4 mm².

Wenn der tragende Querschnitt einer Standard-Biegeprobe von 3×4 mm² an allen 4 Seiten durch Oxidation um 20 μm abnimmt, reduziert sich die Bruchkraft und damit auch die auf den Originalquerschnitt bezogene Biegefestigkeit um 3,5%. Hierbei ist angenommen, daß die wahre Festigkeit konstant bleibt. Weiterhin gilt natürlich, daß die Oxidschicht in diesem Falle eine größere Dicke als 20 μm aufweist, z.B. 45 μm auf Si (Abb. 5).

Bei der Oxidation wird in der Regel die Rauigkeit reduziert, da die Erhebungen, wegen der, relativ zum oxidierten Volumen, größeren oxidierten Oberfläche, schneller als die Vertiefungen oxidiert werden. Damit ließe sich durch die Oxidation rauher Oberflächen die Festigkeit steigern. Bei rissigen Oberflächen werden die Rißspitzen zusätzlich durch die Oxidation abgerundet, wodurch ebenfalls eine Festigkeitssteigerung zu erwarten ist (dieser Rißabstumpfungseffekt wird in der englischsprachigen Literatur Crack-Blunting genannt). Ein weiterer Effekt kann Rißausheilung sein. Hierbei werden die Risse, durch SiO₂ aufgefüllt, wodurch die Spannungsintensität an der Rißspitze stark verringert und die Festigkeit gesteigert wird.

Ein weiterer Effekt, der die Festigkeit beeinflussen kann, ist schließlich das Bruchverhalten der Oxidschicht selbst. Dies ist natürlich nur von Bedeutung, wenn die Bruchinitiierung in der Oxidschicht stattfindet. Bei zunehmender Schichtdicke sollte dieser Effekt zunehmen.

2.8.1. Hochtemperatureinflüsse auf die Festigkeit von SiSiC

Bei Erhöhung der Temperatur sind unterschiedliche Einflüsse auf die Festigkeitsänderung zu erwarten, die im Rahmen der vorhergenannten Effekte nachfolgend beschrieben werden.

Beim Kompositwerkstoff SiSiC können beide Gefügebestandteile einen Einfluß auf die Festigkeit haben. Silizium hat bekanntermaßen einen Spröd-Duktilübergang zwischen 400 und 700°C /10/. SiC weist eine nahezu konstante Festigkeit bis über 1600°C auf /49/.

Zugeigenspannungen werden mit zunehmender Temperatur abgebaut, wodurch eine Festigkeitszunahme erwartet werden kann. Der Abbau von Druckeigenspannungen würde zu einer Festigkeitsabnahme führen. Sandstrahlen von SiSiC führt im Oberflächenbereich zu sowohl Zug- als auch Druckeigenspannungen.

Die Einflüsse der Temperatur auf die Oxidschicht sind vielfältig. Auch hier können Eigenspannungen durch die Glühbehandlung abgebaut werden. Amorphes SiO₂ zeigt viskoses Verhalten und kann somit weniger Kräfte aufnehmen, was zusätzlich zum Abbau des tragenden Querschnitts des Grundmaterials, zu einer weiteren Festigkeitsabnahme führen kann.

Der qualitative Einfluß der einzelne Effekte ist abschätzbar. Der quantitative Gesamteinfluß ist von technologisch relevanter Größe. Deshalb wurden Experimente zur Bestimmung der Festigkeit bei hohen Temperaturen von Proben, die unterschiedlichen Oxidationsbehandlungen unterzogen waren, durchgeführt.

3. Experimentelle Durchführung

3.1. Werkstoffvarianten

Unterschiedliche Si-, SiC-, und SiSiC-Varianten wurden untersucht, um festzustellen, ob die ermittelten mechanischen und chemischen Eigenschaften der Oxidschichten auch vom Grundwerkstoff abhängig sind. Zudem wurde Wert darauf gelegt, auch kommerziell verfügbare Werkstoffe in die Oxidationsexperimente einzubeziehen, um die Praxisrelevanz der Ergebnisse zu gewährleisten. Die Werkstoffe unterschieden sich sowohl im Herstellungsverfahren als auch in der Zusammensetzung.

Elektronisch reines Silizium (rSi), verunreinigtes Silizium aus der SiSiC Produktion (uSi), extrudiertes SiSiC (eSiSiC) mit 26^w/o freiem Si, gesenkgepreßtes SiSiC (pSiSiC) mit 12^w/o freiem Si, ein schlickergegossenes SiSiC (gSiSiC) mit 6^w/o freiem Si und eine heißgepreßte SiC-Qualität mit dem Handelsnamen 'EkaSiC HD' (HPSiC) wurden untersucht. Einige Untersuchungen wurden an gSiSiC mit technisch üblicher sandgestrahlter Oberfläche (sSiSiC) durchgeführt.

Das rSi -Material entsprach der Qualität, die für die Infiltration bei der Herstellung von SiSiC benutzt wird, während uSi dem Abfallprodukt aus der SiSiC-Produktion entsprach (beide Si-Quali-

täten von Fa. Schunk Ingenieurkeramik (SIK)). Proben von eSiSiC wurden aus 1m langen Rohren mit einem Außendurchmesser von 58,1mm und einem Innendurchmesser von 43 mm (Cesiwid) entnommen. An diesem Werkstoff wurden zudem parallele Untersuchungen zum Korrosionsverhalten in chlorhaltigen Gasen /4/ durchgeführt. Auch das gesenkgepreßte SiSiC (pSiSiC) wurde zusätzlich in einer Parallelarbeit untersucht, wobei bruchmechanische Aspekte im Vordergrund standen /50/.

Das schlickergegossene SiSiC (gSiSiC und sSiSiC) wurde aus Schaufeln eines Lüfterrads entnommen. Dieses Lüfterrad war ein Prototyp eines vollkeramischen Hochtemperaturlüfters, der an der TU-Clausthal in Zusammenarbeit mit SIK entwickelt wurde (Abb. 1) /2/.

Die Proben aus heißgepreßtem SiC (HPSiC, EkaSiC) wurden einem kommerziellen Produkt (Elektroschmelzwerk Kempton, ESK) entnommen.

Alle Werkstoffe wurden chemisch mittels Interactive Coupled Plasma ICP-OES (Inductiv Coupled Plasma with Optical Emission Spectral Analysis, Optische Emissionsspektralanalyse mit induktiv gekoppelter Plasmaanregung)) und SSMS (Spark Source Mass Spectroscopy, Funken-Massenspektroskopie) analysiert und keramographisch charakterisiert. Dabei wurde insbesondere auf Inhomogenitäten und Poren geachtet.

Die Resultate der chemischen Analyse sind in Tab. 3 dargestellt. Die geringsten Verunreinigungen sind im reinen Si (rSi) vorhanden (Gesamt: 29ppm). Die schwereren Elemente wurden am meisten in uSi (0,23% Fe und 0,015%Mn) und weniger in der extrudierten SiSiC-Qualität eSiSiC(0,066% Fe) gemessen. Bor ist am meisten in der gesenkgepreßten SiSiC-Qualität (pSiSiC) (0,4%) und in dem unreinen uSi (0,16%) vorhanden. Der höchste Anteil an Verunreinigungen hat HPSiC (0,64%), was aber fast vollständig auf die Anwesenheit von Al (0,62%) zurückzuführen ist. Hierbei ist zu beachten, daß die Begleitelemente Al und B, in Gegensatz zu den anderen Verunreinigungen, typische Sinteradditive darstellen.

Tab. 3 Verunreinigungen in den Untersuchten Grundwerkstoffen in Gew. ppm. Gemessen mit ICP-OES und SSMS

	uSi	rSi	pSiSiC	eSiSiC	gSiSiC	HPSiC
B	1600	<0,5	3950	4	3,8	26
Na	-	8	-	8	9	32
Mg	-	1,1	-	20	3,4	7
Al	250	-	420	1300	360	6200
P		0,05	-	2	2,6	0,8
S	-	-	-	0,5	-	-
Cl	-	-	-	0,3	-	-
K	-	2,7	-	2	8	17
Ca	-	1,8	245	160	24	12
Ti	260	0,05	100	83	41	25
V	40	<0,5	200	72	80	14
Cr		<1	41	39	12	7
Mn	150	0,2	31	40	1	0,2
Fe	2300	13	420	660	49	20
Co		<0,3	-	2	1,2	0,1
Ni	50	1	140	55	14	0,4
Cu	45	3,1	-	2	2,9	18
Zn		0,4	18	2	0,9	1,2
Zr	-	-	-	9	-	-
Ba	-	-	-	3	-	-
Mo	-	-	10	-	-	-
Total	4695	29	5575	2464	613	6381

Nicht nur die Zusammensetzung, sondern auch das Mikrogefüge der verschiedenen Werkstoffe (Abb. 14) unterscheidet sich stark. Die beiden Si-Typen wurden, nach einer Feinpolitur, mittels einer HF-haltigen Lösung geätzt. Hierbei zeigte sich für das reine Si (rSi) eine sehr feine Mikrostruktur, mit vielen unterschiedlich orientierten Kristalliten (Abb. 14a). Das verunreinigte Si (uSi) hat eine sehr grobe Mikrostruktur mit verunreinigungsbedingten Ausscheidungen in der Größenordnung von 0,1mm und Kristallitgrößen von bis zu 1mm, die schon nach einer viel kürzeren Ätzzeit zu beobachten sind (<1s für uSi, im Vergleich zu 30s für rSi) (Abb. 14b).

Bei den SiSiC-Verbundwerkstoffen ist der Unterschied zwischen der Si-Phase und der SiC-Phase sehr deutlich an den polierten Oberflächen zu erkennen, die Si-Phase ist heller als die SiC-Phase (Abb. 14c-f). Deutlich tritt der unterschiedliche Si-Anteil der verschiedenen SiSiC- Werkstoffe zu Tage. Beim eSiSiC ist die Vorzugsorientierung durch das Extrudieren (vertikal) zu erkennen

(Abb. 14c). An der sandgestrahlten Oberfläche fällt die höhere Si-Konzentration auf (Abb. 14f im Vergleich zu e). Schließlich muß die höhere aber überwiegend geschlossene Porosität von HPSiC (Abb. 14g) hervorgehoben werden.

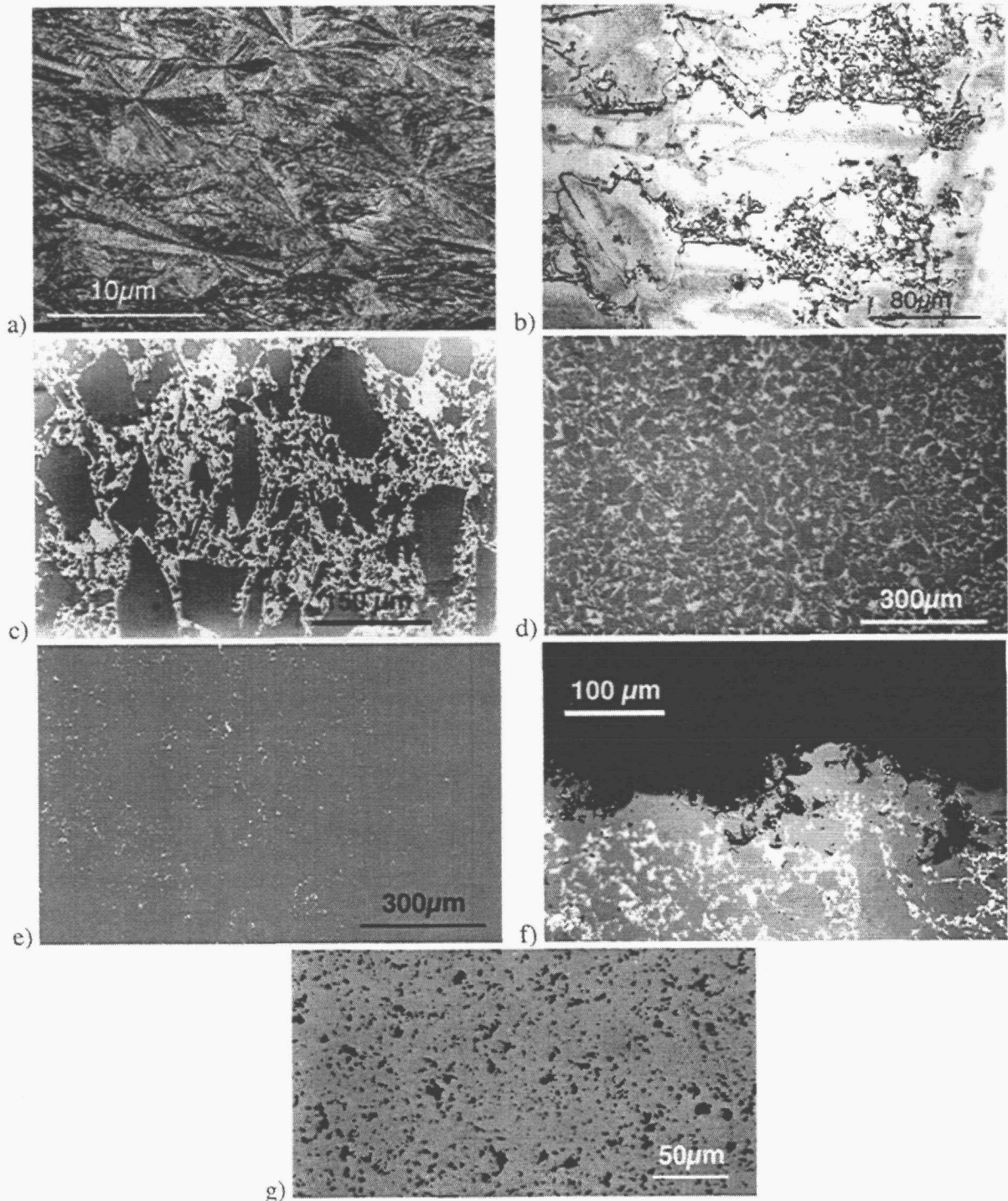


Abb. 14 Lichtmikroskopische Gefügeaufnahmen von a) rSi b) uSi , c) eSiSiC , d) pSiSiC , e) gSiSiC , f) sSiSiC , g) HPSiC

3.2. Probenherstellung

Standard-Biegeproben /51/ mit Endmaß $3,00 \times 4,00 \times 50 \text{ mm}^3$ wurden aus den gelieferten Werkstoffvarianten mit Diamantwerkzeug gearbeitet. Alle Proben wurden angefast, um Kanteneffekte bei den mechanischen Experimenten zu vermeiden. Ausgenommen hiervon waren die Biegeproben, bei

denen der Einfluß der sandgestrahlten Oberfläche untersucht werden sollte.

Die Proben wurden auf Kupferscheiben mit 3µm Diamantpaste geläppt. Nachfolgendes Polieren (1µm Diamantpaste) hatte keinen Einfluß auf die Oxidschichtbildung innerhalb des Zeitintervalls (>50h), das für die vorliegenden Untersuchungen relevant war /52/. Vor der Oxidationsbehandlung wurden die Proben mit Ethanol gereinigt.

3.2.1. Analyse der sandgestrahlten Oberfläche

Das Sandstrahlverfahren wird bei SiSiC-Keramik üblicherweise nach dem Infiltrationsbrand eingesetzt, um überschüssiges, meist in kugelige Form vorliegendes Si von der Oberfläche zu entfernen. Für das Sandstrahlen wird meist Korund (Al_2O_3) eingesetzt. Mittels SNMS (Sputtered Neutron Mass Spectroscopy oder Massenspektrometrie zerstäubter Neutralteilchen) wurde die sandgestrahlte Oberfläche von sSiSiC Proben mit geschliffenen Oberflächen der selben Probe verglichen. Bei dieser oberflächensensitiven Methode zur Tiefenprofil- und Mikrobereichsanalyse wird mittels eines Ionenstrahls (hier: O_2^+ -Primärionen) Material der Festkörperoberfläche zerstäubt. Der größte Teil des zerstäubten Materials besteht aus Neutralteilchen, die von einem Elektronenstrahl nachionisiert werden. Die so erzeugten Ionen werden in einem Massenspektrometer nach ihrem Masse- / Ladungsverhältnis getrennt. Hierdurch können die vorliegenden Elemente identifiziert werden.

Die sandgestrahlte Oberfläche hat stets einen deutlich höheren Al-Anteil als die geschliffenen Oberflächen der selben Probe. Diese Beobachtung muß bei der Auswertung der Oxidationsversuche berücksichtigt werden.

3.3. Oxidationsversuche

Bei den Oxidationsversuchen wurden Werkstoff, Temperatur, Gaszusammensetzung und Zeit variiert. Die Zusammensetzung des trockenen Oxidationsmediums wurde mit Hilfe von Rotametern eingestellt. Das Gas wurde zur Befeuchtung durch einen beheizten Wasserbehälter geführt, dessen Temperatur mit Hilfe zweier Alkoholthermometer gemessen wurde. Das Gaszuführungsrohr zwischen dem Befeuchter und dem Ofen wurde bis auf 110°C geheizt, um ein vorzeitiges Kondensieren des Wassers zu vermeiden. Der H_2O -Gehalt während der Oxidation wird von der niedrigsten Temperatur bestimmt, die der Wasserdampf, auf dem Weg vom Wasserbehälter bis zur beheizten Zone des Ofens erfährt. Der H_2O -Gehalt wurde kontrolliert, indem das aus dem Ofen austretende Gas kondensiert (Abb. 15) und die Menge des Kondensats gemessen wurde.

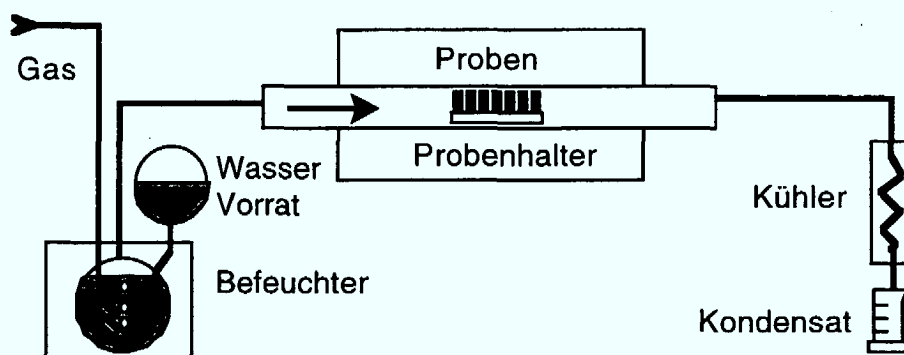


Abb. 15 Schematische Darstellung der Oxidationsanlage

Die meisten Oxidationsversuche wurden in einem Pythagoras-Ofenrohr (Ø13cm) durchgeführt. "Pythagoras" ist der Handelsname (Firma Haldenwanger) eines Werkstoffs, der sich aus 60% Al₂O₃, 3% Alkalioxiden und 37% SiO₂ zusammensetzt und sich durch seine gute Thermochockbeständigkeit auszeichnet. Die Proben wurden in einem Probenbehälter aus reinem Al₂O₃ oxidiert. Hierbei sind die Proben also jederzeit in Kontakt mit dem Al₂O₃-Probenträger. Auch der Einfluß dieser Kontaktstellen auf dem Al-Gehalt in der Schicht wurde genauer untersucht. Tab. 4 gibt eine Übersicht aller im Pythagoras-Ofenrohr durchgeführten Oxidationsversuche, mit einer Testkodierung, die im Weiteren der Arbeit benutzt wird, um die Versuche zu kennzeichnen. Hierbei steht 'H' für Oxidation bei 1370°C und 'N' für Oxidation bei 1300°C. Die 'H'-Versuche sind nach zunehmender Oxidationszeit nummeriert, die 'N'-Versuche nach steigendem Wasserdampfgehalt in der Oxidationsatmosphäre. Die Versuche bei 1300°C decken bezüglich des Wasserdampfgehaltes, den größten Bereich technisch relevanter Brenngase ab /53/.

Tab. 4 Versuchsbedingungen der in "Pythagoras" Ofenrohren oxidierten Werkstoffe

Ver- such	Gaszusammensetzung / %					Temperatu r / °C	Zeit / h	Eingesetzte Werkstoffe						
	N ₂	H ₂	O ₂	Ar	H ₂ C			uSi	rSi	pSiSiC	eSiSiC	gSiSiC	sSiSiC	HPSiC
H1	24	1			75	1370	170	-	-	-	x	-	-	-
H2	24	1			75	1370	340	-	-	-	x	-	-	-
H3	24	1			75	1370	670	-	-	-	x	-	-	-
N1	77		19		4	1300	170	x	x	x	x	x	x	x
N2	69		17		14	1300	170	-	-	-	x	x	-	-
N3	66		16		18	1300	170	x	x	x	x	-	-	x
N4	55		14		31	1300	170	x	x	x	x	x	-	-
N5	54	0,3		7	38	1300	170	x	-	x	x	-	-	x
N6	49		12		39	1300	170	-	-	-	x	-	x	-

Bei den Oxidationsversuchen spielt die Zusammensetzung des Ofenrohres eine wesentliche Rolle. Der Einfluß von Additiven im Ofenrohr (insbesondere K₂O) wurde auf dreierlei Weise untersucht.

- I) Einige ergänzende Veruche wurden in einem reinen Al_2O_3 -Ofenrohr mit Reinheitsgrad 99,7% Al_2O_3 vorgenommen. Hierbei wurde eSiSiC bei 1300°C in Luft+75% H_2O während 170h oxidiert (Kodierung: A1).
- II) Zur Klärung des Einflusses der Additive wurden zwei eSiSiC-Proben auch in einem 99,7% Al_2O_3 -Ofenrohr oxidiert. Als Oxidationsgas wurde wiederum Luft+75% H_2O gewählt. Diese feuchte Luft wurde zunächst bei ungefähr 400°C über NaOH(s) geleitet, bevor sie bei 1300°C die Proben umströmte. Am Ofenausgang wurde das Gas wiederum durch einen Wasserbad geleitet, um zu verhindern, daß NaOH freigesetzt werden konnte (Kodierung: Na).
- III) Die Wirkung der Oxidationsatmosphäre auf die Oxidschichtzusammensetzung und Morphologie im Pythagorasofenrohr sollte durch das Abdecken eines Teiles der (eSiSiC)-Proben mit einem SiSiC-Plättchen erreicht werden, um die Proben von einer direkten Einwirkung durch die Oxidationsatmosphäre abzuschirmen. Eine vollständige Abschirmung konnte auf diese Weise zwar nicht erreicht werden, dennoch waren signifikante Unterschiede im Oxidationsverhalten zu erwarten.

Für die Einordnung aller durchgeführten Oxidationsversuche unter thermodynamischen Aspekten (Abb. 3 und 4) sind hauptsächlich Sauerstoff- und Wasserdampfpartialdruck von Interesse. Aus den Versuchsbedingungen (Tab. 4) lassen sich sowohl der Sauerstoff- als auch der Wasserdampfpartialdruck errechnen (Tab. 5). Hierzu wurde das Thermodynamikprogramm Ivthanthermo /54/ benutzt.

Tab. 5 Berechnete Sauerstoff- (p_{O_2}), Wasserdampf- ($p_{\text{H}_2\text{O}}$) und Gesamtpartialdrücke (p_{tot}) in Pa für die durchgeführten Oxidationsversuche, berechnet mit Hilfe von Gleichgewichtskonstanten aus Ivthanthermo /54/

	T/K	T/ $^\circ\text{C}$	$\log(p_{\text{O}_2})$	$\log(p_{\text{H}_2\text{O}})$	$\log(p_{\text{tot}})$
H1	1643	1370	0,01	4,88	4,88
H2	1643	1370	0,01	4,88	4,88
H3	1643	1370	0,01	4,88	4,88
N1	1573	1300	4,28	3,60	4,36
N2	1573	1300	4,23	4,15	4,49
N3	1573	1300	4,20	4,26	4,53
N4	1573	1300	4,15	4,49	4,62
N5	1573	1300	-0,28	4,58	4,49
N6	1573	1300	4,08	4,59	4,71

Aus den berechneten Partialdrücken ist in Kombination mit Abb. 4 ersichtlich, daß alle Oxidationsbedingungen im passiven Bereich liegen. Im Kellog-Diagramm (Abb. 3) ist dies noch deutlicher zu erkennen. Für die Versuche bei 1300°C in Luft gilt oberhalb der SiO_2 -Schicht $p_{\text{SiO}} < p_{\text{SiO}_2}$. Es sollte aber nochmals hervorgehoben werden, daß das Hauptziel der vorliegenden Arbeit nicht in der

Analyse des chemischen Verhaltens, sondern in der Untersuchung der mechanischen Schutzwirkung der Oxidschichten lag.

Vor und nach den Oxidationsversuchen wurden alle Proben optisch untersucht. Die Struktur der Oxidschichten wurde anhand von Bruchflächen mittels optischer Mikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Insbesondere wurde die Schichtdicke auf diese Weise ermittelt. Von allen Oxidschichten, die bei 1300°C in Pythagoras-Ofen entstanden sind, wurden auch Schrägschliffe angefertigt.

3.4. Analyse der Schichtmorphologie

Die Phasenzusammensetzung der Oxidschichten wurde hinsichtlich der kristallinen Bestandteile mittels Röntgenbeugungsanalyse bestimmt. Bei einem großen amorphen Phasenanteil findet eine lokale Erhöhung der Untergrundstrahlung im Bereich niedriger Beugungswinkel ($\approx 20^\circ$) statt, wodurch amorphes SiO₂ nachgewiesen werden kann. Eine weitergehende Analyse der amorphen Phasen ist mittels Röntgenbeugungsanalyse nicht möglich. Eine quantitative Bestimmung der vorhandenen kristallinen Phasen ist nur bei geeigneter Eichung und bei homogener Verteilung möglich und wurde in dieser Arbeit nicht vorgenommen.

Die Schichtstruktur wurde indirekt von den Bruchflächen abgeleitet. Hierbei wurde die Bruchstruktur der Oxidschichten mittels REM (Raster Elektronen Mikroskopie) untersucht und durch ergänzende TEM (Transmissions Elektronen Mikroskopie) und SIMS-Untersuchungen (s. unten) auf die Schichtmorphologie geschlossen.

3.5. Chemische Analyse der Schicht

3.5.1. Schrägschliff, Linescan-Analyse

Die hergestellten Schrägschliffe wurden mittels SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) im Hinblick auf die Elementverteilung in der Schicht analysiert. Hierbei wird mittels eines Ionenstrahls Probenmaterial zerstäubt. Ein Teil des zerstäubten Materials besteht aus positiven oder negativen Ionen. Diese Sekundärionen werden in einem Massenspektrometer nach ihrem Masse / Ladungsverhältnis getrennt. In den Proben konnte die laterale Elementverteilung mit einer Auflösung von ungefähr 1 µm gemessen werden. Der erfaßte Tiefenbereich betrug einige nm.

Für die SIMS-Analysen wurden die Proben mit Gold bedampft, um die Leitfähigkeit zu erhöhen. Da O₂⁺ als Primärion gewählt wurde, konnte meist keine Abbildung der Sauerstoffverteilung in der Schicht erreicht werden. Die Benutzung von Cs⁺-Ionen gab im allgemeinen weniger befriedigende Ergebnisse.

Die Quantifizierung der gemessenen Ionenintensitäten erwies sich als schwierig, da die Ionenausbeuten der Elemente sehr unterschiedlich sind und zudem stark von der Matrix abhängen. So ist z.B. die Signalausbeute von Al in der Oxidschicht sehr verschieden von der Ausbeute im Substrat.

3.5.2. Analyse der Schichtoberfläche

Die Zusammensetzung der Schichtoberfläche wurde mittels EDX (Electron Dispersive X-Ray) untersucht. Hierbei wird die charakteristische Röntgenstrahlung der verschiedenen Elemente benutzt. Auch bei TEM-Untersuchungen wurde EDX eingesetzt, um die Elementverteilung innerhalb der Oxidschicht festzustellen. Mit EDX kann eine Quantitative Analyse nur für die Elemente mit einer Atomnummer ab Natrium, also $Z \geq 11$ vorgenommen werden. Hierbei können die für diese Arbeit interessanten Elemente O, C und B also nicht bestimmt werden.

3.5.3. Schichtstruktur

Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde zusätzlich die Schichtstruktur untersucht. Für die TEM-Präparation von Schichten gibt es prinzipiell 2 Präparationsverfahren: das Parallelschliff- und das Querschliffverfahren, die beide angewandt wurden.

Beim Parallelschliffverfahren (back-thinning) wird zunächst ein dünner Streifen aus Grundwerkstoff und Schicht abgeschnitten und mittels Ultraschall-Schneidegerät zu Rundproben von 3mm $\varnothing$ verarbeitet. Die Rundproben werden von der Substratseite her auf eine Dicke von etwa 100 μ m geschliffen und poliert. Mit einem "Dimpler" wird zentrisch eine Mulde eingeschliffen, bis die Probe an der dünnsten Stelle noch 5 μ m aufweist.

Anschließend wird die Probe in einer Ionenstrahlanlage (Gatan Duomill 600) unter kleinem Winkel (7°) geätzt. Die Mulde vertieft sich dadurch bis ein Loch entsteht. In dem extrem dünnen (<100nm) durchstrahlbaren Randbereich dieses Loches kann die TEM-Untersuchung betrieben werden (Abb. 16a). Außerdem ist mittels EDX-Analyse ein Bild der chemischen Zusammensetzung zu erreichen.

Bei der Querschlifftechnik ist die Probenvorbereitung aufwendiger. Hierbei werden zwei Proben mit ihren Oxidschichten gegeneinander geklebt (EpoxiG1) und in einem Keramikzylinder von 2mm $\varnothing$ befestigt. Diese Zylinder werden zur Gewährleistung der Stabilität in ein Metallrohr eingeklebt, das anschließend mittels Drahtsäge in dünne Scheiben getrennt wird. Danach wird weiterverfahren wie beim Parallelschliff (Abb. 16b-c).

Die Vorbereitung der TEM-Proben ist speziell im Querschliffverfahren extrem zeitaufwendig und wurde deshalb nur an einer ausgewählten Schicht auf eSiSiC nach der N5-Oxidation, durchgeführt.

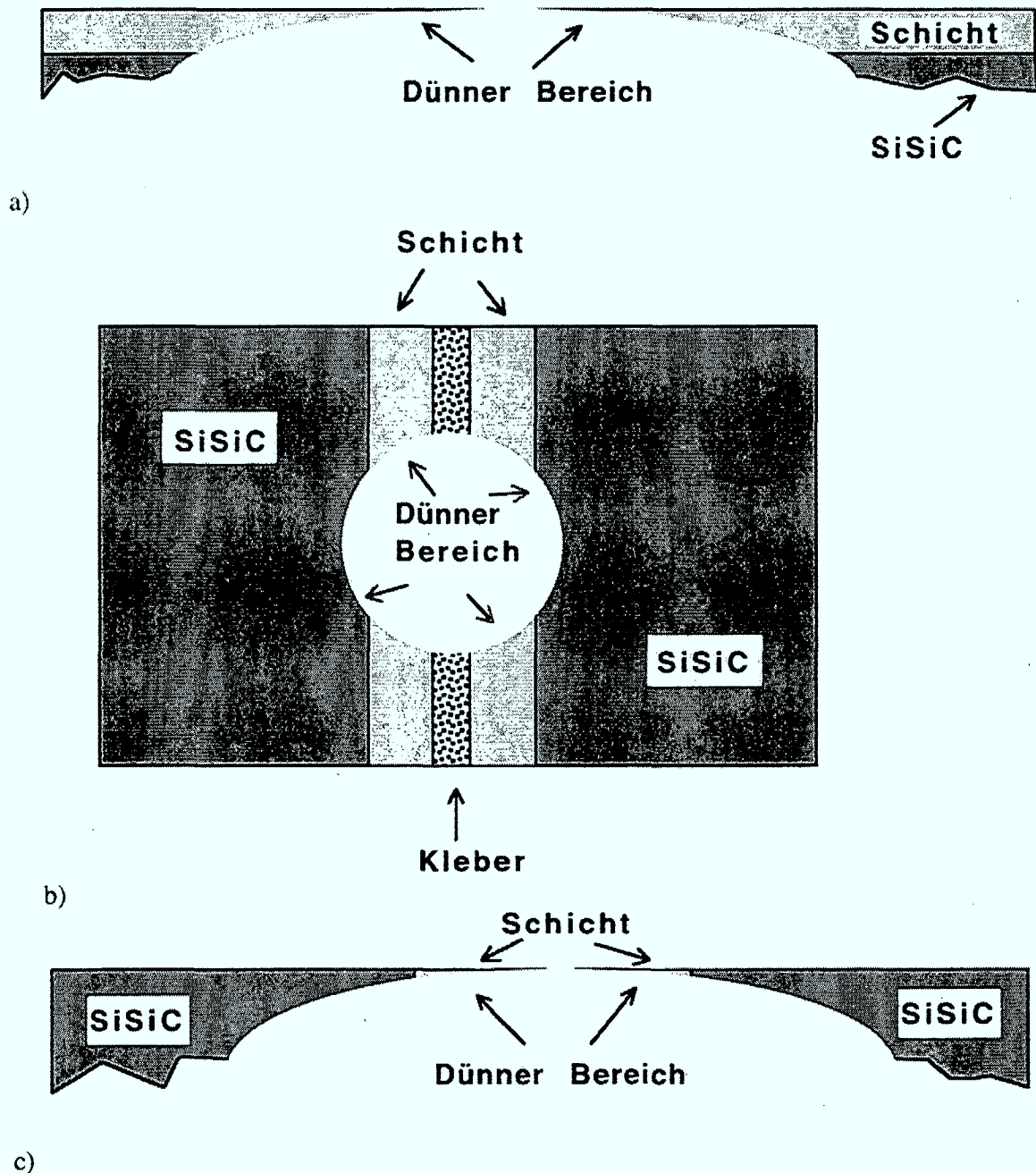


Abb. 16 Schematische Verfahren der Probenentnahme für TEM-Untersuchungen. a) Parallelschliff: Seitenansicht b) Querschliff: Obenansicht c) Querschliff: Seitenansicht

3.6. Bestimmung mechanischer Kenndaten der Oxidschichten

3.6.1. Elastizitätsmodul

Der Elastizitätsmodul von Schichten kann nicht auf klassische Art aus einem Kraft - Durchbiegungsdiagramm oder aus Resonanzmessungen bestimmt werden, wenn Schicht und Substrat nicht getrennt vorliegen.

Eine indirekte Methode besteht darin, das Verformungsverhalten bei Härteeindrücken in die Schicht auszuwerten. Mit instrumentierten Härteprüfern werden beispielsweise während der kontrollierten Entlastung der Weg und die Lastabnahme gemessen. Aus der elastischen Rückfederung, bzw. der

Steigung der Entlastungsgeraden, läßt sich dann der Elastizitätsmodul bestimmen (Abb. 17) /55/. Die Eindruckslasten sollten im Prinzip so gewählt werden, daß die Eindringtiefe 1/10 der Schichtdicke nicht überschreitet. /56/.

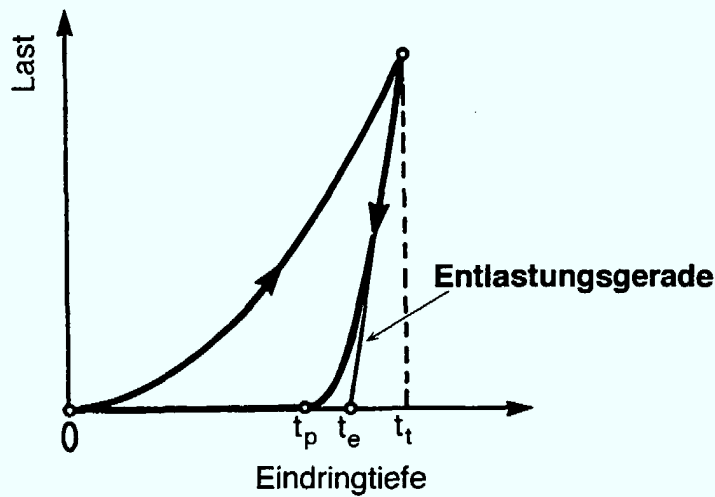


Abb. 17 Schematische Darstellung des Verformungsverhaltens beim Härteeindruckexperiment. Die Last wird in Abhängigkeit von der Eindringtiefe dargestellt. t_p plastische Tiefe nach Entlasten, t_e extrapolierte elastische Tiefe, t_t maximale Tiefe nach/55/.

Messungen an ausgewählten Schichten wurden mit zwei in der KFA vorhandenen rechnergesteuerten Anlagen durchgeführt. Umfangreiche Messungen erfolgten mit einer Eigenbauanlage von Chen und Jung /55/.

3.6.2. Härte- und Rißzähigkeitsmessung

3.6.2.1. Härte bei Raumtemperatur

Die Härte wird aus der bleibenden Verformung, die ein Eindringkörper hinterläßt, bestimmt. In dieser Arbeit wird die Auswertung der Härte H in Anlehnung an DIN 50133 vorgenommen, mit den gemessenen Eindrucksdiagonalen einer idealisierten Eindrucksfläche und der Eindruckslast (P) gemäß:

$$H = 2 \sin(\varphi) \frac{P}{d^2} \quad (24)$$

wobei φ den halben Spitzenwinkel des Indenters (Vickers: 68°) beschreibt /57/.

In diesem Zusammenhang muß erwähnt werden, daß in der amerikanischen Literatur häufig die projizierte Oberfläche als Maß für die Härte genommen wird /58/, um einen besseren Vergleich zu den Knoop-Härtewerten zu erzielen.

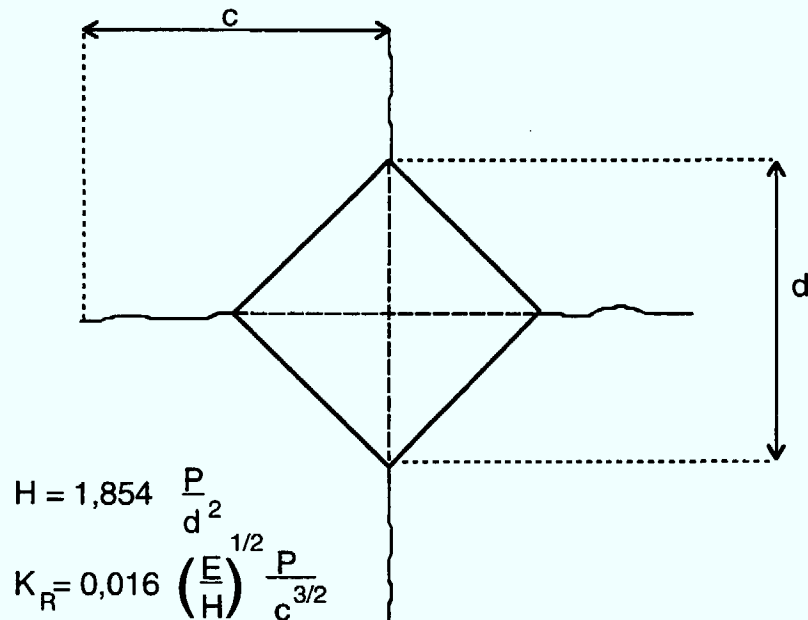


Abb. 18 Bestimmung von Härte (H) und Rißzähigkeit (K_R) aus Vickershärteeindrücken: d = Eindrucksdiagonale, c = halbe Oberflächenrißlänge, E = Elastizitätsmodul (K_R Formulierung nach Anstis et al. /58/).

Die Härtemessungen an Schichten werden von der Schichtdicke begrenzt; d.h. die maximale Eindruckslast richtet sich nach der Schichtdicke. Bei der Härtebestimmung nach DIN muß die Eindringtiefe kleiner gehalten werden, als 1/10 der Schichtdicke /57/, da bei größeren Eindringtiefen eine Beeinflussung durch den Substratwerkstoff erwartet werden muß.

Bei höheren Eindruckslasten kann außerdem die Schicht abplatzen, so daß sich die Härte nicht mehr ermitteln läßt. Die Eindringtiefe (t) ergibt sich aus der Indentergeometrie, Eindringlast (P) und Härte der Schicht (H):

$$t = \sqrt{\frac{\sin(\varphi) \cdot P}{2H \tan^2(\varphi)}} \quad (25)$$

Die Eindringtiefe und Eindrucksdiagonale stehen über die Indentergeometrie in Zusammenhang:

$$t = \frac{d}{2\sqrt{2} \tan(\varphi)} \quad (26)$$

Für einen Vickersdiamanten ist die Diagonale 7 mal größer als die maximale Eindringtiefe. Das Verhältnis vergrößert sich, wenn die Rückfederung bei Entlastung berücksichtigt wird.

Vickers Härteeindrücke wurden zur Härtebestimmung und deren Risse zur Rißzähigkeitsbestimmung der Schicht benutzt. Sowohl die Härte als auch die Rißzähigkeit wurden bei unterschiedlichen Lasten bestimmt. Dabei wurden drei verschiedene Prüfgeräte eingesetzt:

0,1-9,8N Bueler Mikromet 1, Mikrohärtetester

1,0-29,4N Bueler Härtetester

>9,8N Otto Wolpert-Werke, Dia Testor 2Rc

Alle Eindrücke wurden mit einer Haltezeit von 15 Sekunden erzeugt. Die Härteeindrücke wurden in einem Mikroskop mit Wegaufnehmer (Heidenhain) für die Tischposition bei einer Auflösung von 1µm ausgemessen.

Nur für die Schichten, die eine glatte, rißfreie Oberfläche besaßen, konnten Randbereiche, Härteeindrucksgestalt und Durchmesser der Härteeindrücke bestimmt werden und eventuell vorhandene Härteeindrucksrisse gemessen und ausgewertet werden.

Die Schädigungswirkung der Vickers- Härteeindrücke variierte mit der Eindruckslast. Prinzipiell ließen sich 4 Stufen unterscheiden (Abb. 19)

- I Bei kleinen Lasten ($P < 0,2N$) wird ein Eindruck gebildet ohne daß Risse entstehen (Abb. 19a).
- II Bei größeren Lasten entstehen Eindrücke mit radialen Härteeindrucksrissen (Abb. 19b).
- III Bei Härteeindrücken mit (meta-)stabiler Rißkonfiguration werden zusätzlich zu den radialen auch laterale Risse in der Oxidschicht gebildet. Diese lateralen Risse können sowohl zu einem direkten, als auch zu einem verzögerten Abplatzen der Oxidschicht führen. Letzteres ist noch mehrere Stunden nach dem Setzen des Eindrucks möglich. Dieser durch die Kinetik des subkritischen Rißwachstums bestimmte Ablöseeffekt wird bei allen Werkstoffen außer pSiSiC beobachtet. Bei pSiSiC ist der Einfluß der unter der Schicht liegenden Porosität so groß, daß der für laterale Risse benötigte Spannungsaufbau nicht auftritt (Abb. 19c).
- IV Bei (sehr) hohen Lasten platzt die gesamte Schicht schon während des Eindrucksetzens ab. Hierbei wurden auch größere Teile des jeweiligen Grundwerkstoffs (Si, SiC oder SiSiC) herausgebrochen (Abb. 19d, e). Die Schädigung dringt bei diesen Lasten bis in den Grundwerkstoff vor und besitzt damit für die reine Schichtcharakterisierung keine Relevanz.

Härteeindrücke der Stufe I sind zur Bestimmung der Diagonalenlänge mit dem Lichtmikroskop zu klein. Aus praktischen Gründen wurden nur Härteeindrücke der Stufen II und III für die Härte- und Rißzähigkeitsbestimmungen ausgewertet. Die Übergänge zwischen den verschiedenen Stufen sind von der Schicht / Werkstoffkombination abhängig und wurden bestimmt.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß der unterschiedliche optische Eindruck der Schicht in Abb. 19 nur von den unterschieden in der Vergrößerung der Aufnahmen hervorgerufen wird.

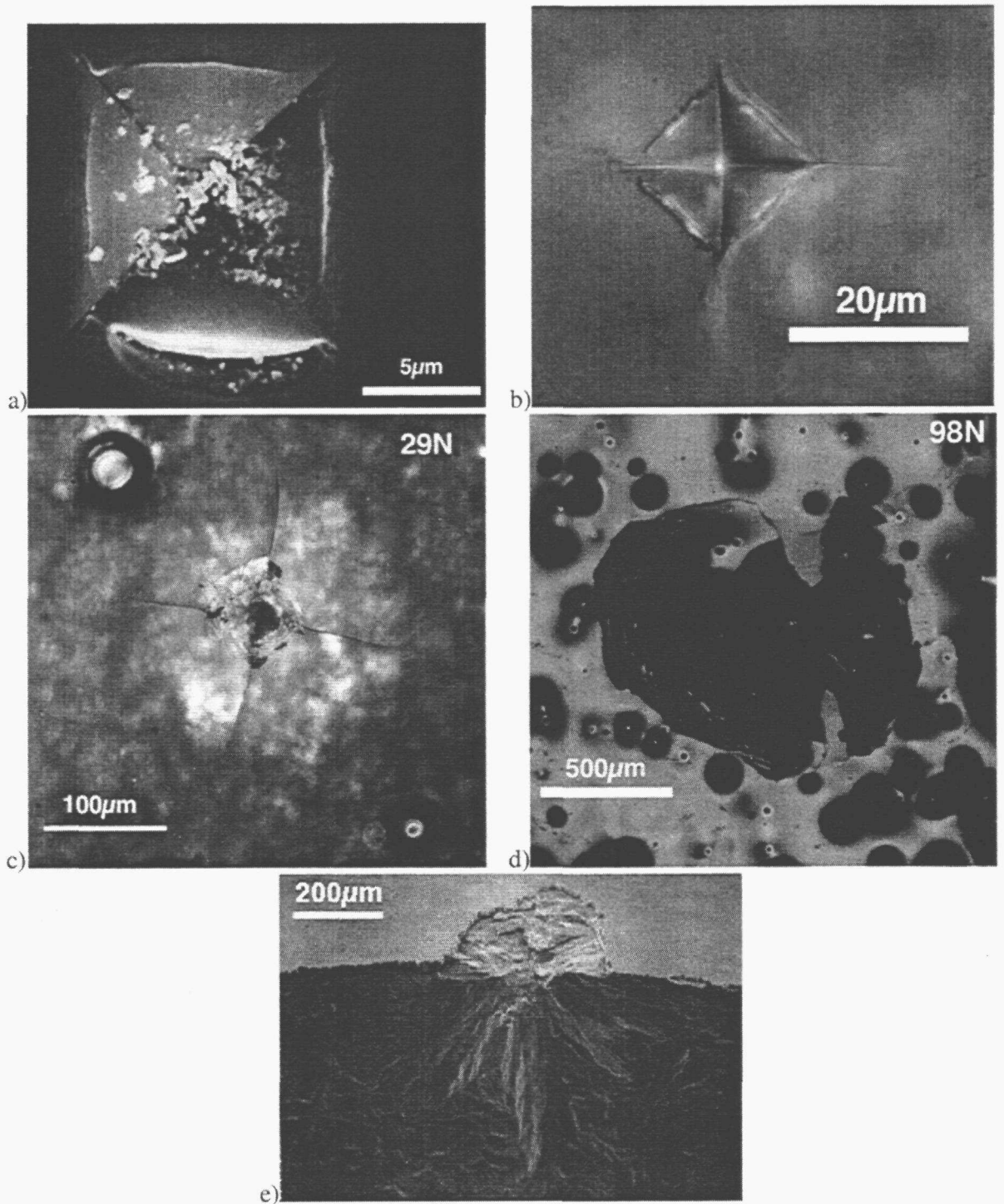
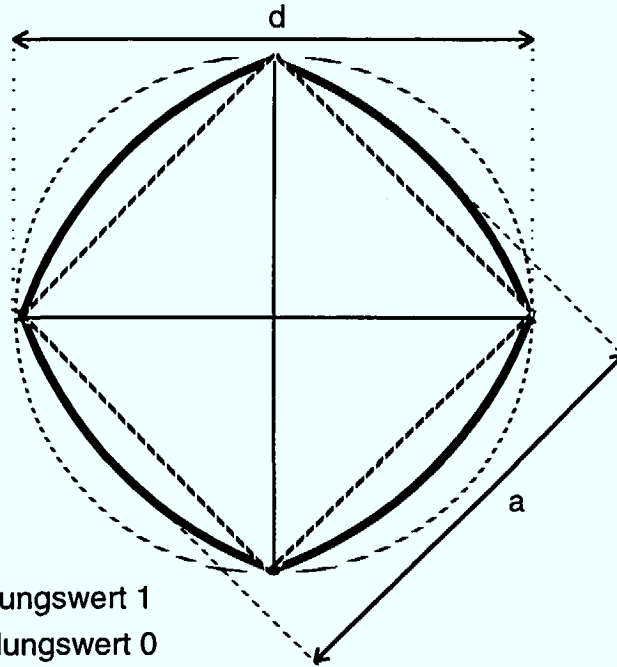


Abb. 19 Härteeindrücke in Oxidschichten. Verschiedene Eindruckslasten in Oxidschichten auf eSiSiC (N_2 , H_2 , $75\% \text{H}_2\text{O}$, H_3)

- a) Stufe I Kleine Lasten, keine Risse (REM) (0,11N)
- b) Stufe II Stabile Eindrücke mit Rissen (Lichtmikroskop) (0,2N)
- c) Stufe III (Meta-) Stabile Eindrücke mit lateralen Rissen (Lichtmikroskop) (29N)
- d) Stufe IV Instabile Härteeindrücke mit sehr großen Abplatzungen (Lichtmikroskop) (98N)
- e) id. Perspektivische Ansicht eines Härteeindrucks an der Bruchfläche der Probe (REM) (196N).

3.6.2.2. Härte bei hoher Temperatur

Amorphe SiO_2 -Schichten erweichen bei hohen Temperaturen. Das Härteeindruckverfahren führt dann zur Verrundung der Kanten des Eindrucks. Zur Quantifizierung des Effektes wurde in dieser Arbeit ein Rundheitsparameter (R) eingeführt (Abb. 20).



$d = a$: Kreis, Verrundungswert 1
 $d = a\sqrt{2}$: Quadrat, Verrundungswert 0

Abb. 20 Definition der Parameter zur Bestimmung der Rundheit R eines Härteeindrucks

Die Rundheit R wird berechnet aus der Kantenlänge (a) und der Diagonale (d) des Eindrucks :

$$R = \frac{2a^2}{d^2} - 1 \quad (27)$$

Hierbei entspricht $R=0$ einem Quadrat und $R=1$ einem Kreis.

Die Messungen bei höheren Temperaturen wurden an einem Hochtemperatur-Härteeindrucksgerät (Eigenbau IKTS-Dresden) durchgeführt. Für den Temperaturbereich zwischen 400 und 1000°C wurden im Abstand von 100° Eindrücke mit Lasten von ungefähr 10N gewählt. Zwischen 1000°C und 1250°C erfolgte die Temperaturerhöhung in 50°-Schritten mit einer Eindruckslast von etwa 5N. Die Haltezeit betrug jeweils 15s /59/.

Die Eindrücke wurden im Rasterelektronenmikroskop dokumentiert, aus den Aufnahmen wurde der Rundheitsfaktor (R) durch Ausmessen von Diagonale und Seitenkante des Eindrucks bestimmt (Gleichung 27).

3.6.2.3. Rißzähigkeit

Das elastoplastische Werkstoffverhalten in der Umgebung eines Härteeindrucks, verursacht Eigenspannungen. Diese Eigenspannungen können unter der Annahme, daß eine Punktlast, mit der Größe der Härteeindruckslast P anliegt, näherungsweise analytisch beschrieben werden /60/. Die Zugeigenspannungskomponenten rufen an der Spitze eines Oberflächenrisses, der radial zum Eindruckszentrum angeordnet ist, eine rißantreibende Eigenspannungsintensität (K_{res}) hervor. Sie nimmt mit dem Abstand c zum Eindruckszentrum entsprechend $c^{-3/2}$ ab und ist proportional zu P /61/. Als allgemeine Beziehung für die Eigenspannungsintensität an der Rißspitze (K_{res}) ergibt sich für $c \gg d/2$ /62/:

$$K_{\text{res}} = \chi \frac{P}{c^{3/2}} \quad (28)$$

wobei χ ein Maß für die Dicke des Eigenspannungsfeldes darstellt. Da sowohl elastisches als auch plastisches Verformungsverhalten des Werkstoffes die Dicken des Eigenspannungsfeldes bestimmen, wird χ meist als Funktion von Elastizitätsmodul und Härte weiter aufgeschlüsselt /62/. Die Beziehung von Anstis et al. /58/:

$$\chi = 0,016 \sqrt{\frac{E}{H}} \quad (29)$$

wird allgemein als eine gute Annäherung akzeptiert /63/ und dient in der vorliegenden Arbeit zur Rißzähigkeitsbestimmung.

Unter dem Einfluß von K_{res} wird der Härteeindrucksriß im Werkstoff solange wachsen, bis K_{res} kleiner als die der Rißzähigkeit K_R wird (Abb. 21).

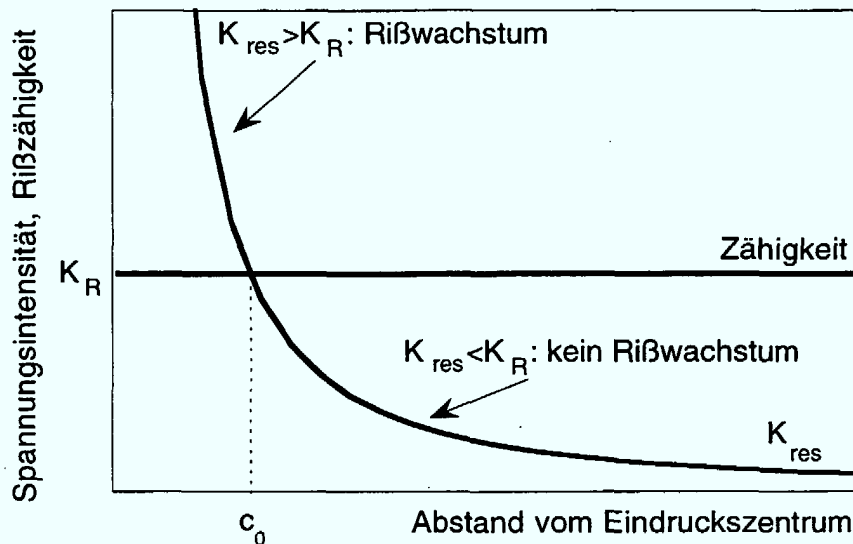


Abb. 21 Eigenspannungsintensität eines Härteeindrucks in Abhängigkeit vom Abstand der Rißspitze zum Zentrum des Härteeindrucks. Nach Indentierung besitzt der Riß die Gleichgewichts-Ausgangsrißlänge c_0

Der Gleichgewichtszustand ($c = c_0$) ist bei:

$$K_{\text{res}} = K_R \quad (30)$$

erreicht.

Durch die Annahme eines Gleichgewichtes zwischen der Eigenspannungsintensität und der Rißzähigkeit, kann aus der Messung der Längen von Härteeindrucksrissen an der Oberfläche, K_R unmittelbar bestimmt werden, wenn für den Werkstoff E und H bekannt sind.

Im Falle von Schichten auf Substratwerkstoffen, wie Oxidschichten, können neben den Härteeindruckseigenspannungen auch thermische Eigenspannungen (σ_{therm}) aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten im Werkstoffverbund auftreten. Die gesamte rißantreibende

Eigenspannungsintensität (K_{tot}) ergibt sich dann zu:

$$K_{\text{tot}} = K_{\text{therm}} + K_{\text{res}} \quad (31)$$

wobei K_{therm} die thermisch bedingte Eigenspannungsintensität repräsentiert.

Für K_{therm} wird nachfolgend vereinfachend angenommen:

$$K_{\text{therm}} = \psi \sigma_{\text{therm}} \sqrt{c} \quad (32)$$

wobei ψ eine Geometrie konstante /64/ ist.

Weil c mit P zunimmt, vergrößert sich auch der Einfluß der thermischen Spannungsintensität sowohl relativ als auch absolut mit steigender Rißlänge bzw. Eindruckslast. Aus den Gleichungen (31) und (32) geht hervor, daß die Rißzähigkeit K_R in diesem Falle nicht mehr direkt aus der Gleichgewichtsrißlänge nach Indentation bestimmt werden kann (schematisch in Abb. 22 dargestellt).

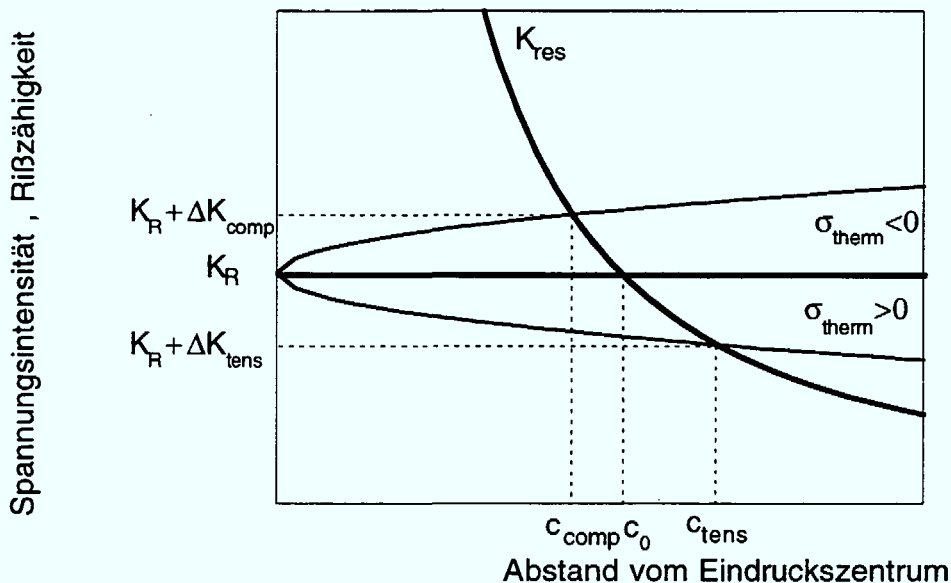


Abb. 22 Einfluß von thermischen Eigenspannungen auf Rißlänge und Rißzähigkeit (schematisch). Der Index "comp" steht für den Einfluß von Druckeigenspannungen und "tens" für Zugeigenspannungen.

Werden die thermischen Eigenspannungen nicht berücksichtigt, so zieht dies eine fehlerhafte Bestimmung der Rißzähigkeit nach sich. Wenn thermische Druckeigenspannungen vorliegen, wird eine vermeintliche Rißzähigkeit bestimmt ($K_R + \Delta K_{\text{comp}}$), die höher ist als die gesuchte Materialeigenschaft K_R . Die Differenz nimmt proportional zu $\sqrt{c}$, also auch ungefähr proportional zu $\sqrt[3]{P}$ zu. Falls thermische Zugspannungen vorliegen wird eine vermeintliche Rißzähigkeit ($K_R - \Delta K_{\text{tens}}$) bestimmt, die niedriger ist als K_R und die auch mit zunehmender Rißlänge und Eindruckslast abnimmt. Eine andere funktionale Abhängigkeit der thermischen Eigenspannungen von der Rißlänge würde quantitativ andere Ergebnisse bringen, ohne jedoch die qualitativen Aussagen zu verändern.

3.6.2.4. Rißwachstum in der Oxidschicht

Die Untersuchung des Rißwachstums in der Oxidschicht gibt Auskunft über das Versagensverhalten im Falle einer zunächst unterkritischen Schädigung der Oxidschicht. Unter bruchmechanischen

Aspekten sind im Prinzip zwei unterschiedliche Methoden der Erzeugung von Anfangsrissen in der Oxidschicht und deren weiteres Wachstum möglich:

- I Kurze künstliche Oberflächenrisse werden meist mittels des Härteeindruckverfahren erzeugt. Sie wachsen unter dem Einfluß einer angelegten äußeren Spannung, wobei eine mit der Rißlänge abnehmende Härteeindruckseigenspannung ein stabiles Rißwachstum auch für Werkstoffe mit konstanter Rißzähigkeit möglich macht.
- II Wachstum von sogenannten 'natürlichen' Oberflächenrisen auf der Zugspannungsseite von Biegeproben. Diese Methode ist nur in Werkstoffen mit einem deutlichen R-Kurvenverhalten /65/ anwendbar.

In Schichten können bereits natürliche Risse vorhanden sein. Sie lassen sich allerdings nur dann bezüglich ihres Ausbreitungsverhaltens untersuchen und beobachten, wenn ihr Wachstum vor Probenbruch erfolgt. Für Schicht / Substratsysteme bietet sich demnach eine Möglichkeit, die Festigkeit der Schicht im Werkstoffverbund zu bestimmen und bei in-situ Beobachtung auch Rißwachstumsvorgänge zu untersuchen.

Bei kontrollierter Verlängerung der Härteeindrucksrisse unter äußerer Belastung kann die Rißzähigkeit allgemein für Massivmaterial bestimmt werden. Überlagerung der Spannungsintensitäten aus den Härteeindruckseigenspannungen und den von außen aufgeprägten Biegespannungen führt zu der Beziehung /50//66/:

$$K_{\text{tot}} = \psi^* \sigma \sqrt{c} + \chi \frac{P}{c^{3/2}} = K_R \quad (33)$$

Für $\sigma=0$ ist $c=c_0$. Der Parameter ψ^* hängt von der Proben- und Rißgeometrie ab.

Die Gleichung (33) ist allgemein gültig, jedoch nur ohne größeren Aufwand auswertbar, wenn sowohl K_R als χ unabhängig von der Rißlänge(c) sind /65/.

Im Falle von Oxidschichten auf einem Substratwerkstoff hat die Schichtdicke einen Einfluß sowohl auf die Geometriekonstante ψ^* als auch auf die zu berücksichtigende Spannung σ . Zusätzlich tragen natürlich auch die thermischen Eigenspannungen zur rißantreibenden Gesamtspannungsintensität an der Rißspitze bei, so daß Gleichung (33) durch einen weiteren Term ergänzt werden muß:

$$K_{\text{tot}} = \psi^* \sigma \sqrt{c} + \chi \frac{P}{c^{3/2}} + \psi^* \sigma_{\text{therm}} \sqrt{c} = K_R \quad (34)$$

Das Rißwachstum in den Oxidschichten wurde in 4-Punkt Biegeversuchen mit in-situ Beobachtungen untersucht. Geprüft wurde:

- das Wachstum natürlicher Risse in Oxidschichten auf rSi, pSiSiC, eSiSiC, HPSiC ohne Härteeindruck
- das Wachstum von Härteeindrucksrisen (5N-Knoop und Vickers) auf eSiSiC (3 Eindrücke, 1,5mm Abstand)
- Das Wachstum von 196N-Härteeindrucksrisen (Vickers) auf rSi, eSiSiC, HPSiC (2 Eindrücke, 4mm Abstand)

Bei den Härteeindrücken wurde die Eindrucksdiagonale parallel zur Probenachse ausgerichtet. Die Eindrücke wurden bezogen auf die Probenbreite zentriert gesetzt.

3.6.3. Haftungsverhalten der Oxidschichten

Die Haftung der Oxidschichten auf dem Substrat ist eine der wichtigsten und zugleich eine der am schwierigsten zu bestimmenden Eigenschaften.

Der Ritztest bietet als einzige Methode, die Möglichkeit reproduzierbar die Haftung einer innerlich zusammenhängenden, spröden Schicht zu charakterisieren /67/. Hierbei wird ein Eindringkörper, z.B. ein Diamant, mit einer vorgegebenen Kraft in die Schicht gedrückt und mit einer bestimmten Geschwindigkeit "pflügend" durch den Schichtwerkstoff bewegt. Das Ausmaß der Schädigung der Schicht ist abhängig von der Eindruckslast /68/. Typisch sind bei geringen Lasten Furchen, die etwa der Geometrie des Eindringkörpers entsprechen, während bei hohen Lasten massive Abplatzungen beiderseits der Spur des Eindringkörpers auftreten. Die Schallsignale von Bruchvorgängen in der Schicht, einschließlich derer, die durch ein Ablösen der Schicht hervorgerufen werden, lassen sich mit Schallemissionssonden registrieren. Das Prinzip des Ritzhärteprüfverfahrens ist in Abb. 23 skizziert.

Die Haftung wurde von Oxidschichten auf den beiden Si-Werkstoffen, eSiSiC, pSiSiC und HPSiC mittels eines handbedienten Ritzhärteprüfers (LSRH) untersucht. Damit sollte festgestellt werden, inwieweit das Haftungsverhalten schicht- bzw. substratbedingt ist. Ritzspuren mit einer Länge von 5mm wurden mit einem konischen Diamanten (Rockwell C, Diamantkegel mit 120° Spitzenwinkel) in die Schicht eingebracht. Der Eindringkörper wurde mit einer Geschwindigkeit von 10mm/min bewegt (im Gegensatz zu Abb. 23 jeweils bei konstanter Last). Mit dem Gerät konnte gleichzeitig auch die Schallemission der Bruchvorgänge erfaßt werden. Die Lasten wurden im Bereich von 0,1 bis zu 98N variiert. Die maximale Ritzbreite wurde mit einem verfahrbaren Mikroskop, mit einer Genauigkeit von 1µm gemessen, und zwar auf dieselbe Weise wie der Durchmesser der Härteeindrücke bestimmt wurde.

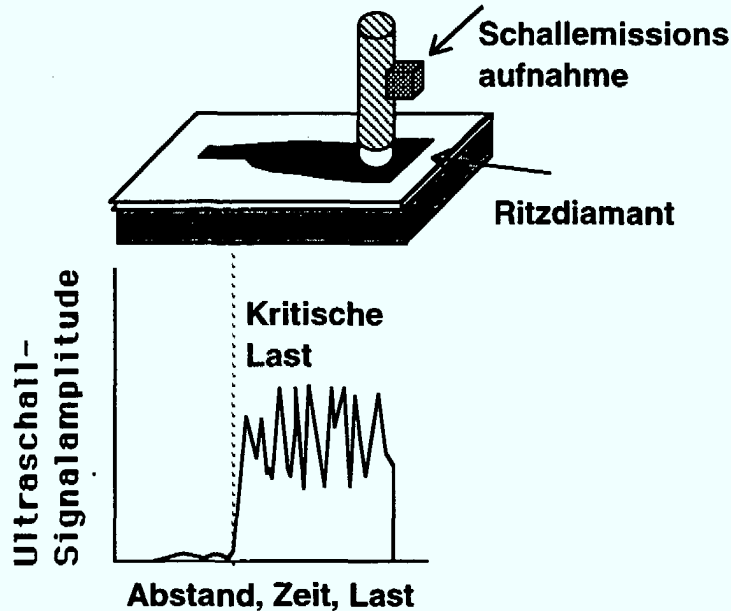


Abb. 23 Prinzip eines Ritzhärteprinzips. Ein Diamant wird mit definierter Last in die Schicht gedrückt und parallel zur Oberfläche bewegt. Bei Schichten stellt die kritische Last, bei der flächige Abplatzungen auftreten, ein Maß für die Haftung dar.

3.7. Festigkeitsmessungen

Die Festigkeit der Schicht kann bei bekanntem Elastizitätsmodul mit Hilfe von Biegeversuchen bestimmt werden, aber nur dann, wenn die Schicht vor dem Substrat versagt und die Haftung zwischen beiden gut ist. Die maximale Zugspannung in einer rechteckigen Biegeprobe während einer 4-Pkt.-Biegebelastung (Abb. 23) entspricht der konstanten Randfaserspannung zwischen den inneren Auflagern.

Für die Spannung in der äußersten Probenfaser gilt beim 4-Punkt-Biegeversuch nach DIN EN 843 /51/:

$$\sigma = \frac{3F(l_1 - l_2)}{2bh^2} \quad (35)$$

Dabei bedeuten:

- F: Belastung
- b: Probenbreite
- h: Probenhöhe.

Sowohl für beschichtete als auch für oxidierte Proben müssen zur genauen Beschreibung der Oberflächenspannung Substrat- und Schichteigenschaften zusammen berücksichtigt werden. Bei guter Haftung gilt, daß die elastische Verformung der Oxidschicht der des Grundmaterials an der Grenzfläche entspricht.

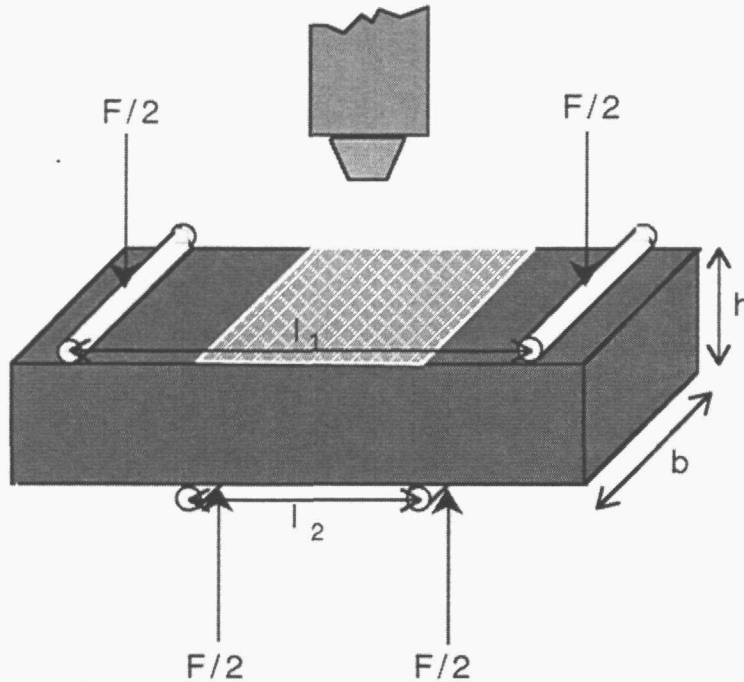


Abb. 24 Rechteckige Probe im 4-Punktbiegeversuch mit in-situ Beobachtung des Oberflächenbereiches.

Wenn die Schichtdicke (d) viel kleiner ist, als die Probenhöhe ($d \ll h$), kann die Grenzfaserspannung im Substrat direkt aus Gleichung (35) abgeleitet werden. Die Spannung in der Schicht kann unter Annahme eines stetigen Dehnungsverlaufs an der Grenzfläche ($\epsilon_{\text{Schicht}} = \epsilon_{\text{Substrat}}$) und des Hooke'schen Gesetzes wie folgt beschrieben werden:

$$\sigma_{\text{Schicht}} = \frac{E_{\text{Schicht}}}{E_{\text{Substrat}}} \sigma_{\text{Substrat}} \quad (36)$$

wobei:

- E_{Schicht} : Elastizitätsmodul der Schicht
- E_{Substrat} : Elastizitätsmodul des Substrats
- σ_{Schicht} : Spannung in der Schicht
- σ_{Substrat} : Grenzfaserspannung im Substrat

Die Spannung in der Schicht bei mechanischer Belastung ist demnach abhängig vom Verhältnis der Elastizitätsmoduli und wächst mit der Beanspruchung des Grundmaterials. Die Zusammenhänge zwischen Schicht und Substrat gemäß Gleichung (36) sind schematisch in Abb. 25 dargestellt.

Unter mechanischer Belastung wird eine Oxidschicht ihre passivierende Schutzfunktion verlieren, wenn für die maximale Spannung im Substrat gilt:

$$\sigma_{\text{Substrat}} \geq \frac{E_{\text{Substrat}}}{E_{\text{Schicht}}} \sigma_{f,\text{Schicht}} \quad (37)$$

Hieraus folgt, daß ein hoher Elastizitätsmodul des Substrats und ein niedriger Elastizitätsmodul der Schicht für den Erhalt der Schutzfunktion einer Oxidschicht günstig sind.

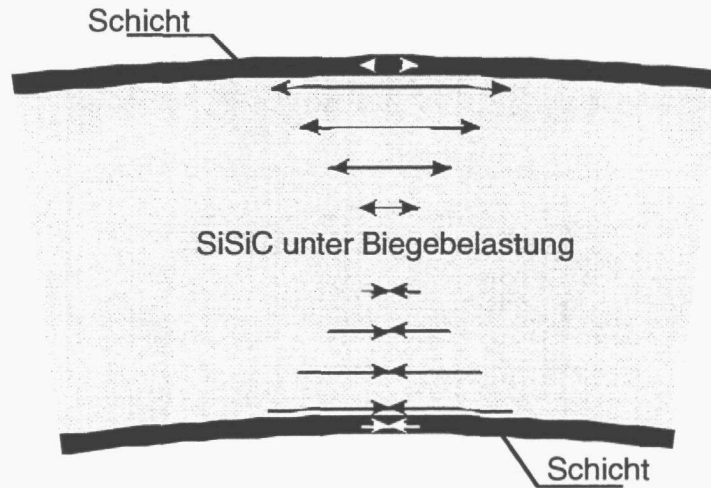


Abb. 25 Schematische Darstellung der Spannungen in SiSiC und der Oxidschicht beim Biegeversuch für $E_{\text{SiSiC}} > E_{\text{SiO}_2}$

Die Bruchspannung von oxidierten und nicht oxidierten Proben wurde mit verschiedenen mechanischen Prüfsystemen untersucht:

- Raumtemperatur-Versuche (Luft) mit einer elektromechanischen Universalprüfmaschine (Instron) ausgelegt bis 10kN, wobei die Bruchkraft mit einer Genauigkeit $<0,5\text{N}$ ermittelt wurde. Die Tests dienten als Vergleichsmessungen für die Bewertung der Hochtemperatur-Untersuchungen.
- Hochtemperaturprüfung mit elektromechanischer Universalprüfmaschine (Instron), zusätzlich mit einer Vakuumkammer ausgestattet. Auf dieser Maschine wurden sandgestrahlte sSiSiC -Proben bei 1300°C getestet. Ziel war, zu bestimmen inwieweit eine Temperaturerhöhung ohne Oxidation gegenüber Hochtemperatur in Kombination mit Oxidation das Festigkeitsverhalten beeinflusst.
- Piezomechanische Prüfapparatur für Raumtemperatur mit in-situ Beobachtung (Eigenbau) /69/. Die Last wurde von einem MTS Funktionsgenerator 418.19 vorgegeben und mit einem Rechner gesteuert /70/. Hierbei wurde das Verhalten der Oxidschicht während der Biegebelastung bei Raumtemperatur in-situ beobachtet (vergl. Abb. 24).
- Hochtemperatur Vielprobenmessung (Luft) mit Eigenbau-Prüfmaschine des Institutes für Maschinenwesen, TU - Clausthal. Mit dieser Anlage konnten 12 Proben gleichzeitig auf hohe Temperatur gebracht und nacheinander gebrochen werden /71/.

In der Hochtemperatur-Vielprobenanlage wurden eSiSiC (N1, N3, N6), gSiSiC (N1, N2, N4) und sSiSiC (N1, N6) im Vergleich zu nichtoxidierten Proben der gleichen Materialvarianten untersucht. Alle Proben wurden bis 1370°C aufgeheizt. Nachdem die erste Probe bei dieser Temperatur gebrochen worden war, wurde die Temperatur um 33°C gesenkt und die nächste gebrochen. Diese Sequenz aus Temperaturabsenkung und Biegebruchexperiment wurde bis 1007°C fortgesetzt. Die Vorgehensweise, die Tests bei abnehmender Temperatur durchzuführen stellte sicher, daß alle Proben vor Bruch dieselbe maximale Temperaturbehandlung erfahren hatten.

Mit diesen Versuchen wurden dreierlei Ziele verfolgt. Erstens ging es um die Bestimmung der

Temperatur mit der maximalen Festigkeit und der Temperatur, bei der die Festigkeit von SiSiC deutlich abfällt. Zweitens war von Interesse, welchen Einfluß die Oxidationsvorbehandlung auf die Hochtemperaturfestigkeit hat, um eine eventuell optimale Oxidationsbehandlung (aus Sicht der Festigkeit) zu ermitteln. Drittens sollte bestimmt werden, inwieweit die Festigkeitssteigerung von sandgestrahlten Proben, die von Raumtemperatur-Experimenten schon bekannt war, auch bei Hochtemperaturbelastungen erhalten bleibt.

Die Bruchflächen der Proben wurden nach den Hochtemperaturbiegeexperimenten im REM untersucht, wobei hauptsächlich auf ein eventuelles viskoses Fließen der Oxidschicht geachtet wurde.

4. Ergebnisse

4.1. Erscheinungsbild der Oxidationsproben

Nach den Oxidationsexperimenten waren alle Proben aller Werkstoffe (Si, SiC und SiSiC) mit einer Oxidschicht überzogen. In einigen Fällen wurde festgestellt, daß die Proben am Al_2O_3 -Probenträger festgebacken waren. Optisch gab es einen Unterschied zwischen Proben, die in unterschiedlicher Atmosphäre oxidiert worden waren. Ein Beispiel ist in Abb. 26 für Oxidschichten auf gSiSiC-Proben zu sehen, die bei unterschiedlichen Wasserdampfgehalten und 1300°C entstanden. Zum Vergleich ist auch eine nichtoxidierte Probe beigefügt (links). Die unterschiedlichen Oxidationsbedingungen lassen sich demnach durch einfache Betrachtung der Oberfläche auseinander halten. Mit zunehmendem Wasserdampfgehalt glänzen die Probenoberflächen immer stärker, ab ungefähr 30% sind sie spiegelnd.

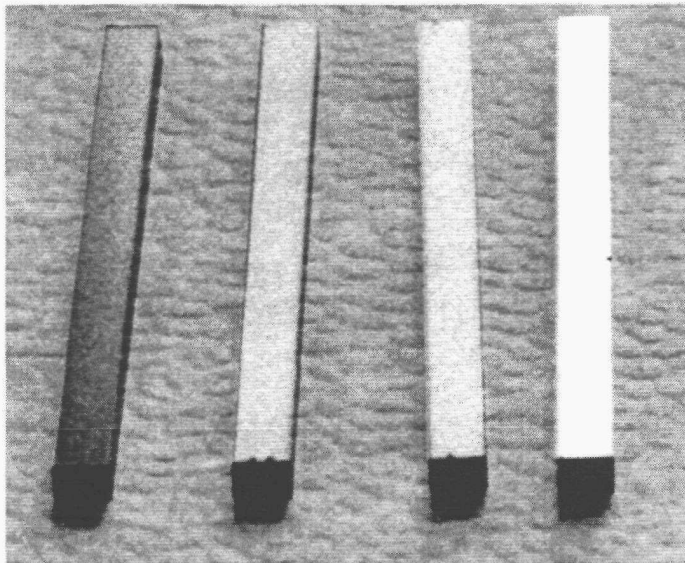


Abb. 26 gSiSiC Biegeproben ($3 \times 4 \times 50 \text{ mm}^3$) oxidiert in Luft mit unterschiedlichen Wasserdampfgehalten: Von links nach rechts: Nicht oxidiert, 4% H_2O , 14% H_2O , 28% H_2O

Alle Proben, die im Pythagoras-Ofenrohr bei 1300°C oder 1370°C oxidiert wurden, waren mit einer vollständig die Oberfläche bedeckenden Oxidschicht überzogen, wobei sich keine Formänderungen nachweisen ließen, außer der in Abschnitt 2.4.1 beschriebenen Volumenzunahme.

Im Gegensatz dazu zeigten die Proben, die Wasserdampf ausgesetzt waren, welcher über NaOH geleitet worden war (1300°C , 170h), eine deutlich Formänderung. Der Teil der Probe, der vom Na -haltigen Gas zuerst angeströmt wurde, hatte sich durch die Korrosion aufgelöst, wobei sich der Abtrag über mehrere mm der Probenlänge erstreckte. Die Restprobenstücke waren mit einer glasartigen Schicht überzogen, die die Proben miteinander und mit dem Probenträger verklebte (Abb. 27). Nicht nur die Proben, sondern auch das Al_2O_3 -Ofenrohr selbst war stark korrodiert. Risse von mehreren Zentimetern Länge wurden beobachtet. In der basischen Atmosphäre wurde der Oxidationsvorgang durch Salzbildung deutlich verändert.

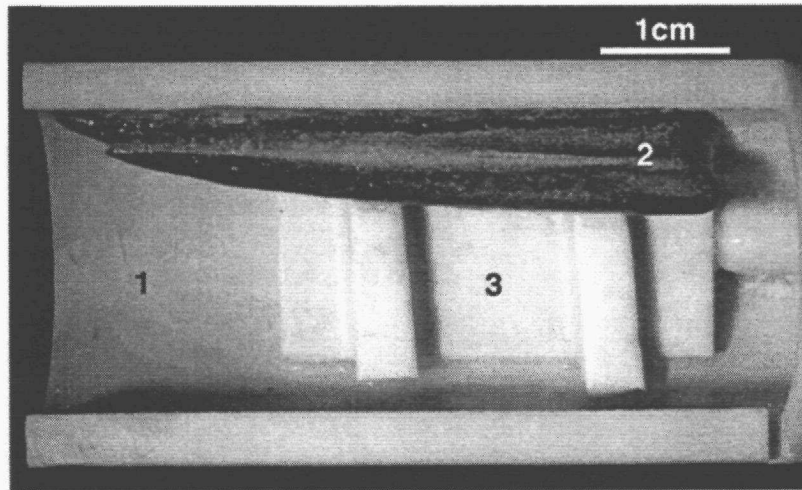


Abb. 27 Oxidationsexperiment in mit NaOH -beladener Wasserdampfatmosphäre (eSiSiC in einem Al_2O_3 -Ofenrohr 170h, 1300°C , Luft+75% H_2O) Gasstrom von links nach rechts.

- 1) Ofenrohr
- 2) SiSiC -Proben
- 3) Unterlage

4.2. Morphologie der Oxidschicht

Die verschiedenen Oxidschichten wurden hinsichtlich ihrer Morphologie charakterisiert. Hierbei wurde auf Oberflächenrisse, kristalline Merkmale an der Oberfläche, Blasenbildung, regelmäßige Oberflächenstruktur sowie Struktur an der Bruchfläche geachtet. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 zusammengefasst und werden im weiteren Verlauf einzeln erläutert. Aus Tab. 6 folgt, daß es sowohl Merkmale gibt, die werkstoffabhängig (Oberflächenregelmäßigkeit, Blasenbildung) als auch Merkmale, die abhängig von der gewählten Oxidationsbehandlung (Rissbildung, Doppelschichtbildung und Blasenbildung) waren.

Oberflächenbeobachtungen mittels REM erwiesen sich teilweise als sehr schwierig, da die Schichten, die in Luftatmosphären mit einem Wasserdampfgehalt ab 28% oxidiert waren, so glatt waren, daß die Oberfläche praktisch nicht abzubilden war.

Tab. 6 Oxidationsbedingungen und Morphologie der Oxidschichten auf den verschiedenen Werkstoffvarianten. Die Merkmale: Risse, kristallinen Merkmale an der Oberfläche (Krist.), Blasen, Doppelschichten und Regelmäßigkeit der Oberfläche werden im Text erläutert.

Versuch	Gas/V/o					T/ °C	t / h	Material	Risse	Krist.	Blasen	Doppel Schich	Regel- mäßigk.
	N ₂	H ₂	O ₂	Ar	H ₂ O								
H1	24	1			75	1370	170	eSiSiC	-	-	+	+	+
H2	24	1			75	1370	340	eSiSiC	-	-	+	+	+
H3	24	1			75	1370	670	eSiSiC	-	-	+	+	+
N1	77		19		4	1300	170	uSi	+	-	+	+	-
								rSi	+	-	-	+	+
								pSiSi	+	+	++	-	+
								eSiSiC	+	+	-	-	+
								gSiSiC	+	+	-	-	+
								sSiSiC	+	+	-	-	+
								HPSiC	+	+	-	-	+
N2	69		17		14	1300	170	eSiSiC	+	-	-	+	+
								gSiSiC	+	-	-	+	+
N3	66		16		18	1300	170	uSi	+	-	+	+	-
								rSi	+	-	-	+	+
								pSiSi	+	-	++	-	+
								eSiSiC	+	-	-	+	+
								HPSiC	+	-	-	-	+
N4	58		14		28	1300	170	uSi	-	-	+	+	-
								rSi	-	-	-	+	+
								pSiSi	-	-	++	+	+
								eSiSiC	-	-	+	+	+
								gSiSiC	-	-	+	+	+
N5	54	0,3		7	31	1300	170	uSi	-	-	+	+	-
								pSiSi	-	-	++	+	+
								eSiSiC	-	-	+	+	+
								HPSiC	-	-	+	+	+
N6	49			12	39	1300	170	eSiSiC	-	-	+	+	+
								sSiSiC	-	-	+	+	+

Proben, die in einer Atmosphäre mit einem Wasserdampfgehalt unterhalb 20% oxidiert worden waren, wiesen hingegen ein von Rissen gebildetes Wabenmuster in der Schicht auf (Abb. 28). Mit Hilfe lichtmikroskopischer Defokussierung konnte festgestellt werden, daß die im Rasterelektronenmikroskop rissfrei erscheinende Oxidschichten in größerer Tiefe ein Rißmuster besitzen.

In den Oxidschichten, die in Atmosphären mit 4% H₂O entstanden waren, waren vereinzelt Kristallite erkennbar, die einem spitzen Winkel von ungefähr 36° aufwiesen (Abb. 28).

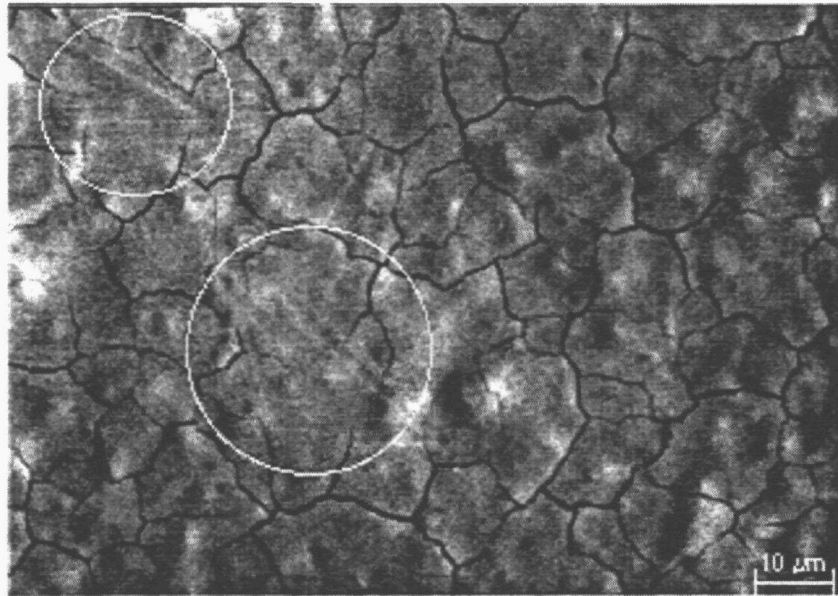


Abb. 28 Oberfläche von eSiSiC nach Oxidation in Luft mit 4% H_2O (REM-Aufnahme). Eingezeichnet sind öfter vorkommende dreieckige kristallitähnliche Strukturen mit Winkeln von ungefähr $33\text{--}36^\circ$

Proben, die teilweise mit SiSiC -Plättchen abgedeckt worden waren, zeigten nach der Oxidation in wasserdampfreicher Atmosphäre auf der Oberfläche zwei unterschiedliche Bereiche (Abb. 29): Im nicht abgedeckten Bereich lag eine glatte Schichtoberfläche vor, typisch für die Oxidation in wasserdampfreicher Atmosphäre. Im abgedeckten Bereich waren deutlich Rißmuster zu erkennen, ähnlich wie bei den Rissen in Oxidschichten, die in der relativ trockenen Atmosphäre mit nur 4% H_2O entstanden waren.

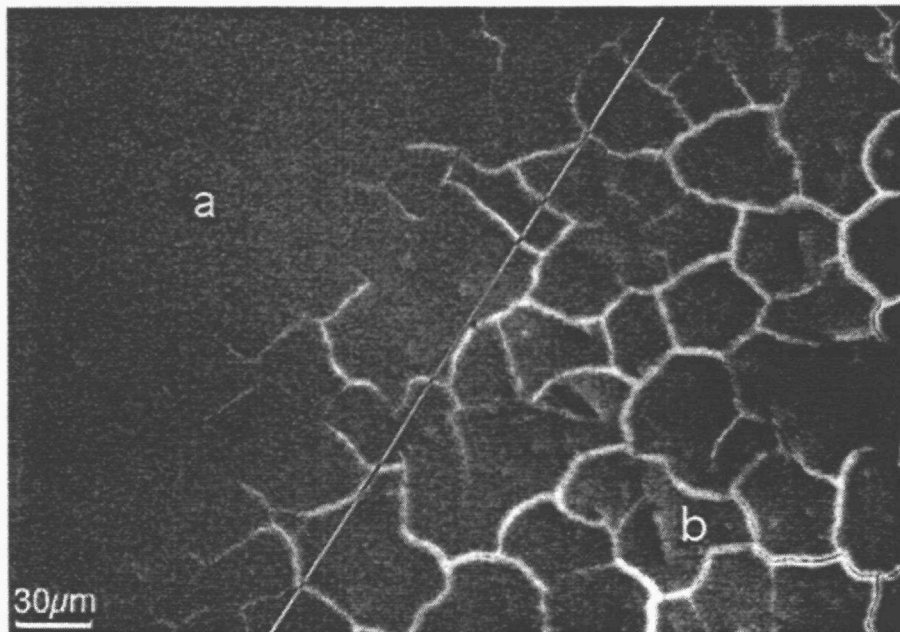


Abb. 29 REM-Aufnahme von eSiSiC , oxidiert 1300°C in Luft + 31% H_2O . (N4)

- a) Nicht abgedeckter Bereich, mit glatter Schicht, typisch für Oxidschichten, oxidiert mit einem Wasserdampfgehalt ab 30%
- b) Abgedeckter Bereich mit rissbehafteter Schicht, typisch für Schichten nach Oxidation in Atmosphären mit 4% H_2O

Im zuvor abgedeckten Bereich konnten wiederum kristalline Ausscheidungen festgestellt werden (Abb. 30). Die Größe des Winkels in den Kristalliten betrug wieder 36° . Die Längsausdehnung

dieser kristallinen Strukturelemente beträgt ungefähr $20\mu\text{m}$.

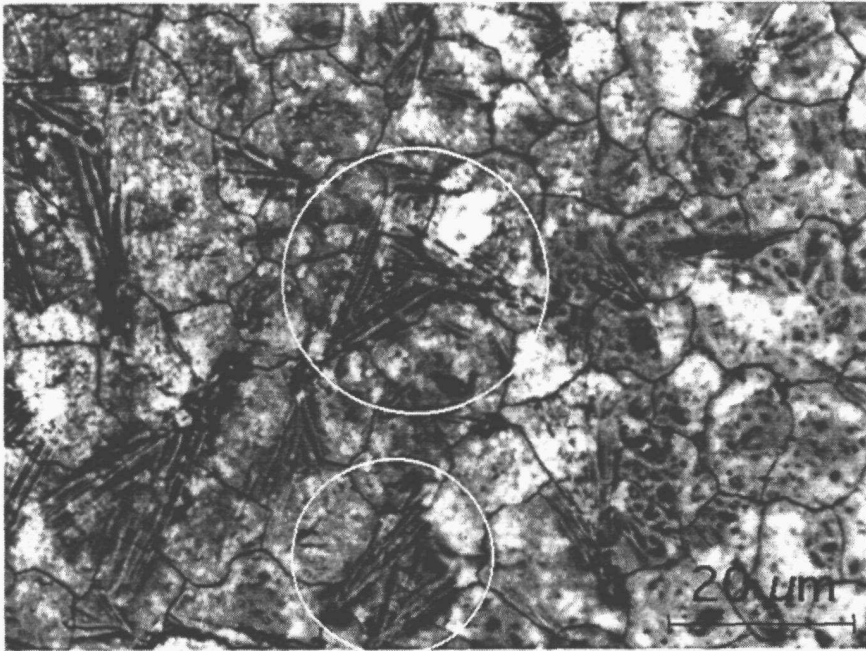


Abb. 30 Lichtmikroskopische Aufnahme einer abgedeckten Oxidschicht auf eSiSiC (170h, 31% H_2O), mit erkennbaren kristallinen Strukturanteilen, (Winkel $\approx 36^\circ$).

Die Oxidschichten auf uSi waren inhomogen und zeigten eine deutlich andere Oberflächenstruktur als alle anderen Schichten. Eine REM-Aufnahme einer solchen Schicht ist in Abb. 31 dargestellt. Das Bild zeigt unterscheidbare glatte und körnige Bereiche, in denen auch ein deutlicher Unterschied in der Elementverteilung gefunden wurde. Darauf wird in Abschnitt 4.4.2 in Zusammenhang mit den angegebenen Zahlen (1-5) noch ausführlicher eingegangen.

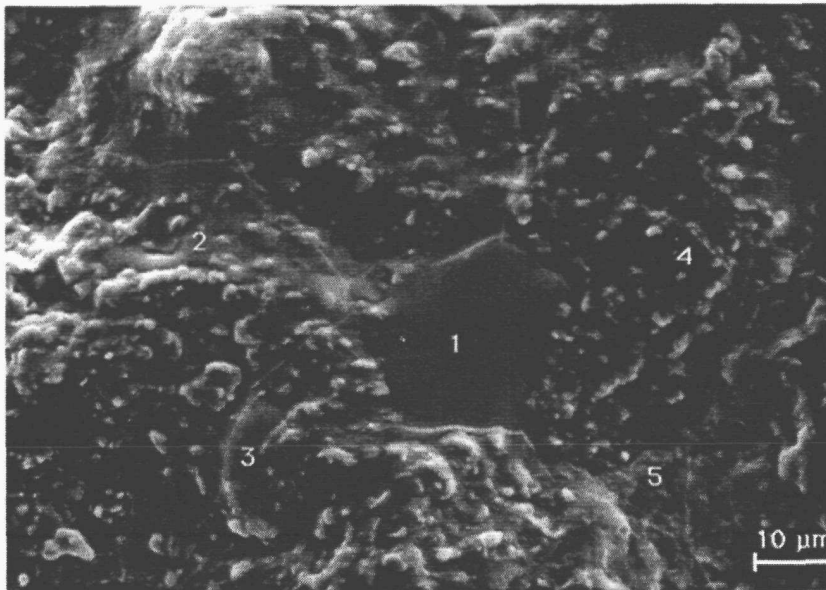


Abb. 31 Oxidschicht auf uSi mit stark inhomogener Struktur (oxidiert in Luft + 18% H_2O). Die Ziffern werden bei der EDX-Analyse verwendet.

Schichten, die im Pythagoras-Ofen in Luft mit einem Wasserdampfgehalt von wenigstens 28% oxidiert wurden, hatten alle rißfreie Oberflächen. Alle andere Oxidschichten waren bei Raumtemperatur rißbehaftet wobei aber Variationen in bezug auf die Rißmuster auftraten. Die Rißabstände

waren für Oxidschichten, die in einer 4% H₂O-Atmosphäre oxidiert wurden, am kleinsten.

Alle Oxidschichten, die in Korrosionsexperimenten in einem Al997-Ofenrohr entstanden, waren rißbehaftet, unabhängig vom Wasserdampfgehalt der Atmosphäre, beispielsweise auch wenn der Wasserdampfgehalt in der Oxidationsatmosphäre 75% betrug.

4.2.1. Bruchfläche

Ein Vergleich der Bruchflächen gebrochener Proben im Bereich der Schichten zeigte, daß zwei Varianten des Schichtaufbaus vorlagen. Einerseits Schichten mit deutlicher Doppelschichtstruktur und andererseits Schichten, die keine Doppelschichtstruktur zeigten.

Die Bruchfläche der Einfachschichten war stark strukturiert. Die Doppelschichten zeigten ein ähnliches Verhalten in der Teilschicht an der Substratseite, und eine glatte Bruchfläche zur freien Oberfläche hin. Mit TEM wurde nachgewiesen, daß der strukturierte Bereich kristallin, der glattere Teil amorph war (s. unten). Das beschriebene Aussehen der Bruchflächen wird für verschiedene typische Schichten in Abb. 32 mit Hilfe von REM-Aufnahmen illustriert.

Bei den meisten Schichten und Grundwerkstoffen konnten Doppelschichten nachgewiesen werden, insbesondere bei allen Schichten, die nach Oxidation in einer Atmosphäre mit einem Wasserdampfgehalt ab 14% oxidiert waren. Bei kleinem Wasserdampfgehalt in der Oxidationsatmosphäre (bis 4% H₂O) konnten auf SiSiC und SiC nur Einfachschichten beobachtet werden. Auf uSi und rSi, dagegen konnte auch in dieser Atmosphäre eine zweilagige Struktur gezeigt werden. Dieses läßt darauf schließen, daß die zweilagige Struktur vielleicht auch in den Schichten vorhanden war, wo sie nicht beobachtet werden konnte.

Die fraktografischen Aufnahmen zeigten meist Diskontinuitäten beim Übergang von Grundwerkstoff zur Schicht, was letztlich die Festlegung der Schichtdicke erleichterte.

4.3. Oxidschichtdicke

In Tab. 7. wird die Schichtdicke nach Oxidation auf den unterschiedlichen Grundwerkstoffen angegeben. Die Schichtdicke nahm sowohl mit zunehmender Zeit (H1-H3) als auch mit zunehmendem Wasserdampfgehalt in der Oxidationsatmosphäre (N1-N6) zu. Bei zunehmender Zeit schien der kristalline Schichtanteil gleich zu bleiben, bei zunehmendem Wasserdampfgehalt nahmen sowohl der kristalline als auch der amorphe Anteil in der Schicht zu.

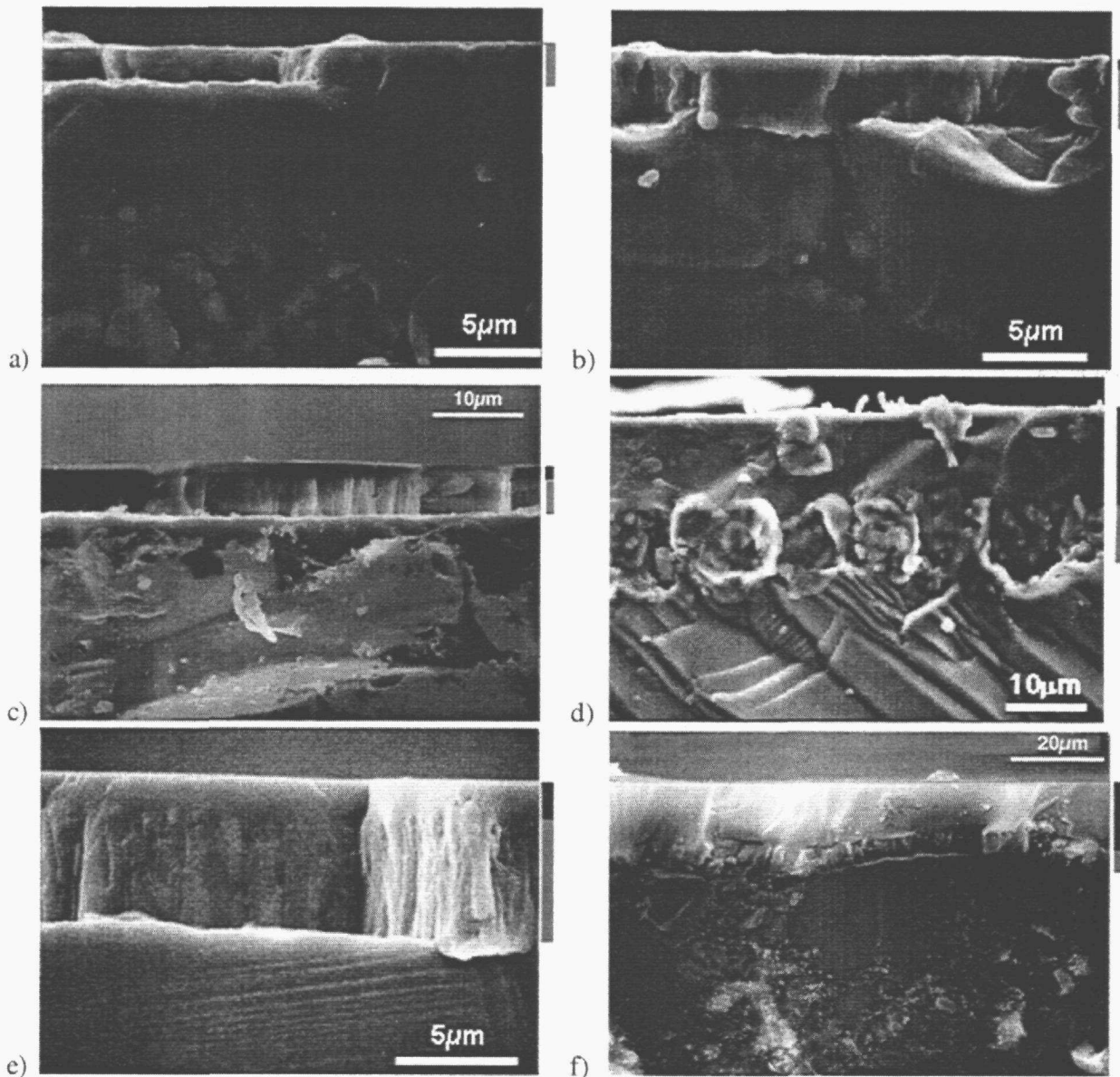


Abb. 32 REM-Aufnahmen der Schichtmorphologie in der Bruchfläche:

- a) Strukturierte Bruchfläche auf HPSiC ohne erkennbaren Doppelschicht (N1)
- b) Bruchfläche auf rSi (N1) mit schwer erkennbaren Doppelschicht
- c) Doppelschicht auf gSiSiC (N4)
- d) Doppelschicht auf uSi (N4)
- e) Doppelschicht auf rSi (N5)
- f) Doppelschicht auf eSiSiC (H3)

Zusätzlich sind für lineares und für parabolisches Schichtwachstum nach einem Jahr Oxidation die jeweils extrapolierten Schichtdicken aufgelistet. Es gab zwar keine Hinweise dafür, daß die Schichten linear mit der Zeit wachsen, aber die lineare Abschätzung führt zu konservativen Werten im Vergleich zur parabolischen Extrapolation. Die Extrapolation zeigte, daß unter den gegebenen Bedingungen nach einem Jahr Schichtdicken von maximal 1mm (linear) oder 150µm(parabolisch) (uSi) erwartet werden. Wenn das uSi - Material, wegen der Verunreinigungen und der unregelmäßigen Schichtstruktur, außer betracht gelassen wird, so betrug die maximale extrapolierte Schichtdicke nach einem Jahr für eSiSiC und pSiSiC (N5) jeweils 500µm (linear) oder 70µm (parabolisch). Der Wandstärkenverlust (bei einseitiger Oxidation) nach einem Jahr lag bei realisti-

scherer parabolischer Extrapolation demnach in der Größenordnung von 30µm. Dies ist deutlich geringer als die oft angewandte Wachstumsrate von 1000µm/a als kritische Obergrenze. Der Grenzwert von 1000µm/a wird z.B. in der Dechema Korrosions-Werkstofftabelle als "mäßig beständig" bezeichnet, 100µm/a als "beständig" /23/. Beide Werte konnten auch hier herangezogen werden, weil die Korrosion gleichmäßig verlief (keine Lochkorrosion) im Gegensatz zur Korrosion von SiSiC in sauerstoffarmem Chlorgas, wo das Si bevorzugt reagiert und sich als SiCl₂ oder SiCl₄ verflüchtigt /4/.

Tab. 7 Oxidationsbedingungen und Schichtdicken der verschiedenen Werkstoffvarianten. Die Schichtdickenangaben sind aufgeteilt in einen kristallinen (kristall.) und einen amorphen (amorph) Anteil. Extrapolationen bis auf 1 Jahr, sowohl linear als auch parabolisch, dienen zur Einordnung des Oxidationseffektes in technische Korrosionsvorgänge.

Versuch	Gas/V/o					T/ °C	t / h	Material	Schichtdicke / µm			Schichtdicke/Ja	
	N ₂	H ₂	O ₂	Ar	H ₂ O				kristall.	amorph*	gesamt	Linear	Parab.
H1	24	1			75	1370	170	eSiSiC	3	4	7	361	50
H2	24	1			75	1370	340	eSiSiC	3	7	10	260	51
H3	24	1			75	1370	670	eSiSiC	3	17	20	261	72
N1	77		19		4	1300	170	uSi	1,5	3	4,5	232	32
								rSi	3	1	4	206	29
								pSiSi	2	n.b.	2	104	14
								eSiSiC	3	n.b.	3	156	22
								gSiSiC	5	n.b.	5	260	36
								sSiSiC	2,8	n.b.	2,8	144	20
								HPSiC	1,9	n.b.	1,9	99	14
N2	69		17		14	1300	170	gSiSiC	3,6	1,6	5,2	268	37
N3	66		16		18	1300	170	uSi	2	2,1	4,5	232	32
								rSi	2,5	0,5	3	156	22
								pSiSi	1,9	n.b.	1,9	99	14
								eSiSiC	1,2	0,5	1,7	88	12
								HPSiC	1,7	n.b.	1,7	88	12
N4	58		14		28	1300	170	uSi	4,5	2,5	7	361	50
								rSi	7	1,5	8,5	438	61
								pSiSi	4,5	1,5	6	309	43
								eSiSiC	4,5	2	6,5	335	47
								gSiSiC	4,7	2,1	6,8	350	49
N5	54	0,3		7	31	1300	170	uSi	9	10,5	19,5	980	136
								pSiSi	8	2	10	515	72
								eSiSiC	5	5,5	10,5	525	72
								HPSiC	4	5	9	464	65
N6	49			12	39	1300	170	eSiSiC	1,6	3,2	4,8	250	35
								sSiSiC	7	2,5	9,5	490	68

* n.b. nicht beobachtet

4.3.1. Blasenbildung

In den Oxidschichten trat fast immer Blasenbildung auf, deren Existenz meist mit bloßem Auge bei Betrachtung der Probenoberfläche zu erkennen war. Zwei Arten von Blasen waren zu unterscheiden:

- I) Blasen im amorphen Schichtteil der Doppelschichten. Sie hatten einen Durchmesser mit gleicher Größe wie die amorphe Schichtdicke (Abb. 33a, c).
- II) Blasen an der Grenzfläche Substrat/SiSiC. Diese Blasen traten nur in den pSiSiC-Oxidschichten auf, und zwar unabhängig von der Oxidationsatmosphäre. Sie hatten eine Größe bis zu $5\mu\text{m}$ und traten in großer Zahl auf. Sie sorgten auch dafür, daß die oxidierte Oberfläche von pSiSiC, im Vergleich zu den anderen oxidierten Oberflächen, weniger glänzte (Abb. 33b, d).

Alle Einzelschichten (N1) mit Ausnahme der Oxidschichten auf pSiSiC waren blasenfrei.

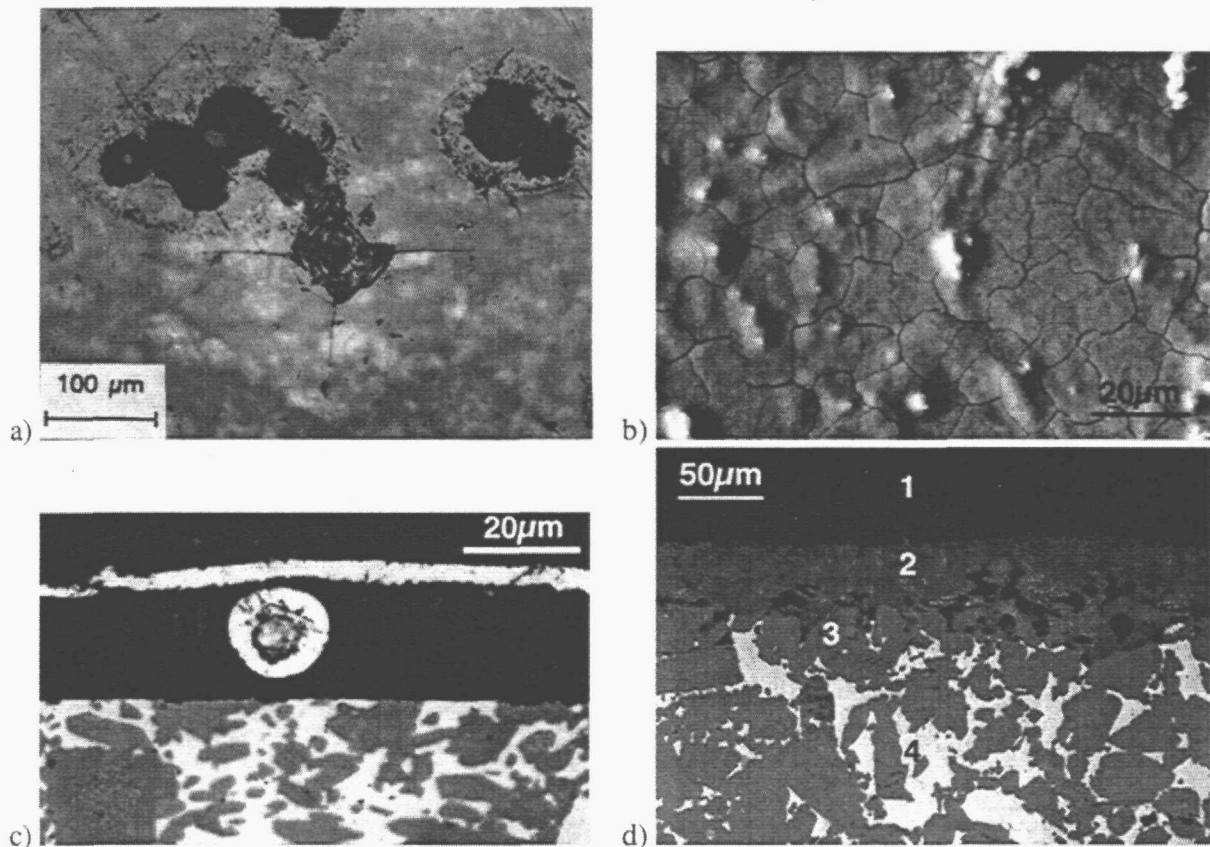


Abb. 33 Unterschiedliche Formen von Blasenbildung in den untersuchten Oxidschichten.

- a) Aufsicht auf einen Härteindruck mit kurz abpolierten Blasen in Oxidschicht auf eSiSiC (H3) Lichtmikroskopisch
- b) Oxidschicht mit Rissen und Bläschen auf pSiSiC (N1), Obenansicht REM
- c) Oxidschicht auf eSiSiC mit Blase, gefüllt mit Kupfer nach galvanischer Beschichtung (H3, Querschliff, Lichtmikroskopisch)
- d) Oxidschicht auf pSiSiC (N5, Schrägchliff, Lichtmikroskopisch)
 - 1: freie Oberfläche
 - 2: Oxidschicht
 - 3: SiC-Phase
 - 4: Si-Phase

Fast überall, wo sich Blasen in der Schicht befanden, war die Schichtoberfläche zugleich auch aufgewölbt. Das ist in Abb. 33a anhand einer von der Schichtseite her kurz abpolierten Schicht zu sehen. Hierbei wurde der Härteindruck vor dem Polieren gesetzt und es wurden nur Bereiche direkt an der

Blase weggpoliert. Die Aufwölbung kann von einem Druckaufbau in der Blase herrühren.

Die Blasen sind Schwachstellen in der Schutzwirkung der Oxidschichten, wie auch aus Abb. 33c geschlossen werden muß. Diese Probe war für die optischen Untersuchungen mit Gold bedampft und mit Kupfer elektrolytisch beschichtet worden, um einen besseren Kontrast zwischen Oxidschicht und Einbettmasse zu erhalten. Bei der Kontrastierung schlug sich an der Innenseite der Blase Kupfer nieder. Dieser Befund muß als Hinweis dafür gewertet werden, daß die Blase zur Oberfläche hin eine Öffnung hatte. Die Schutzwirkung der Oxidschicht ist demnach im Bereich der Blase deutlich verringert.

4.4. Strukturelle und chemische Analyse der Oxidschichten

4.4.1. Phasenzusammensetzung der Schichten

Die Werkstoffe wurden vor und nach der Oxidation mittels Röntgenbeugungsanalyse charakterisiert. Dabei stellte sich heraus, daß in allen Oxidschichten die kristalline Cristobalitphase vorhanden war. Die Oxidschicht absorbierte die Röntgenstrahlung nur sehr wenig. Alle Peaks des Grundwerkstoffes konnten auch bei einer Oxidschicht von 20 µm Dicke noch ohne wesentlichen Intensitätsverlust gemessen werden, wodurch gewährleistet war, daß Phasen aus der gesamten Schicht erfaßt wurden. Nachteilig war jedoch, daß die Intensitäten des Grundwerkstoffes die Analyse der Reflexe aus der Oxidschicht störten. In den Beugungskurven aller Oxidschichten traten neben den Cristobalitpeaks, noch ein oder zwei weitere Peaks auf (Abb. 34), die mit Reflexen von Tridymit übereinstimmen. Es ist auszuschließen, daß es sich um eine gleichmäßig orientierte Tridymit-Phase handelte, da sonst auch andere Peaks für diese SiO₂-Modifikation aufgetreten wären. Es wäre möglich, daß eine andere metastabile SiO₂-Struktur vorlag, oder eine sehr starke Orientierung der kristallinen Tridymitphase(n).

Bei Oxidschichten, die in Atmosphären mit einem größeren Wasserdampfgehalt gewachsen waren, wurde eine Anhebung des Untergrundpegels beobachtet, was auf einen deutlichen Glasanteil hinwies. Cristobalit (und Tridymit) Peaks waren aber auch hier vorhanden.

Interessanterweise dürfte laut dem Phasendiagramm von SiO₂ keine dieser Phasen bei Raumtemperatur stabil sein (Abb. 8). Die theoretisch stabile Quarzphase wurde aber nie gefunden. Zusammenfassend muß hervorgehoben werden, daß keine stabilen SiO₂-Phasen in den Oxidschichten auftraten, sondern vielmehr die metastabilen Phasen: amorphes SiO₂, Tiefcristobalit und (vermutlich) Tridymit.

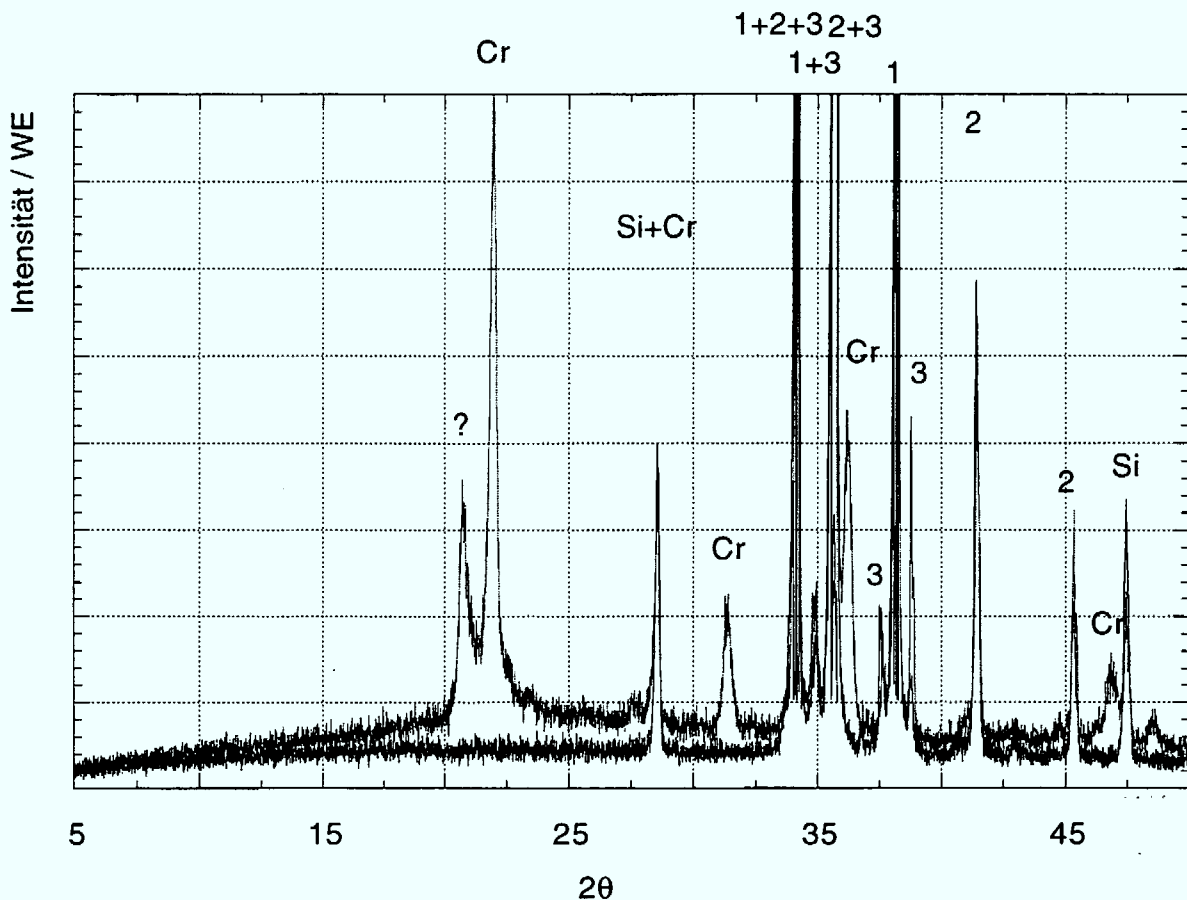


Abb. 34 Beugungsdiagramm von SiO_2 -Schichten auf gSiSiC (oben) im Vergleich zu nicht-oxidiertem gSiSiC (unten) (Aufnahme mit $\text{Cu K}\alpha$)

- ?: Nichtidentifizierter Peak, vielleicht Tridymit
 Cr: Cristobalit
 Si: Silizium
 1: Moisanit 4H (α -Siliziumcarbid)
 2: Moisanit 6H (α -Siliziumcarbid)
 3: β -Siliziumcarbid

4.4.2. Chemische Zusammensetzung der Oxidschichten

Die chemische Zusammensetzung der Oxidschichten wurde an der Oberfläche mittels EDX analysiert. Die Schichten wurden auf Si als Hauptelement und Al, K, Na und Mg als Nebenelemente untersucht (Tab. 8). Die wichtigsten Oxidationsdaten (Gaszusammensetzung, Oxidationszeit und -temperatur), die jeweiligen Substratwerkstoffe, sowie die Analyseergebnisse sind angegeben. Die in der Tabelle angegebenen Atomprozent ($\text{at}\%$) beziehen sich auf die Gesamtheit der nachgewiesenen Kationen mit Ordnungszahlen $Z \geq 11$. Zusätzlich gefundene Elemente sind in der letzten Spalte vermerkt. Mit EDX lassen sich allerdings einige für die Schichtzusammensetzung interessierenden Elemente wie B, C und O nicht bestimmen.

Als Hauptbestandteil in der Schicht neben Si, stellten sich K und Al heraus, die naturgemäß alle als Oxid vorliegen.

Innerhalb eines Versuches zeigte die Analyse der Oxidschichten für die unterschiedlichen Werkstoffe

grundsätzlich die gleiche Zusammensetzung. Zwei Ausnahmen sind jedoch hervorzuheben. Die in der Oxidationsatmosphäre mit 4% H_2O (N1) entstandenen Schichten wiesen den kleinsten Gehalt an Verunreinigungen auf ($< 4\text{at}/\text{o}$). Davon abweichend hatte die sandgestrahlte SiSiC Qualität (s SiSiC) jedoch Verunreinigungen (19at/o), die dem Sandstrahlprozeß zugeschrieben werden müssen.

Die zweite Ausnahme hinsichtlich der Schichtzusammensetzung, fand sich bei der verunreinigten Siliziumqualität uSi. In der Oxidschicht wurden nicht nur relativ hohe Anteile K- und Al- gefunden, sondern auch weitere Elemente (Ca, Ti, Fe und Mn). Diese Verunreinigungen waren werkstoffbedingt, sie wurden aus dem Substrat in die Schicht eingebaut. Die Verteilung der Elemente wurde am Beispiel der Schicht (N3 in Abb. 31) näher untersucht. Die Zusammensetzung an den Position 1-5 ist in Tab. 9 dargestellt. Keine der Elemente (Al, K, Ca, Na, Mn und Fe) zeigte eine homogene Verteilung über die Oberfläche. An Stellen der Oxidschicht, die sich durch eine sehr rauhe Oberfläche darstellen, wurde eine hohe Anreicherung von Al (z.B. Stelle 4: 88%) gemessen, die auf lokale Bildung von Al_2O_3 (oder Mullit) statt SiO_2 hinweist.

Eine weitere Auffälligkeit war der hohe Mangan-Gehalt an der Oberfläche, obwohl bei der Analyse des Grundmaterials dieses Element nicht beobachtet wurde. Das war ein weiterer Hinweis für die inhomogene Zusammensetzung dieses Werkstoffs. Aus den im allgemeinen hohen Konzentrationen von Al, Fe und Mn in der Schicht folgt, daß diese Verunreinigungen bevorzugt in der Oxidschicht eingebaut wurden.

Die Analyse der Schicht nach Einsatz von SiSiC in der Glaskeramikindustrie (Kode: Ind, 12%Al, 5%K, 3%Na, 1%Ca, 1%V) zeigte, daß die Schichten, die während praktischer Anwendung entstehen, ähnlich sind, wie die Schichten, die in dieser Arbeit erzeugt wurden. Auch diese Schicht war dicht und Rißfrei.

Hier muß bemerkt werden, daß die abgedeckten Schichtbereiche (s. Abb. 29) mit rissiger Schicht, einem Verunreinigungsgehalt $< 1\%$ aufwiesen. Die Abdeckung hat also nicht die Oxidation verhindert, aber hat verhindert, daß Al und K in die Schicht eingebaut wurden.

Interessanterweise war die Zusammensetzung der Oxidschichten auch an den Flächen, die während des Korrosionsexperimentes mit dem Al_2O_3 -Probenträger in Kontakt standen, nicht anders als die Zusammensetzung der freien Schichtoberfläche. Deshalb kann ausgeschlossen werden, daß Kontaktkorrosion die Quelle der Verunreinigungen in den Oxidschichten auf den Si, SiC und SiSiC -Werkstoffen war.

Tab. 8 Elementanalyse der in verschiedenen Oxidationsatmosphären entstandenen Oxidschichten auf Si-, SiC und SiSiC

Ver- such	Gas/V/o					T/ °C	t / h	Mate- rial	Element/at%							
	N ₂	H ₂	O ₂	Ar	H ₂ O				Si	Al	K	Ca	Na	Mg	Sonst	
H1	24	1			75	1370	170	eSiSiC	76	12	10	0	1	0		
H2	24	1			75	1370	340	eSiSiC	74	13	11	0	2	1		
H3	24	1			75	1370	670	eSiSiC	79	11	7	0	1	1		
N1	77		19		4	1300	170	uSi	96	2	2	0	0	0		
								rSi	99	0	0	0	0	0		
								pSiSiC	98	1	1	0	0	0		
								eSiSiC	98	1	0	0	0	0		
								gSiSiC	98	1	1	0	0	0		
								sSiSiC	81	8	9	0	1	0		
								HPSiC	97	1	1	0	0	0		
N2	69		17		14	1300	170	eSiSiC	98	1	0	0	1	0		
								gSiSiC	95	3	3	0	0	0		
N3	66		16		18	1300	170	uSi	81	8	7	1	1	0	Ti, Fe, Mn	
								rSi	95	2	2	0	0	0		
								pSiSiC	97	1	1	1	0	0		
								eSiSiC	92	3	4	1	1	0		
								HPSiC	96	2	2	0	1	0		
N4	58		14		28	1300	170	uSi	86	5	7	0	1	0		
								rSi	79	10	9	0	1	0		
								pSiSiC	81	8	9	0	1	0		
								eSiSiC	84	7	7	0	1	0		
								gSiSiC	83	8	9	0	1	0		
N5	54	0,3		7	31	1300	170	uSi	77	11	9	1	1	0		
								pSiSiC	80	9	9	0	0	0		
								eSiSiC	80	9	9	0	1	0		
								HPSiC	81	9	9	0	1	0		
N6	49			12	39	1300	170	eSiSiC	75	13	11	0	1	0		
								sSiSiC	78	9	12	0	1	0		
A1	20		5		75	1300	170	eSiSiC	89	7	0	0	4	0		
Ind	?	?	?	?	?	?	?	SiSiC	77	12	5	1	3	0	1% V	
Na	20		5		75	1300	170	eSiSiC	84	4	0	0	10	0	1% Fe	

Tab. 9 Zusammensetzung der Oxidschicht auf uSi nach Oxidation in Luft + 18% H₂O in at%. Die Numerierung entspricht den Positionen in Abb. 31 (Nur Elemente mit Z>12 wurden erfaßt).

Posi- tion	Si	Al	K	Ca	Na	Mn	Fe
1	68	18	6	4	1	3	0
2	54	35	4	2	1	2	1
3	65	21	6	4	2	3	1
4	9	88	1	0	1	1	0
5	39	56	2	1	1	1	1

Der Si-Gehalt der Oxidschichten, die in Pythagoras-Ofenrohren oxidiert worden waren (Tab. 8) ist in Abhängigkeit vom Wasserdampfgehalt der Oxidationsatmosphäre in Abb. 35 graphisch dargestellt. Trotz starker Streuungen geht aus der Darstellung eine Abnahme des Si-Gehaltes, also auch eine Zunahme der Verunreinigungsanteile mit zunehmendem Wasserdampfgehalt hervor.

Wasserdampf fördert also den Einbau von Fremdelementen in die Oxidschichten.

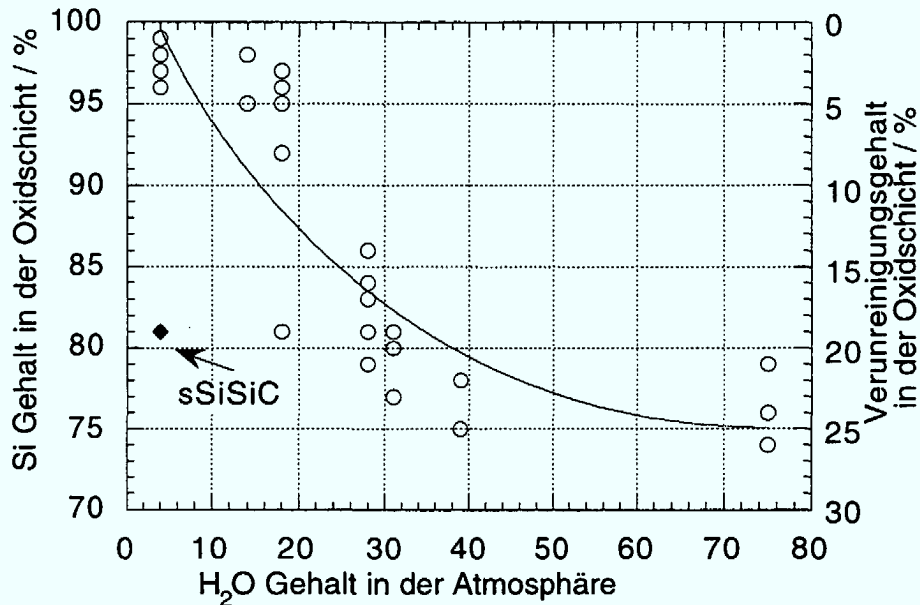


Abb. 35 Si-Gehalt in der Oxidschicht in Abhängigkeit vom Wassergehalt in der Oxidationsatmosphäre. Alle Versuche aus Tab. 8 sind dargestellt

4.4.3. TEM-Untersuchungen an SiO_2 -Doppelschichten

Eine TEM-Aufnahme eines Querschliffes der SiO_2 -Oxidschicht auf eSiSiC , oxidiert in einer Atmosphäre mit 31% H_2O (N5), ist in Abb. 36a dargestellt. Die SiO_2 -Doppelschicht auf dem SiSiC ist gut erkennbar. Die obere, amorphe Schicht wurde teilweise angeätzt, wodurch die Grenze zur freien Oberfläche nicht gleichmäßig verlief. In Richtung Substrat nahm die gedünnte Schichtdicke zu, wodurch sie nicht mehr gut durchstrahlbar war und fast schwarz erscheint. Der amorphe Teilschicht schließt sich nach innen die hellere kristalline Teilschicht an.

In der amorphen Schicht befanden sich einige dunklere Flecken (1). Sowohl die dunklen, als auch die hellen Bereiche der amorphen Schicht (Meßstellen (1) und (2)) besitzen amorphe Struktur. Mit EDX konnten keine Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung beider Meßstellen registriert werden.

In der kristallinen Schicht waren kleine Poren mit Durchmessern bis 200nm zu sehen (3), die wahrscheinlich nicht durch Ätzen verursacht wurden. Zudem wurden Risse (4) beobachtet. Sie wuchsen nicht in das Substrat hinein, hatten aber eine geringe Ausbreitung (ungefähr 0,1 μm) in den amorphen Schichtbereich hinein.

Diese Rißbildung im kristallinen Bereich steht mit der Ausbildung von Zugeigenspannungen durch den größeren Wärmeausdehnungskoeffizienten von Cristobalit, im Vergleich zu SiSiC und amorphem SiO_2 , im Einklang.

In Abb. 36b ist eine Vergrößerung des kristallinen Schichtbereichs mit zwei Rissen gezeigt. Die Risse erstreckten sich nicht immer durchgehend von Substrat bis zur amorphen Oberfläche (tatsächlich gab es Risse, die nahe dem Substrat, die nahe dem amorphen Schichtteil aber auch solche

die in der Mitte des kristallinen Schichtteils lagen). Die Kristallite der Cristobalitschicht waren meistens senkrecht zur Probenoberfläche orientiert. In Abb. 36b sind auch einige kleinere Grenzflächenstrukturen zu beobachten, die auf Zwillingsbildung zurückgeführt werden können. Zwillingsbildung tritt entweder bei schnellem Kristallwachstum oder unter der Wirkung von mechanischen Spannungen auf, was beides im Falle der Oxidschichten auf Si, SiC und SiSiC möglich wäre.

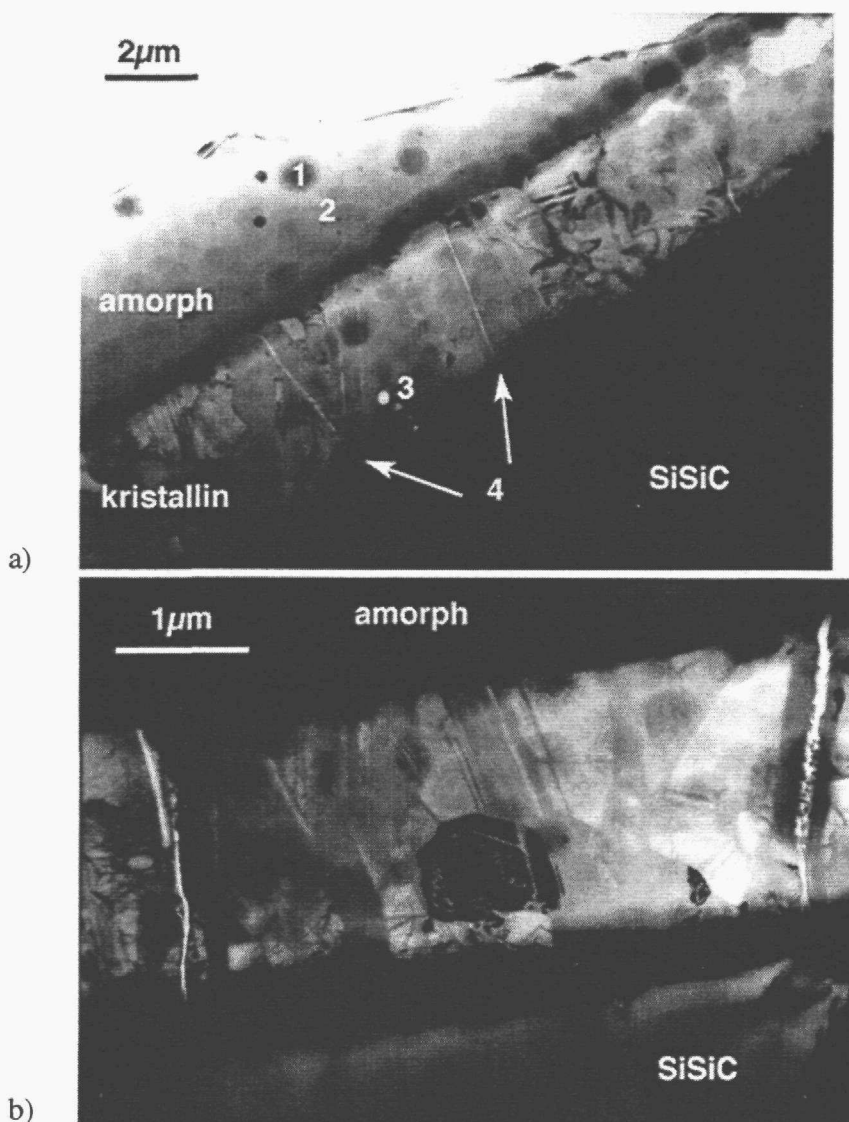


Abb. 36 TEM-Aufnahme eines Querschliffes durch die Doppelschicht. Material eSiSiC, oxidiert in einer Atmosphäre mit 31% H_2O (N5) a) Übersichtsaufnahme der Oxidschicht. b) Detailaufnahme des kristallinen Schichtbereiches.

Der Riß, links im Bild verlief innerhalb eines Kornes (transkristallin), im Gegensatz zum Riß rechts im Bild, der interkristallinen Bruchmodus aufwies. Vermutlich war der linke Riß erst nach Kornbildung entstanden.

Nicht alle Körner erstreckten sich senkrecht zur Probenoberfläche. Davon abweichende Körner zeichneten sich durch starke innere Zwillingsbildung aus.

Der Effekt der Zwillingsbildung wurde näher untersucht. Von einer Stelle innerhalb der kristallinen

Schicht sind Hell- und eine Dunkelfeldaufnahme in Abb. 37 dargestellt. Neben der Ausrichtung senkrecht zur Probenoberfläche (rechts) war wiederum starke Zwillingsbildung in einigen Körnern mit abweichender Orientierung erkennbar.

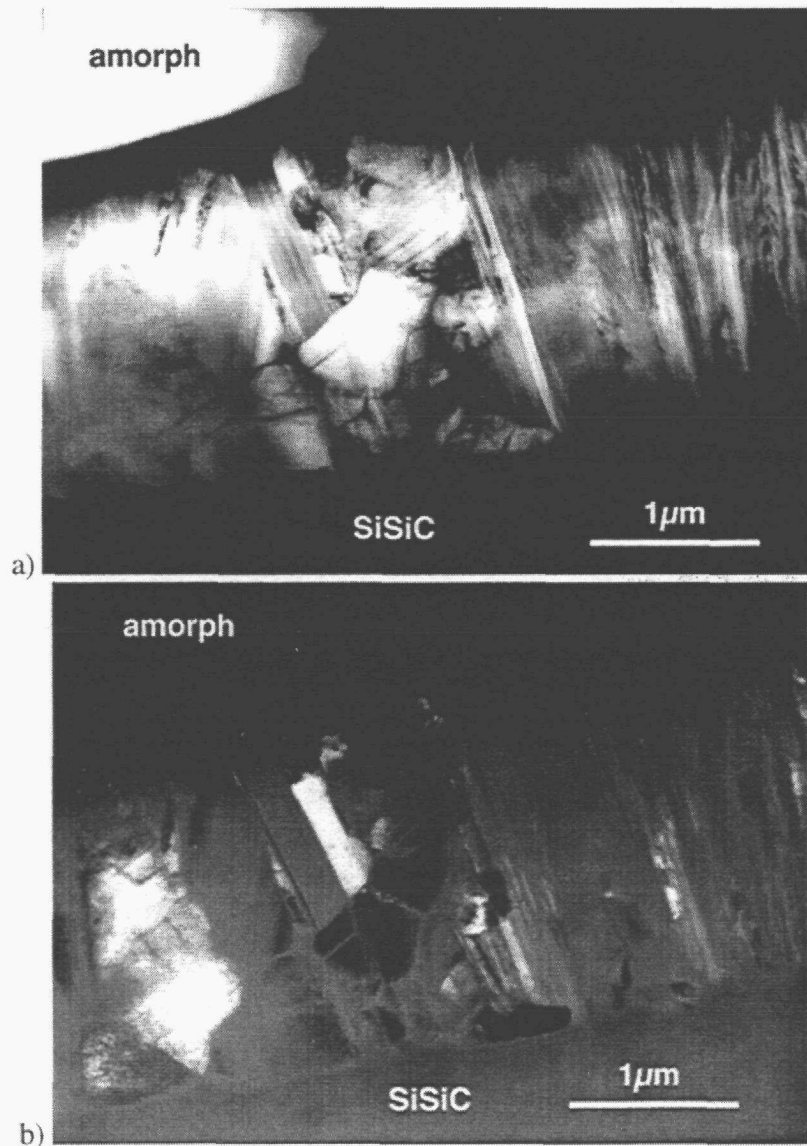


Abb. 37 a) Hellfeld und b) Dunkelfeldaufnahme mit TEM des kristallinen Schichtbereichs, oxidiert in Atmosphäre mit 31% H_2O (N5)

Erklärt werden kann dieser Befund damit, daß die kolumnaren Kristallite während des Schichtwachstums entstanden sind. Bei der Phasenumwandlung von Hoch- in Tiefcrystalit wurden einige Kristallite ganz umgewandelt. Teilweise kristallisierten neue, nicht-orientierte Tiefcrystalit-Kristallite innerhalb oder zwischen den ursprünglich Hochcrystalit-Kristalliten aus. Die Zwillingsbildung deutet auf erheblichen Spannungen innerhalb des kristallinen Schichtbereichs hin. Diese Spannungen entstanden durch die Phasenumwandlung von Hoch- nach Tief-Crystalit, die mit einer Volumenänderung von mehr als 1% einhergeht (Abb. 12).

4.4.4. Elementverteilung innerhalb der Doppelschicht

Abb. 38 zeigt die Verteilung von K- und Al in der kristallinen und in der darüber liegenden amorphen Oxidschicht. Die Meßpunkte entsprachen Positionen in der Oxidschicht, Messung 0 lag an der

Grenze SiSiC/Oxid, Messung 4 auf der Grenze kristallin/amorph und Messung 10 unmittelbar vor der freien Oberfläche. Die kristalline Schicht enthielt innerhalb der Nachweisgrenzen ($\approx 0,2\%$) praktisch keines der Verunreinigungselemente K und Al. Sie traten hingegen in der amorphen Schicht in Konzentrationen bis zu 8 at/o (K) bzw 10 at/o (Al) auf. Ein Konzentrationsgradient dieser beiden Elemente innerhalb der amorphen Schicht ließ sich nicht nachweisen.

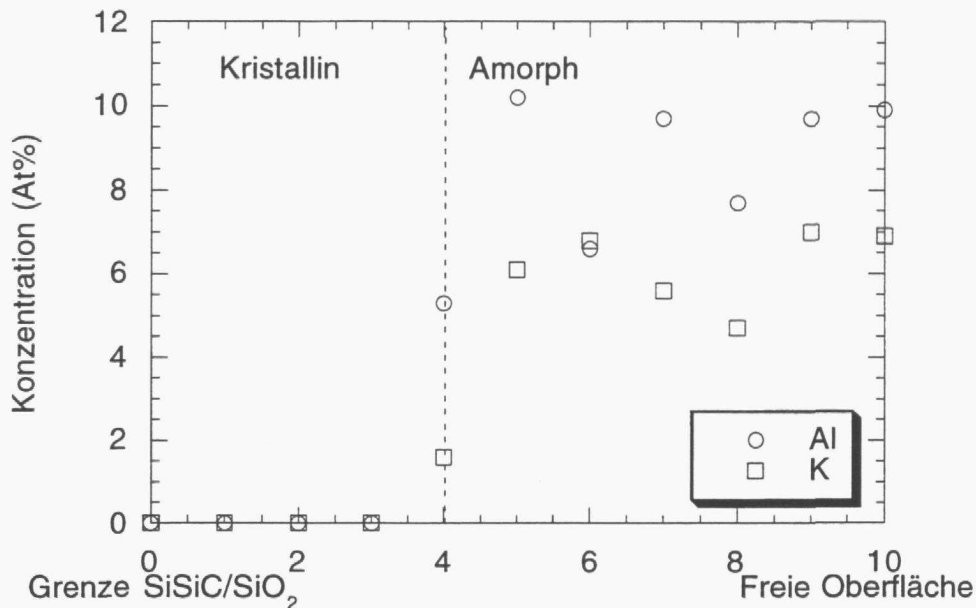


Abb. 38 EDX-Analyse von K und Al über eine Doppelschicht auf eSiSiC mittels TEM.

Mit SIMS-Mapping konnte zusätzlich die Elementverteilung von verschiedenen Elementen in der Schicht festgestellt werden. Einige Beispiele sind in Abb. 39 und Abb. 40 gegeben. In diesen Abbildungen bedeutet weiß die höchste gemessene Konzentration, und schwarz eine Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze. Ein Vergleich zwischen den einzelnen Abbildungen kann allerdings nur qualitativ vorgenommen werden.

In Abb. 39 sind die SIMS-Analysen für B, C, K und Al in einer Doppelschicht auf HPSiC dargestellt. Als Ergebnis läßt sich eine Anreicherung von Al und K an der Oberfläche der in Luft mit 30% Wasserdampf gewachsenen Schichten mit einem scharfen (und geraden) Übergang feststellen. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den EDX-Ergebnissen im TEM und gilt unabhängig vom jeweiligen Substratwerkstoff (mit Ausnahme von uSi und pSiSiC).

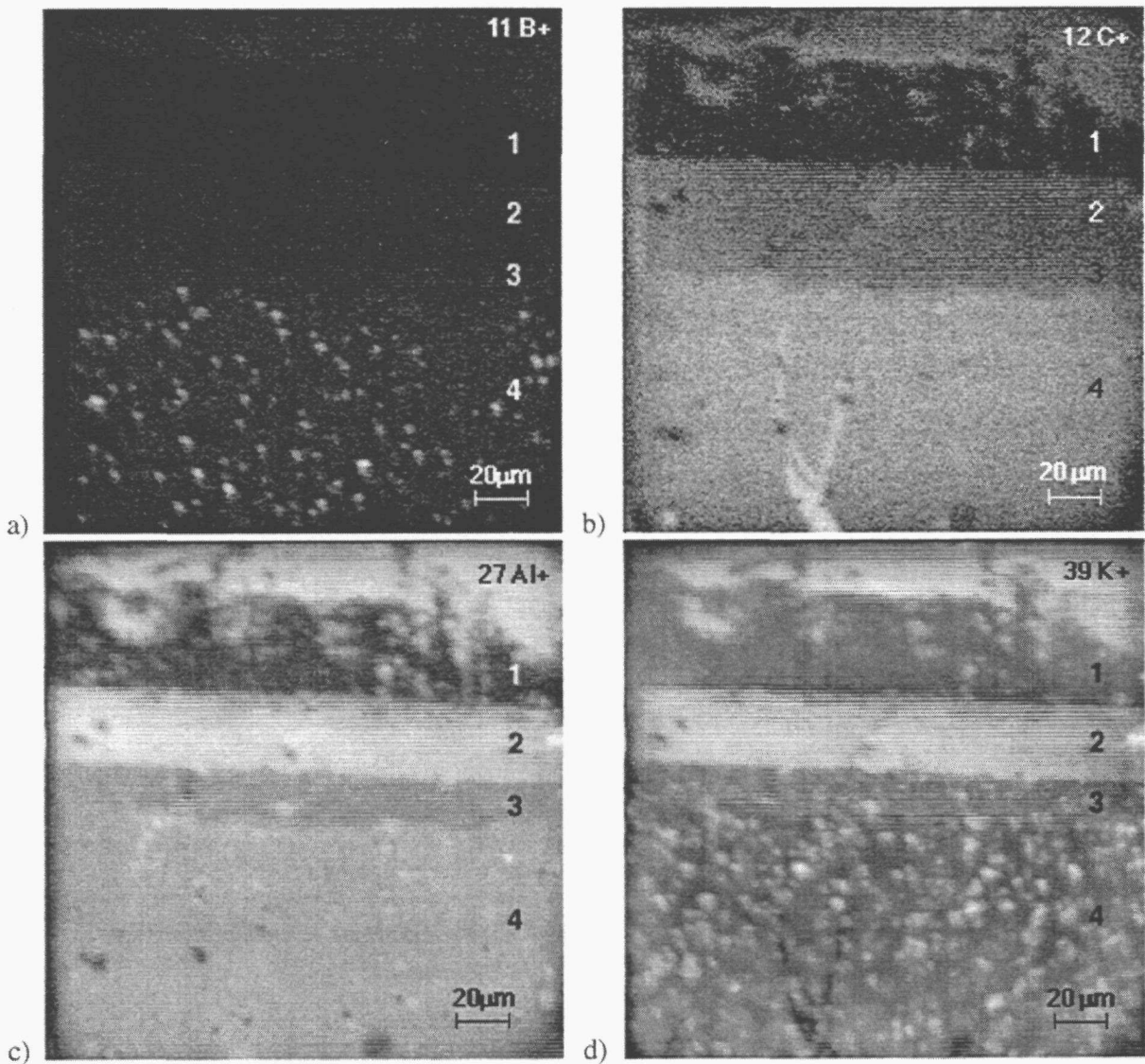


Abb. 39 SIMS-Elementverteilungen in einer Oxidschicht auf HPSiC , oxidiert mit 30% Wasserdampf (N5) für a) B, b) C, c) Al und d) K

- 1: Schrägsliffoberfläche
- 2: Obere Teilschicht
- 3: Untere Teilschicht
- 4: HPSiC

Ein weiteres Beispiel für den Informationsgehalt einer SIMS-Analyse bot die Oxidschicht auf pSiSiC . Sie zeigte deutlich, daß Bor sich an der Phasengrenze Oxidschicht/Substratwerkstoff angereichert hatte. Die Boranreicherung fand also an der gleichen Stelle statt wie die Bildung von Blasen in dieser Schicht. Der höhere K und Al-Konzentration im äußeren Schichtbereich war auch bei dieser Schicht zu erkennen. Bei den anderen Elementen als K und Al konnte eine solche Anreicherung (oder Abreicherung) an der Grenze mit dem Substrat nicht beobachtet werden.

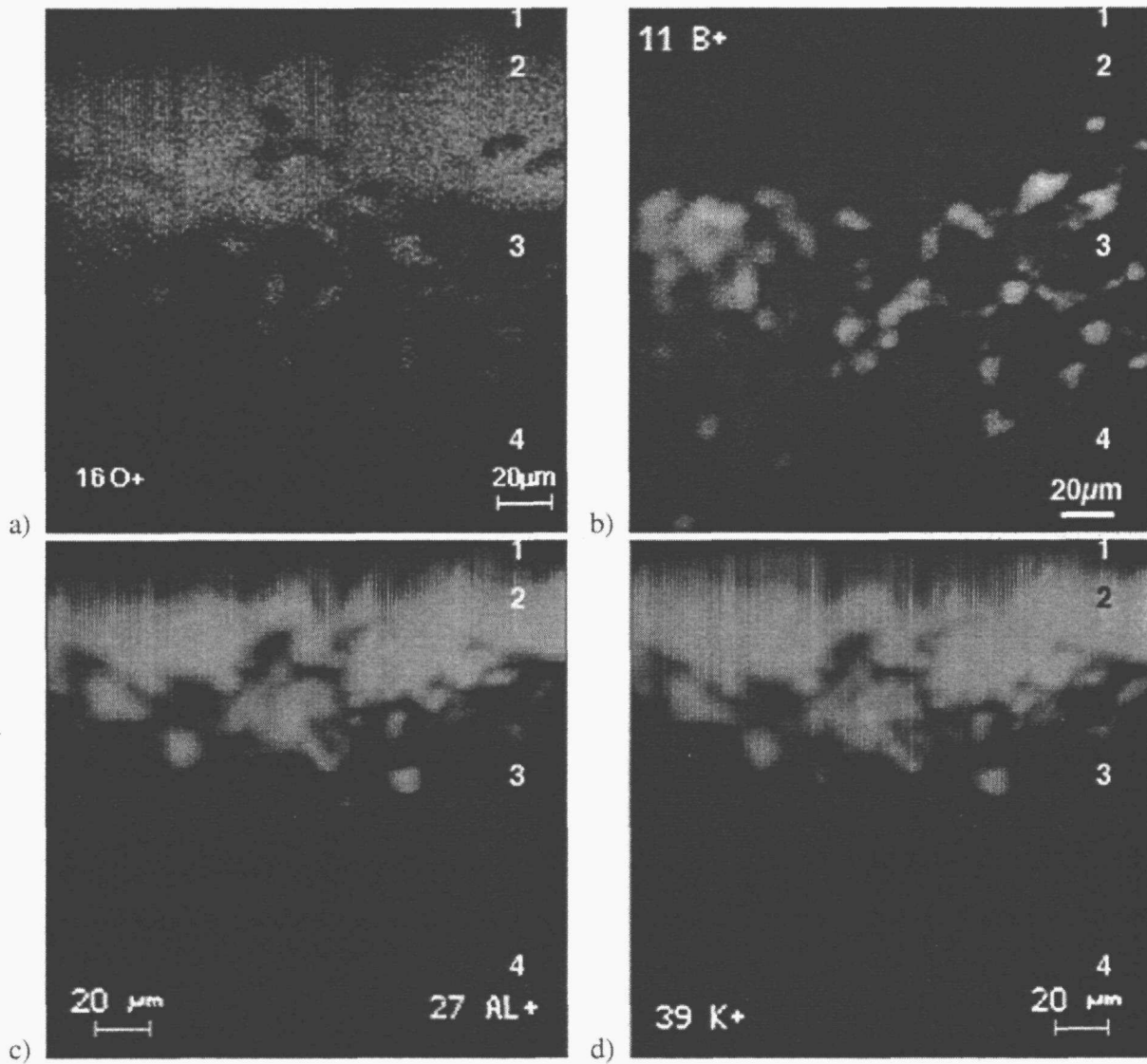


Abb. 40 SIMS-Elementverteilungen in einer Oxidschicht auf pSiSiC, oxidiert mit 30% Wasserdampf (N5) für:

a) O, b) B, c) Al und d) K

1: Schrägschliffoberfläche

2: Oxidschicht

3: Unterer Schichtbereich mit Boranreicherung

4: pSiSiC

4.5. Mechanische Eigenschaften der Oxidschichten

4.5.1. Bildung von Härteindrucksrissen und Abplatzungen

Die Abhängigkeit der Rißbildung von der Härteindruckslast bei Vickers-Härteindrücken wurden für einige Oxidschichten auf unterschiedlichen Substratwerkstoffen systematisch untersucht. In Abb. 41 ist für die verwendeten Grundwerkstoffe das mechanische Verhalten der Oxidschicht in Abhängigkeit von Härteindruckslast und berechneter Eindringtiefe im Vergleich zu den gemessenen Schichtdicken dargestellt. Die Schichtoberfläche ist für die beiden Teilhistogramme (links Eindringtiefe, rechts Oxidschichtdicke) jeweils oben.

Bei kleinen Eindringtiefen waren Eindrucks- und Rißkonfiguration stabil (Stufe I+II). Dieses Verhalten ist mit den dunklen Balken gekennzeichnet. Metastabiles Verhalten (Stufe III) ist in der

Abbildung gepunktet dargestellt. Vollständiges Abplatzen trat bei höheren Lasten auf.

Die Oxidschichten, die in Wasserdampf-atmosphäre mit 4% H₂O (N1) erzeugt worden waren, zeigten ein deutlich instabiles Haftungsverhalten und zwar für alle SiSiC-Modifikationen und für HPSiC. Auf den beiden Si-Varianten konnten jeweils metastabile Härteeindrücke gesetzt werden.

Bei den dickeren Oxidschichten (N4, N5) die in Atmosphären mit einem höheren Wasserdampfgehalt oxidiert worden waren, waren die Eindrücke auch bei größeren Lasten noch stabil.

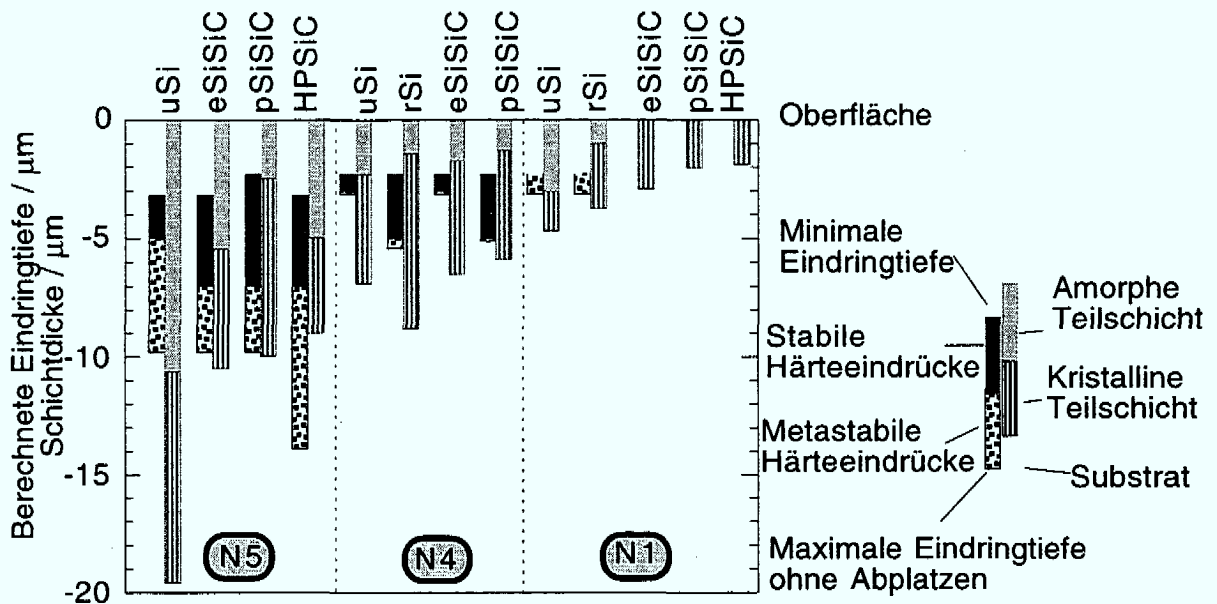


Abb. 41 Vergleich von berechneter Eindringtiefe der Vickers-Härteeindrücke (linker Balken) mit der gemessenen Schichtdicke (rechter Balken) für unterschiedliche Werkstoffe und Oxidationsbedingungen. Die Balken sind zusätzlich gemäß der Charakteristika der Eindrucksrisse und des Schichtaufbaus untergliedert (s. Legende)

Prinzipiell galt, daß solange der Eindringkörper in der amorphen Schicht bleibt, der Eindruck stabil war (Stufe I und II). Bei größeren Eindringtiefen befanden sich die Eindrücke innerhalb der kristallinen Schicht. Es bildeten sich laterale Risse, die zu "metastabilen" Eindrücken führten (Stufe III). Drang die Diamantspitze bis in den Grundwerkstoff vor, dann trat ein vollständiges Abplatzen der Schicht auf (Stufe IV). Allerdings wurden auch einige wenige Ausnahmen von dieser Systematik beobachtet. In den inhomogenen Oxidschichten auf verunreinigtem Silizium (uSi) war die Eindringtiefe bei der bereits Abplatzungen auftreten, relativ zur Schichtdicke, kleiner als bei den anderen Grundwerkstoffen. Hierfür war wahrscheinlich die inhomogene Struktur der Oxidschicht verantwortlich. In die Oxidschicht auf HPSiC, mit einer Schichtdicke von 10µm, konnte ein Eindruck gesetzt werden, der bis 15µm tief in den Werkstoff eindrang, also deutlich tiefer als die Schichtdicke. Um den Härteeindruck waren auch hier laterale Risse zu beobachten. Risse im Grundwerkstoff konnten optisch nicht festgestellt werden, was allerdings keineswegs bedeutete, daß dieser rißfrei war. Die meisten Härteeindrücke auf HPSiC bei dieser Last führten aber direkt zu größeren Abplatzungen.

Auf den ersten Blick erscheint die generelle Tendenz der zuvor beschriebenen Ergebnisse ein-

leuchtend, jedoch zeigte dieser eine Härteeindrucksversuch auf HPSiC, daß das Abplatzverhalten vermutlich viel komplexer ist. Sicher ist aber dennoch, daß die Schichtdicke und auch die Dicke der Teilschichten maßgeblich für die Ausbildung der Härteeindrucksrisse und Abplatzungen verantwortlich sind.

4.5.2. Elastizitätsmodul

Gemessene Werte für den Elastizitätsmodul, bestimmt aus der elastischen Rückfederung eines Härteeindrucks, sind für verschiedene Eindruckslasten in Abb. 42 dargestellt im Vergleich zu einem Literaturwert für Quarzglas ($E = 70 \text{ GPa}$ /72/). Der ermittelte Wert lag bei $E = 74 \text{ GPa}$ als Mittelwert aus verschiedenen Messungen /55/. Er war nur geringfügig höher als der Literaturwert.

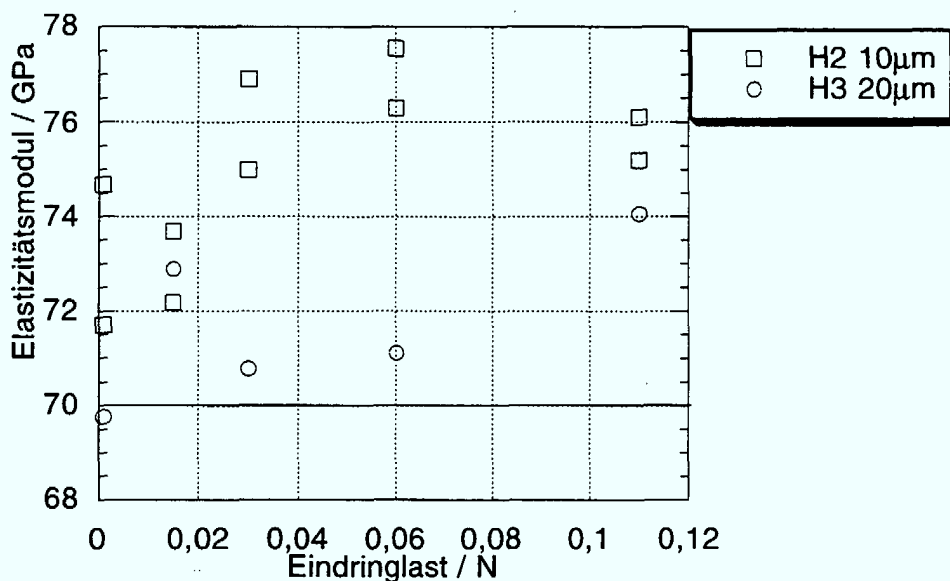


Abb. 42 Vergleich von gemessenen Elastizitätsmoduli, bestimmt aus der Rückfederung eines Vickersindenters bei Raumtemperatur mit einem Literaturwert für Quarzglas /72/.

4.5.3. Härte

4.5.3.1. Härte bei Raumtemperatur

Nur die Härte der Schichten mit amorpher Oberfläche konnten bestimmt werden. Das Streuband der Härtemeßwerte bei Raumtemperatur lag zwischen 4,8 und 12 GPa und erscheint sehr groß. Daher wurde die Abhängigkeit der Härte von der Schichtdicke und dem Grundwerkstoff untersucht, wobei zusätzlich Oxidschichten auf eSiSiC verglichen wurden, die bei 1370°C in 170, 340 und 680h entstanden waren (Abb. 43).

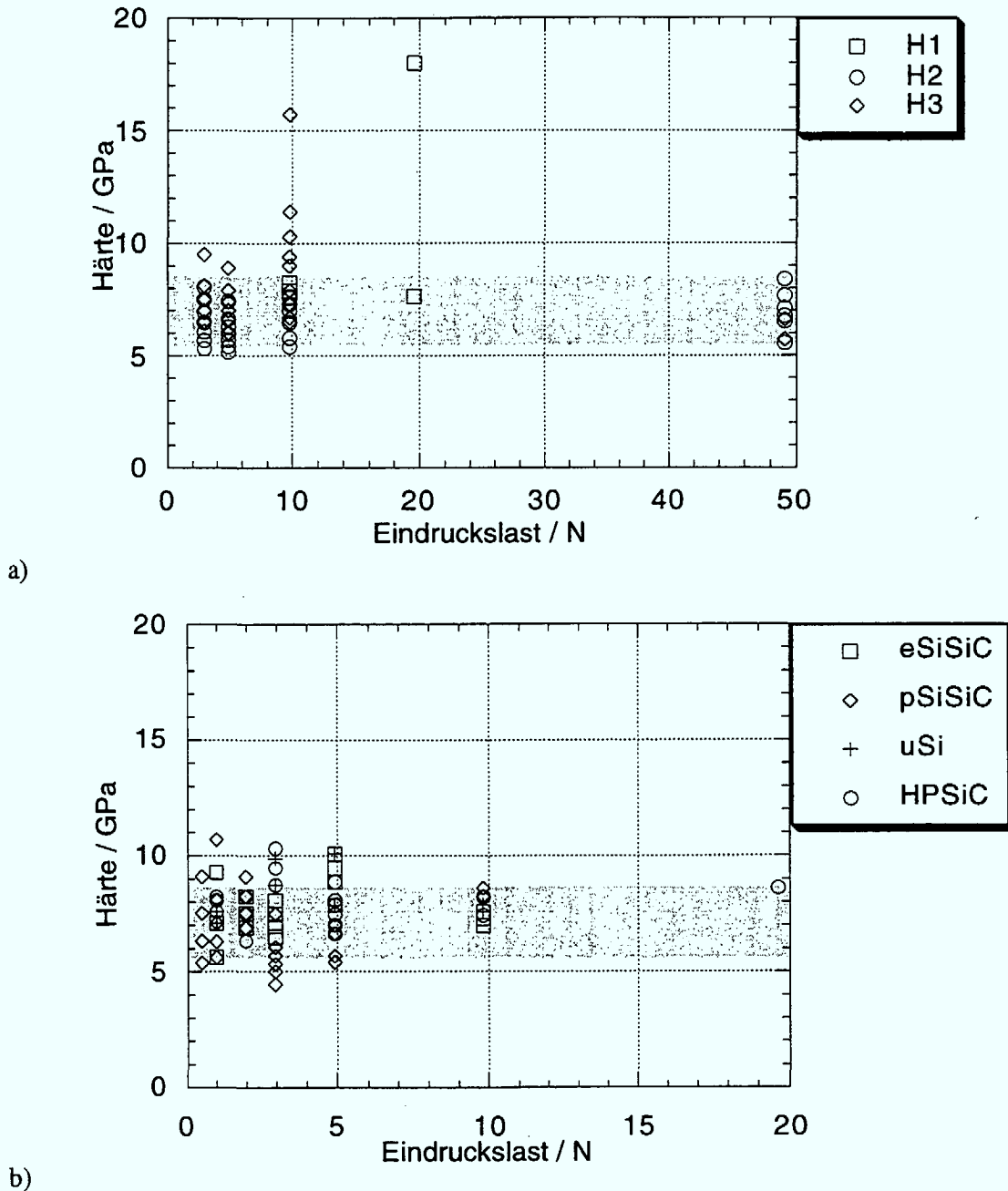


Abb. 43 Härtevergleich der amorphen Oxidschichten, bestimmt bei unterschiedlichen Eindruckslasten.
a) Schichten auf eSiSiC , oxidiert bei 1370°C , 170h, 340h, 680h in $\text{N}_2 + 75\% \text{H}_2\text{O}$ (H1, H2, H3)
b) Schichten, oxidiert in $\text{N}_2 + 38\% \text{H}_2\text{O}$ auf uSi , pSiSiC , HPSiC und eSiSiC , 1300°C , 170h (N5).
Die Schraffur stellt der Streuband von Mittelwerten aus der Literatur für Quarzglas dar [73/].

Das Streuband der Literaturwerte für Quarzglas [73/ ist in den Abb. 43a) und b) schraffiert eingetragen. Die Darstellungen lassen keine Abhängigkeit der Oxidschichthärte von der Eindringtiefe erkennen. Die gemessenen Härtewerte waren für die Schichten auf den unterschiedlichen Grundwerkstoffen nicht signifikant unterschiedlich. Die Ergebnisse können so zusammengefaßt werden, daß die Härte amorpher Oxidschichten auf Si, SiC und SiSiC im Rahmen von Streuungen mit der Härte von SiO_2 -Glas übereinstimmt.

4.5.3.2. Härte bei hoher Temperatur

Trotz der Schwierigkeiten Härteeindrücke geringer Last ($P=5-6\text{N}$) in die Oxidschichten einzubringen, konnten aus den Untersuchungen mit eSiSiC (Oxidationsbedingungen $\text{N}_2+38\text{vol}\%\text{H}_2\text{O}$, N5) folgende Aussagen gemacht werden.

Die Verformungs- und Rißbildungsvorgänge durch Härteeindrücke in der Schicht läßt in Abhängigkeit von der Temperatur eine Zweiteilung zu:

- I RT $< T < 900^\circ\text{C}$ Härteeindrücke mit abnehmenden Rißlängen, zunehmenden Eindrucksgrößen und zunehmender Verrundung
- II $T \geq 900^\circ\text{C}$ Härteeindrücke ohne Risse, mit weiter zunehmender Eindrucksgröße und Verrundung

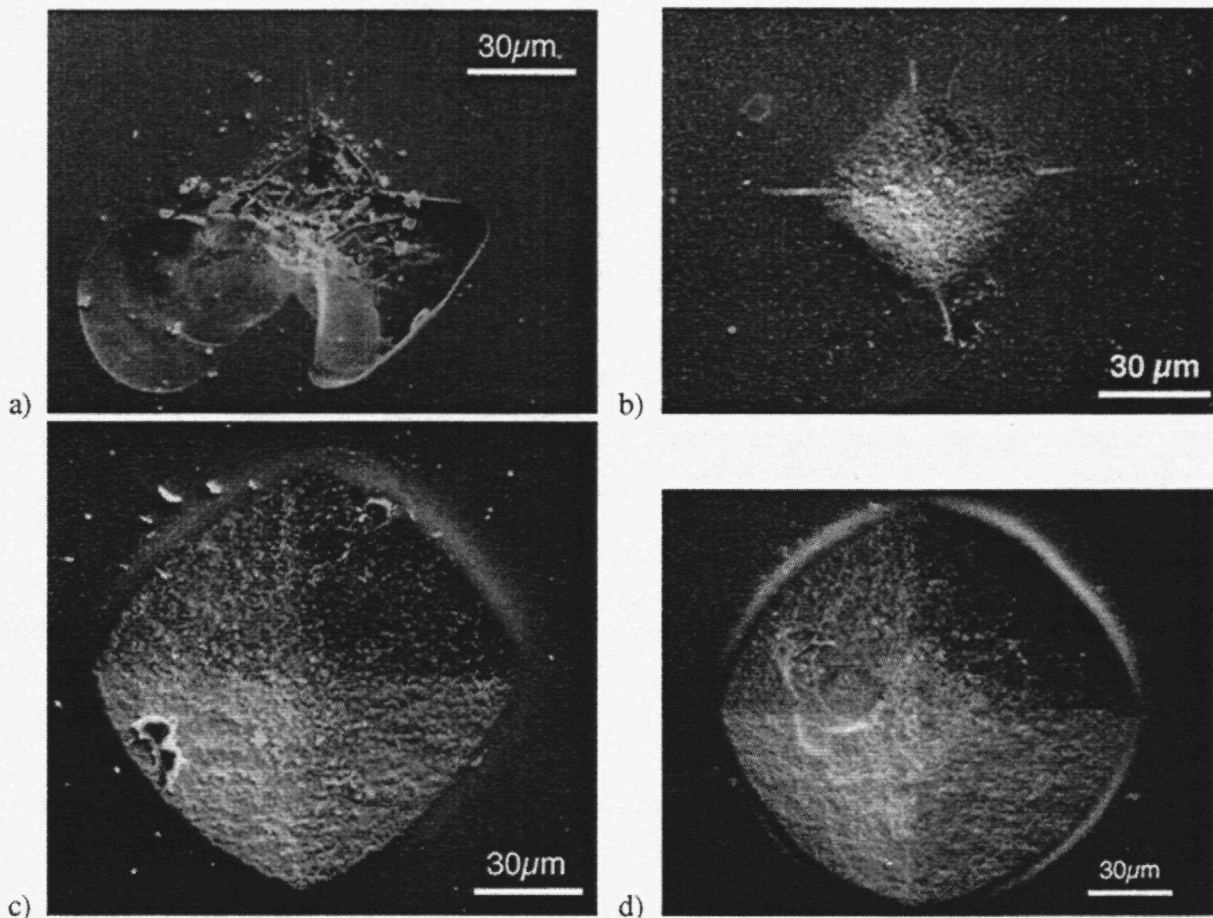


Abb. 44 REM-Aufnahmen von Hochtemperatur-Härteeindrücken in SiO_2 -Schichten nach Oxidation von eSiSiC in $\text{N}_2+38\text{vol}\%\text{H}_2\text{O}$

- | | | |
|--------------------|------|--|
| a) Raumtemperatur, | 10N, | Risse (und Abplatzungen) |
| b) 400°C, | 10N | kleinere Risse; größerer Eindruck, |
| c) 1000°C, | 10N, | keine Risse; größerer, leicht verrundeter Eindruck |
| d) 1200°C, | 5N, | keine Risse; sehr großer Eindruck, stärker verrundet |

Die unterschiedliche Phasen sind in Abb. 44 dargestellt. Gezeigt werden: ein Eindruck bei Raumtemperatur (Abb. 44a) im Vergleich zu Härteeindrücke bei 400°C (10N, Abb. 44b), 1000°C (10N, Abb. 44c) und 1250°C (5N, Abb. 44d).

Beim Vergleich der Eindrücke bei 1000°C und 1250°C muß beachtet werden, daß die Eindruckslast

bei 1000°C, 10N und bei 1250 °C 5N waren. Obwohl die Eindrücke in ihrer Größe nicht sehr verschieden waren, war die Größenzunahme, bezogen auf die Eindruckslast, sehr deutlich.

Bei Temperaturen ab 400°C setzt eine Verrundung der Härteeindrücke ein. Die nach Gleichung 27 gemessenen Rundheitswerte sind in Abb. 45 dargestellt.

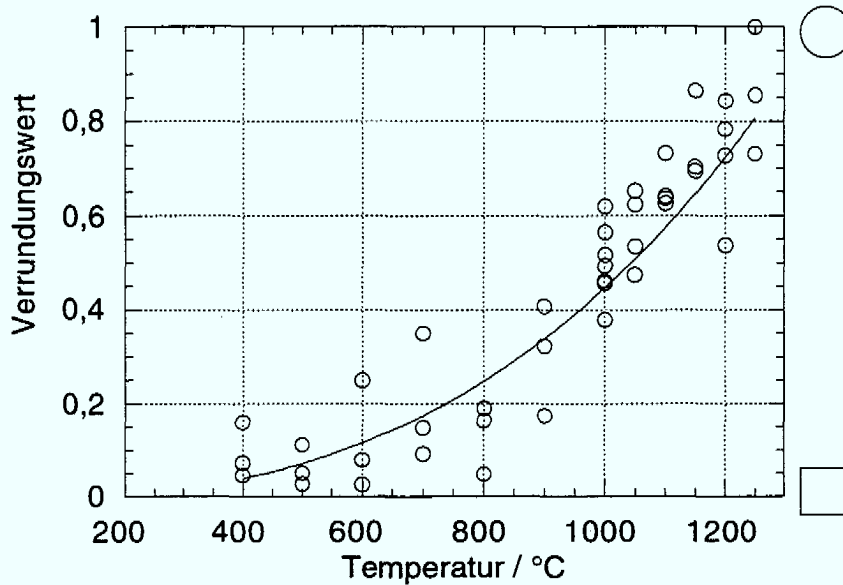


Abb. 45 Rundheitswert (R) der Härteeindrücke in Abhängigkeit von der Temperatur für eine Oxidschicht auf eSiSiC (N5)

Bei "normalen" RT-Härteeindrücken, (Abb. 44a) sind die Eindrucksflächen weiter zurückgedrückt als die Kanten. Bei den vorliegenden HT-Härteeindrücken war die Situation umgekehrt. Zusammen mit der zunehmenden Verrundung bei höheren Temperaturen, zeigte diese Umkehrung der Beugung der Härteeindrücke, daß sich das Verhalten der SiO₂-Schichten nicht mehr mit elasto-plastischen Modellen beschreiben ließ. Es mußte also ein viskoelastisches Schichtverhalten vorliegen, was mit der zunehmenden Viskosität der Glasphase im Einklang stand.

Von praktischem Interesse ist außerdem, daß die Schicht durch ihr viskoelastisches Verhalten Eindruckslasten standhalten konnte, die bei Raumtemperatur wegen der Sprödigkeit zu Abplatzungen führen würden. Bei hoher Temperatur blieb die Schicht offensichtlich weitgehend intakt.

Trägt man die Härte über der Temperatur auf, ergibt sich eine stetig abfallende Kurve (Abb. 46). Die Härte, die bei Temperaturen oberhalb 1000°C ermittelt wurde, war mit $H = 1$ GPa im Vergleich zu den Raumtemperaturwerten von $H = 7-8$ GPa sehr niedrig, was auf das Erweichen der SiO₂-Schicht zurückzuführen war.

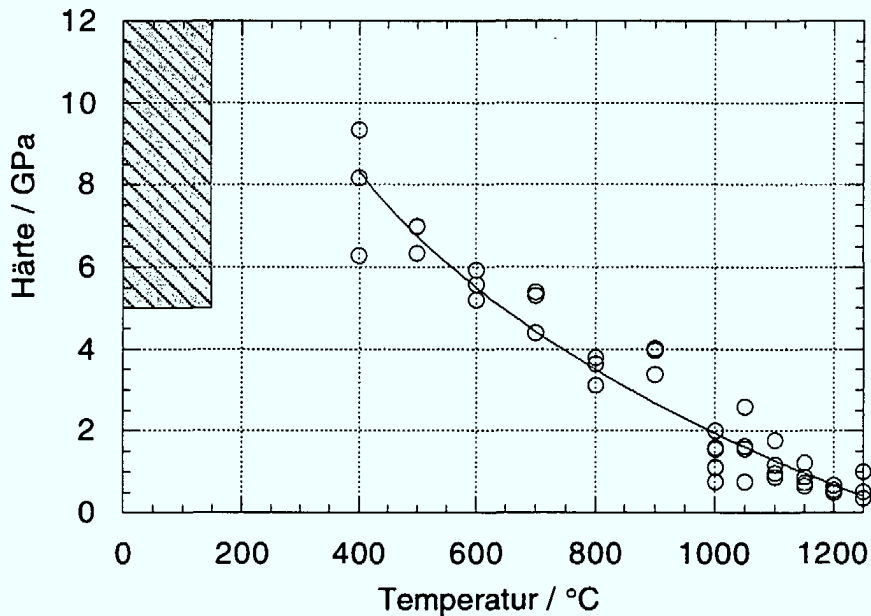


Abb. 46 Härte in Abhängigkeit von der Temperatur für eine Oxidschicht auf eSiSiC (N5), Schraffiert ist die Streuung der Raumtemperatur-Meßwerte eingetragen

4.5.4. Rißzähigkeitsbestimmung

4.5.4.1. Rißzähigkeitsmessungen mit Vickerseindrücken bei Raumtemperatur

Die Rißzähigkeit konnte aus den Rißlängen der Härteeindrücke bestimmt wurden. Der Vergleich der Meßwerte für Oxidschichten mit unterschiedlicher Schichtdicke auf eSiSiC, oxidiert bei 1370°C, zeigte keine signifikante Abhängigkeit der Rißzähigkeit von der Schichtdicke im Bereich 10-20 µm.

Das Streuband der Literaturwerte für Quarzglas /73/ ist in den Abb. 47a und b schraffiert angegeben. Eine Abhängigkeit von K_R von der Eindringtiefe war nicht zu beobachten. Ebenso hing K_R nicht signifikant vom Grundwerkstoff ab (Abb. 47b). Wegen der großen Streuung der Meßwerte konnte nicht festgestellt werden, ob thermische Eigenspannungen vorlagen. Hierzu muß angemerkt werden, daß eine Druckeigenspannung von 100MPa in der Schicht, bei einer Rißlänge von 20µm einen um ungefähr 0,4MPa niedriger ermittelten Rißzähigkeitswert ergeben würde. Die Ergebnisse können dahingehend zusammengefaßt werden, daß die Rißzähigkeit der amorphen Oxidschichten praktisch derjenigen von Quarzglas entspricht, wie es auch bei der Härte der Fall ist.

Bei beiden Darstellungen zeigte sich, daß die niedrigen K_R -Werte im Bereich 0,5-1,5MPa√m, ähnlich wie die Härtewerte, stark streuen.

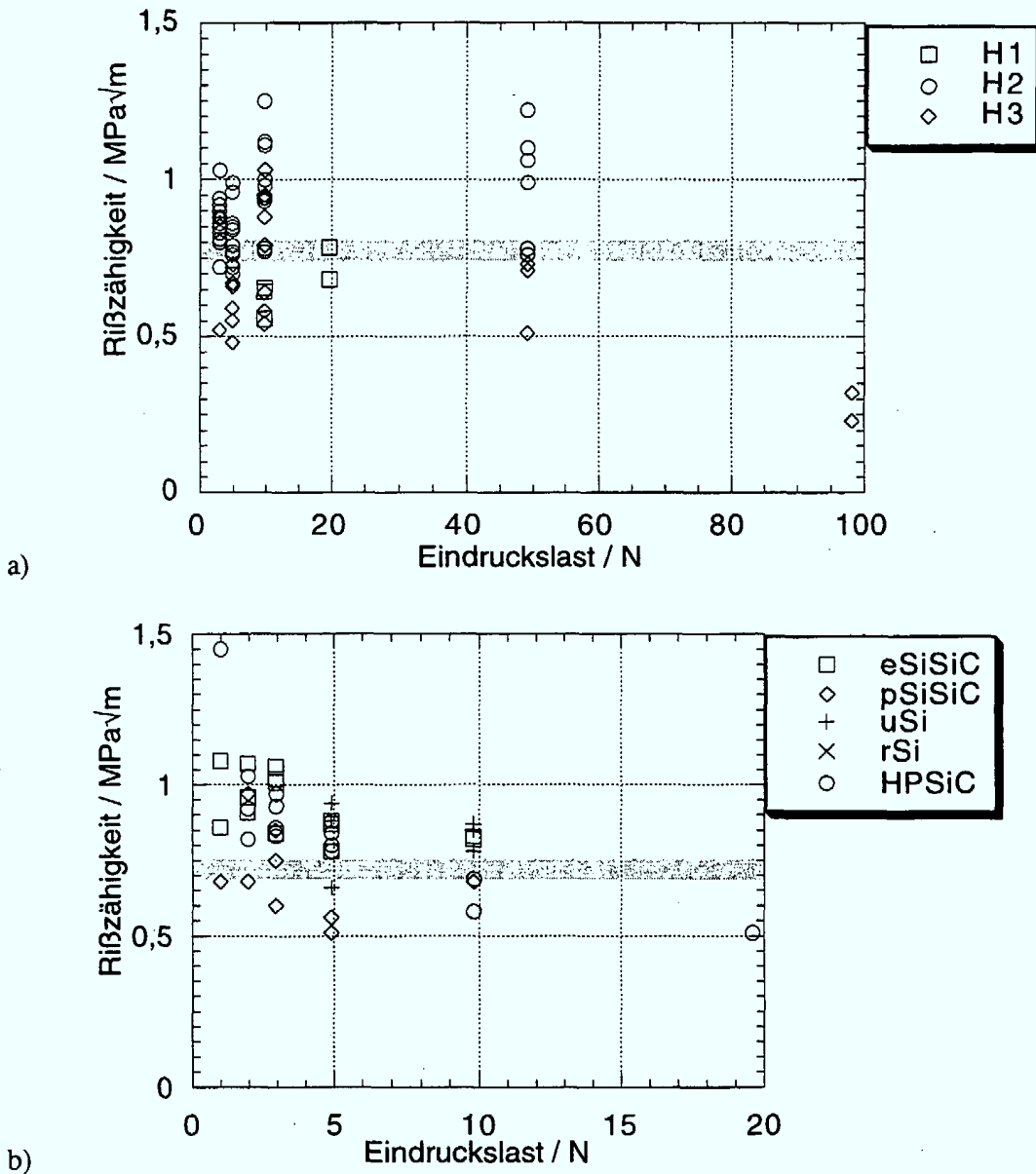


Abb. 47 Rißzähigkeit von amorphen Schichten bestimmt bei unterschiedlichen Eindruckslasten.
 a) K_R von Schichten nach Oxidation in $\text{N}_2 + 75\% \text{H}_2\text{O}$ bei 1370°C , 170h, 340h, 680h auf eSiSiC
 b) K_R von Schichten nach Oxidation in Luft + $31\% \text{H}_2\text{O}$, 170h auf uSi, pSiSiC und eSiSiC und HPSiC
 Die Schraffur gibt das Streuband für Rißzähigkeitswerte von Quarzglas aus der Literatur [73] wider.

4.5.4.2. Rißzähigkeit bei hoher Temperatur

Die K_R -Werte könnten prinzipiell durch formales Anwenden von Gleichung 28 ermittelt werden, ohne im einzelnen zu prüfen, ob die Spannungsintensität bei zunehmender Viskosität der amorphen Teilschicht noch der $Pc^{-3/2}$ -Beziehung genügt. Hierbei sollten die Abnahme der Rißlängen und die abnehmende Härte zu einer Rißzähigkeitssteigerung, die Abnahme des Elastizitätsmoduls dagegen zu einer Rißzähigkeitsabnahme führen. Da einerseits die Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls nicht bestimmt und andererseits viskoses Verformungsverhalten beobachtet wurde, was in Gleichung 28 nicht berücksichtigt wird, wird auf eine spekulative Darstellung verzichtet.

4.5.4.3. Rißzähigkeitsbestimmung aus Wachstum von Härteeindrucksrissen

Verschiedene Härteeindrücke in den Oxidschichten wurden im Biegeversuch belastet und deren Wachstum bei steigender Last in-situ beobachtet.

Bei 5N Eindrücken, die ganz in der Schicht blieben, also nicht bis in das Grundmaterial eingedrungen waren, konnte kein signifikantes Rißwachstum während der Biegebelastung beobachtet werden. Außerdem waren diese auf die Schicht begrenzten Härteeindrucksrisse nicht bruchauslösend.

Einige Vergleichsversuche zeigten, daß Härteeindrücke in nichtoxidierten SiSiC -Oberflächen bei denselben Eindruckslasten (1-10N) immer bruchauslösend waren.

Große Härteeindrucksrisse ($P=196\text{N}$) in allen Werkstoffen (rSi, eSiSiC, HPSiC) konnten im Biegeversuch verlängert werden, wobei das Wachstum vom Grundmaterial ausging.

Die Bestimmung der Rißzähigkeit in den Oxidschichten aus dem Wachstum von Härteeindrucksrissen war also nicht möglich.

4.5.5. Festigkeit der Oxidschichten

In keinem Versuch wurde Bruchinitiierung in der Schicht vor Probenbruch festgestellt. Das bedeutet in Anbetracht der Überlegungen die zu Gleichung 37 geführt haben, daß die Festigkeit der Schicht höher war, als die maximale in der Schicht vorhandene Spannung. Die Spannung ergab sich aus der Belastung des Grundwerkstoffs, multipliziert mit dem Quotienten der Elastizitätsmoduli von Substratwerkstoff und Schicht. Ergebnisse sind in Tab. 10 dargestellt.

Tab. 10 Indirekte Festigkeitsbestimmung von Oxidschichten auf den unterschiedlichen Grundwerkstoffen

Werkstoff	Versuch	$\sigma_{f,\text{Substrat}}$ /MPa	$\frac{E_{\text{Substrat}}}{E_{\text{Schicht}}}$	$\sigma_{f,\text{Schicht,min}}$ /MPa
rSi	N4	42	1,5	28
pSiSiC	N4	125	5,2	24
gSiSiC	N4	336	5,4	62*
HPSiC	N5	306	5,9	52
eSiSiC	N5	260	5,1	51
uSi	N5	27	1,5	18
eSiSiC	H3	270	5,1	53

*Dieser Wert wurde nicht in-situ, sondern nach Bruch bei Raumtemperatur bestimmt

Bei dieser Berechnung der Schichtspannung wurden die Abkühlspannungen in den Schichten vernachlässigt. Aufgrund der erwarteten Druckeigenstressungen in der amorphen Oberfläche ist die

anliegende Beanspruchung niedriger als in Tab. 10 dargestellt. Das Ergebnis dieser Festigkeitsbetrachtung kann dahingehend gedeutet werden, daß eine Zugbelastung von 60MPa in der Schicht bei Raumtemperatur nicht zu einem dem Probenbruch voreilendem Schichtversagen führt.

4.5.6. Haftverhalten der Schichten auf den Si- und SiC- Grundwerkstoffen

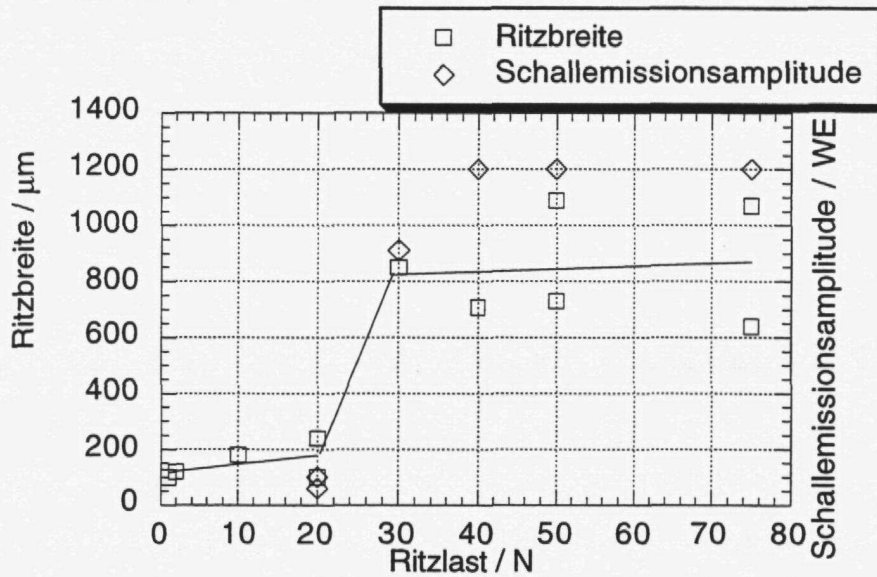
Die generell gute Haftung der Oxidschichten auf den untersuchten Grundwerkstoffen zeigte sich schon allein dadurch, daß sie sich während der Abkühlphase nach der Oxidation nicht ablösen. Diese Haftung war trotz des unterschiedlichen Ausdehnungsverhaltens der Schichtteile und des Substrats gegeben. Alle Oxidschichten hafteten bei Raumtemperatur noch an den Grundwerkstoffen, eine wichtige Voraussetzung, um den Werkstoff in oxidierender Atmosphäre unter Temperaturwechselbelastung einsetzen zu können. Desweiteren gab es auch keinen Hinweis dafür, daß Schichtsegmente während der Oxidation, d.h. beim Hochtemperatureinsatz, abplatzten. Die Basisvoraussetzungen für Haftungsuntersuchungen waren also erfüllt.

4.5.6.1. Ritzhärte

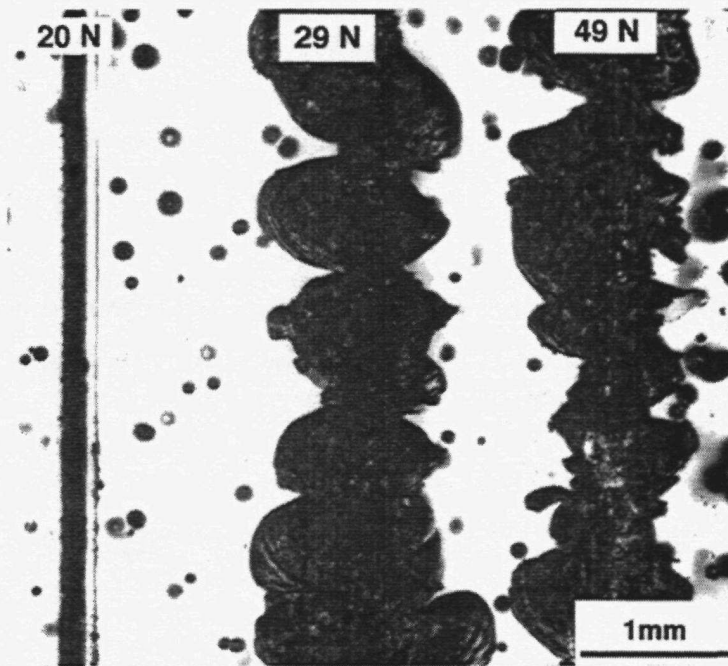
Mit der Ritzhärte wurde das Haftungsverhalten der Oxidschichten quantifiziert, wobei sowohl die Ritzbreite als auch die Schallemissionsamplitude in Abhängigkeit von der Ritzlast bestimmt wurden. Als Parameter, die auf die Haftung einen Einfluß haben können, wurden untersucht: Art des Grundwerkstoffs, Schichtdicke und Oxidationsatmosphäre.

Ein Beispiel für die Korrelation zwischen Ritzbreite und der maximalen Schallemissionsamplitude wird als Funktion der Eindruckslast in Abb. 48a für eine Schicht auf eSiSiC gezeigt. Schallemission und Ritzbreite folgten dem gleichen Verlauf in Abhängigkeit von der Ritzhärtebelastung: geringe Ritzbreite und niedrige Schallemissionsamplitude bei kleinen Lasten, sprunghaft höhere Breiten und Schallamplituden oberhalb einer kritischen Last. Für die weiteren Schichtvergleiche wurden nur die Ritzbreiten (Abb. 48b) herangezogen.

In Abb. 49 wird die Ritzbreite von zwei Schichten auf eSiSiC, mit unterschiedlichen Schichtdicken (H1 und H3, 10µm und 20µm) verglichen. Die kritische Last bei der dünneren Schicht war niedriger, als bei der dickeren. Man könnte daraus schließen, daß die Haftung nach längeren Oxidationszeiten zunimmt. Der Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Eindringtiefe ist eindeutig.



a)



b)

Abb. 48 Ritztest in einer SiO_2 -Schicht auf SiSiC (1370°C , $24\%/\text{oN}_2$, $0,8\%/\text{oH}_2$, $75\%/\text{oH}_2\text{O}$)

a. Ritzbreite und Schallemissionsamplitude (willkürliche Einheiten, WE) in Abhängigkeit von der Ritzlast
b. Ritzspuren von 29N, 49N und 20N Belastung. Kritische Last zwischen 20N und 29N.

Für drei Atmosphären (N1, N4, N5) wurde die Ritzbreite der oxidierten Werkstoffe über der Ein-druckslast ermittelt.

Die gemessenen Übergangslasten der verschiedenen Oxidschichten P_c sind in Tab. 11 zusammenfassend dargestellt. Bei den dünnen, überwiegend kristallinen Schichten, gebildet in Oxidationsatmosphäre mit niedrigerem Wasserdampfgehalt, konnten die sehr geringen Übergangslasten mit der benutzten Meßapparatur nicht mehr bestimmt werden. Sie lagen unterhalb $P_c = 0,1\text{N}$. Nur bei der uSi-Variante wurde eine Überganglast von $P_c = 0,8\text{N}$ gemessen.

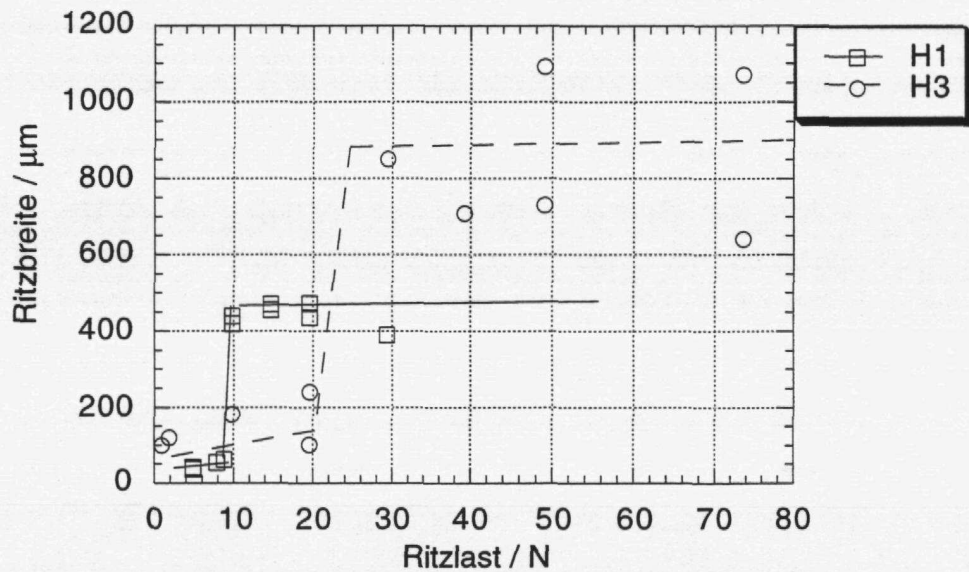


Abb. 49 Messung der Ritzbreite bei Schichten mit Schichtdicken 10 μm (H1) und 20 μm (H3).

Tab. 11 Kritische Last P_C ermittelt aus der Ritzbreite für ausgewählte Proben (Abb. 48-49)

	H1	H3	N1	N4	N5
uSi	-	-	0,8	17	7
rSi	-	-	<0,1	7	-
eSiSiC	9	25	<0,1	4	40
pSiSiC	-	-	<0,1	1	0,5
HPSiC	-	-	<0,1	-	30

Das Verhalten der Schichten auf unterschiedlichen Werkstoffen, aber unter denselben Oxidationsbedingungen, wird in Abb. 50 verglichen. Die Ritzbreiten zeigen, unabhängig vom Grundwerkstoff, unterhalb der kritischen Last denselben Verlauf. Oberhalb der kritischen Last weisen die Meßwerte eine große Streubreite auf, die nicht auf ein systematisches Verhalten schließen läßt. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die Schichten, die in der Oxidationsatmosphäre N4 gebildet wurden.

Die maximale Ritzbreite war innerhalb eines Oxidationsversuches für unterschiedliche Werkstoffe zwar nicht signifikant unterschiedlich, nimmt aber mit der Schichtdicke zu (von 200 μm bei N1 über 500 μm bei N4 zu 800 μm bei N5). Daraus darf allerdings nicht geschlossen werden, daß dickere Schichten im Haftungsverhalten schlechter sind. Die breiten Abplatzungen treten auch erst bei höheren Lasten auf (Tab. 11).

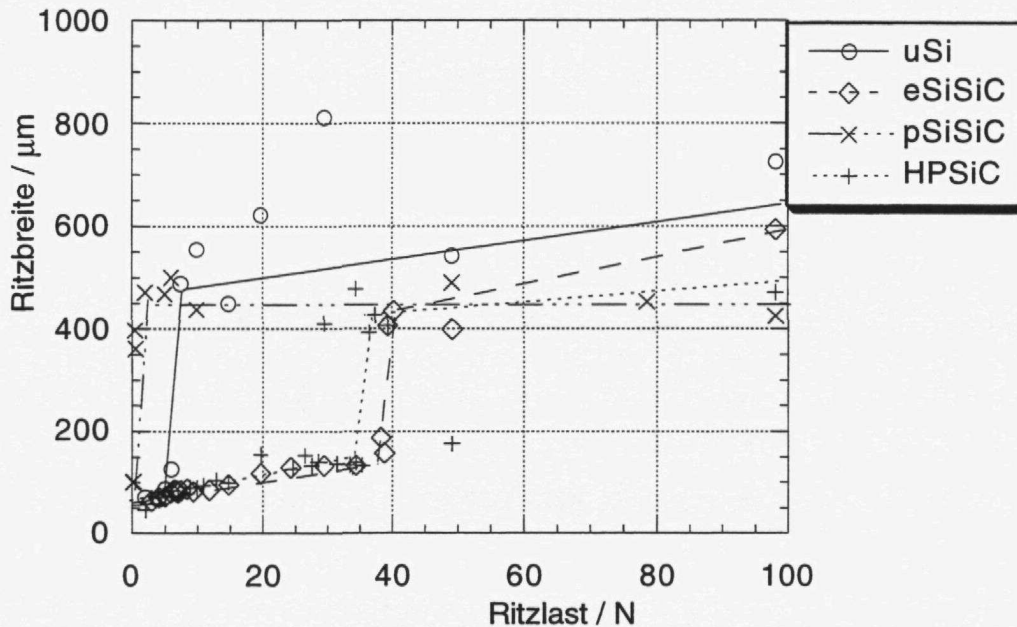


Abb. 50 Ritzbreite in Abhängigkeit von der Eindruckslast für Oxidschichten auf unterschiedlichen Werkstoffen und oxidiert in N5 Atmosphäre ($38\% \text{H}_2\text{O}$)

Die relativ kleinen Schädigungen bei den Schichten, die in der trockenen N1-Atmosphäre entstanden sind, deuten auf ein Abplatzen der Schichten entlang der Abkühlrisse hin.

Dagegen zeigten die Schichten, die in Atmosphären mit mehr Wasserdampf (N4, N5) oxidiert wurden, eine viel stärkere Haftung. Bei kleinen Lasten erfolgt nur eine Schädigung in der Schicht. Das kann mit einer Serie Schrägschliffaufnahmen von Ritzhärtespuren dokumentiert werden. Bei den kristallin/amorphen Doppelschichten ist das Ritzverhalten in drei Stufen zu unterteilen:

- I $P < P_c$ Der Diamant dringt nur in die amorphe Teilschicht ein. Es wird nur ein Ritzgraben in der amorphen Teilschicht gebildet.
- II $P < P_c$ Der Diamant dringt bis in die kristalline Teilschicht ein, reicht aber nicht bis zum Grundwerkstoff. Ein Ritzgraben entsteht in der amorphen Schicht. Zusätzlich ist ein Ausbruch der kristallinen Schicht bis zum Grundwerkstoff zu beobachten.
- III $P > P_c$ Der Diamant dringt in den Grundwerkstoff ein, es entstehen sehr große Abplatzungen.

Diese Stufen sind in Abb. 51 anhand von Schrägschliffen dargestellt.

Nicht nur aus dem Ritzhärtestest, sondern auch aus dem Bruchverlauf in den Oxidschichten konnten Informationen über das Haftungsvermögen von Oxidschichten abgeleitet werden. Aus fraktographischen Analysen von Doppelschichten wird deutlich, daß die Bruchflächen von rißauslösenden Defekten in der SiC-Probe bestimmt werden.

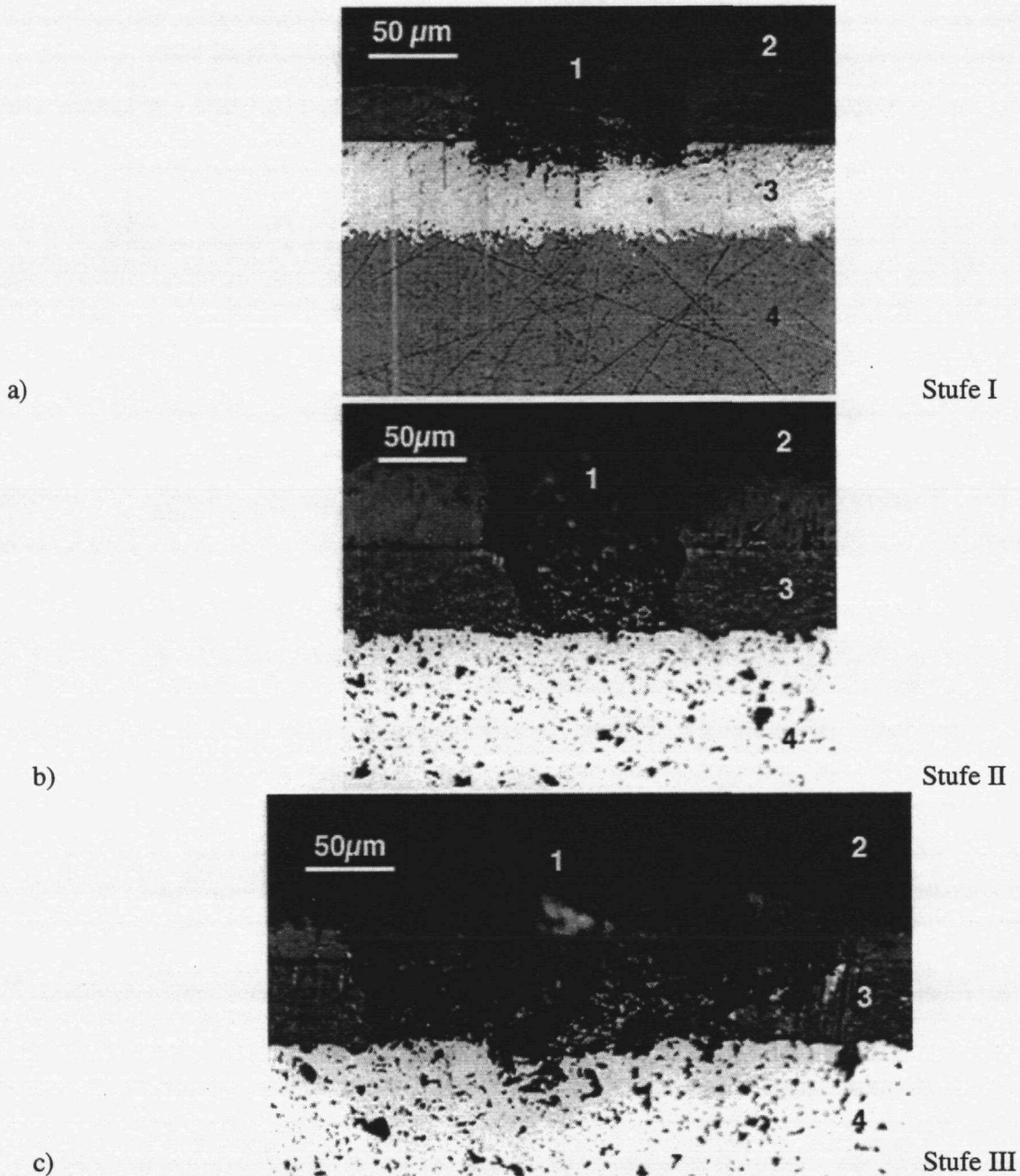


Abb. 51 Ritzhärteverhalten in Abhängigkeit der Eindruckslast. Schrägschliffe nach Ritzhärtetest.

- a) Stufe I auf pSi
- b) Stufe II auf HPSiC
- c) Stufe III auf HPSiC (siehe Text)
- 1: Ritz
- 2: Schrägschliffoberfläche
- 3: Schicht
- 4: Substrat

Bei den überwiegend kristallinen Schichten (N1-Oxidation) ist dies nicht der Fall, da die Oxidschichten ein von der Probenbruchfläche unabhängiges Rißmuster aufweisen. Die nach Abkühlung von der Oxidationstemperatur vorhandenen Risse bestimmen das Verhalten der Schicht (Abb. 52 für eSiSiC). Neue Risse in der Schicht in Fortsetzung der Substratbruchfläche entstanden nicht. So kam es zum Überstand einzelner Kristallitplättchen über die Spur der Substratbruchfläche hinaus.

Dieser Sachverhalt ist in Abb. 52 anhand einer Aufsicht auf eSiSiC (N1) nach Bruch (Abb. 52a)

und einer schematischen Darstellung (Abb. 52b) gezeigt. Für Abb. 52a wurden nach dem Bruch die zwei Probenhälften aneinander gelegt. Die Kristallschichtplättchen sind deutlich erkennbar, eins davon steht an einer Seite der Bruchfläche über und die passende Lücke findet sich auf der gegenüberliegenden Seite. Videoaufnahmen zeigten, daß während einer Biegebeanspruchung einer oxidierten Probe mit rissiger Schicht generell keine neuen Risse in der Schicht entstanden.

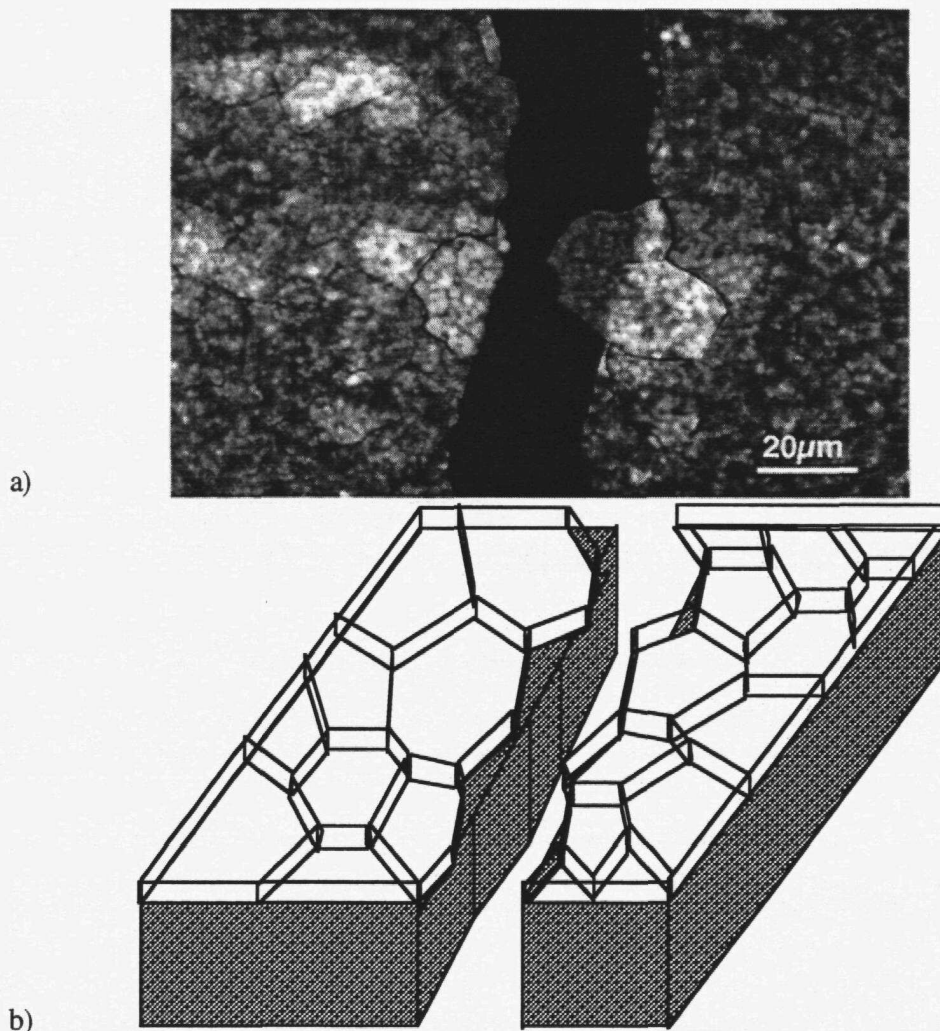


Abb. 52 Bruchverläufe in der Oxidschicht auf eSiSiC mit kristalliner rißbehafteter Oxidschicht (N1). Probenhälften wurden nach Bruch wieder zusammengeschoben.

a) Aufsicht auf die Oberfläche mit transparenter Oxidschicht

b) Schematische Darstellung zur Erläuterung des Versagens von Schicht und Grundwerkstoff.

Dieser Befund wird dahingehend gedeutet, daß der Zusammenhalt der kristallinen Oxidschichten stärker ist, als das Haftvermögen auf dem Substratwerkstoff. Bei höherer Haftfestigkeit würde die Schicht nämlich in Fortsetzung der Bruchebene des Substratwerkstoffs brechen. Dies ist bei keinem der gerissenen kristallinen Schichten der Fall. Die Doppelschichten besaßen eine bessere Haftfestigkeit, da nach Probenbruch keine überstehenden Schichtsegmente beobachtet werden konnten.

Eine eSiSiC-Probe mit einer Doppelschicht (N5-Oxidation) wurde von 1250°C in Wasser (RT) abgeschreckt, um das zuvor beschriebene gute Haftungsverhalten zu testen. Es entstanden Risse im SiSiC, die sich in die Oxidschicht fortpflanzten. Die Schicht selbst zeigte aber keine zusätzlichen

Risse und Schädigungen. Dieser qualitative experimentelle Befund kann ebenfalls als ein deutlicher Hinweis für das gute Haftvermögen der Oxidschichten angesehen werden.

4.5.7. Eigenspannungen in den Oxidschichten

Eine etablierte Methode, Eigenspannungen in Festkörpern zu bestimmen, ist die Röntgenbeugung. Hierbei wird ausgenutzt, daß Spannungen Verzerrungen im Kristallgitter hervorrufen. Diese machen sich durch Verschiebungen der Röntgenreflexe bemerkbar /74/.

Für die Methode ist natürlich notwendig, daß die Oxidschicht geeignete Intensitäten im Beugungsspektrum liefert. Für die Oxidschichten auf Si, SiC und SiSiC war das aber nicht der Fall, und zwar weder mit Cr-K_α noch mit Cu-K_α Strahlung/75/.

Eine Bestimmung der Eigenspannungen in den überwiegend kristallinen Schichten (N1) bereitete prinzipielle Schwierigkeiten, da rißdurchsetzte Schichten gerade die Folge des Abbaus von Eigenspannungen sind.

Eine andere Methode zur Bestimmung der Eigenspannungen ist mit der Hilfe von Härteeindrucksrissen, wobei eine Änderung der gemessenen Rißzähigkeit Auskunft über die Eigenspannungen gibt. Die Streuungen in den Rißzähigkeitsmeßwerten waren aber so groß, daß auch hiermit keine Aussage über die Eigenspannungen gemacht werden konnten.

4.5.8. Hochtemperaturbruchverhalten

Bei den Hochtemperatur-Festigkeitsmessungen mit oxidierten Proben aus den verschiedenen Werkstoffvarianten wurden zwangsläufig auch die Oxidschichten mitbelastet. Bei Beobachtung der Bruchflächen zeigte sich, daß die Oxidschichten mit amorpher Oberflächenschicht ein Bruchverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur aufweisen, das in zwei Temperaturbereiche eingeteilt werden kann. Der Effekt ist anhand von N5- Schichten auf eSiSiC und gSiSiC in Abb. 53 dargestellt. Von Raumtemperatur und bis ungefähr 1150°C bricht die Schicht spröde. Ab Temperaturen oberhalb 1150°C wird eine Verrundung der Bruchkante in der amorphen Schicht beobachtet. Aus Abb. 53 wird der Temperatureinfluß auf die Oxidschichten von eSiSiC und gSiSiC deutlich. Die Verrundung der Bruchkanten bei den hohen Temperaturen tritt nicht über die ganze Probenbreite auf. Ein möglicher Zusammenhang mit dem Bruchursprung konnte nicht überprüft werden, weil in SiSiC der Bruchspiegel nicht gut bestimmbar ist /76/, was auch während fraktographischer Untersuchungen für diese Arbeit festgestellt wurde.

Das Auftreten zunehmender Verrundung der Bruchkante der Oxidschicht mit steigender Temperatur muß im Zusammenhang mit abnehmender Viskosität der Oxidschicht gesehen werden. Das bedeutet aber auch, daß dieser Verrundungseffekt geschwindigkeitsabhängig und der Übergang bei 1150°C spezifisch für die durchgeführte Versuchskonfiguration ist. Mit Hilfe von Hochtemperaturhärteeindrücken wurde eine kontinuierliche Abnahme der Viskosität gefunden. Hieraus läßt sich ableiten, daß bei schnelleren Versuchen die Verrundung der Bruchkante möglicherweise erst bei höheren Temperaturen stattfinden würde.

4.6. Mechanische Eigenschaften von SiSiC nach Oxidation

4.6.1. Hochtemperaturfestigkeit

Beim Vergleich der Bruchspannung von oxidiertem mit nicht oxidiertem SiSiC zeigte sich in wieweit die Festigkeit bei hohen Temperaturen durch eine Oxidationsvorbehandlung beeinflusst werden kann. Die HT-Messungen wurden an eSiSiC, gSiSiC und sSiSiC durchgeführt.

In Abb. 54 sind jeweils die Ergebnisse der Festigkeitsmessungen in Luft bei Temperaturen 1007-1370°C (rechts) im Vergleich zu den Raumtemperaturwerten (links) gesetzt.

Bei einem Vergleich der geschliffenen Werkstoffvarianten eSiSiC und gSiSiC zeigte sich die deutlich höhere Festigkeit von gSiSiC. Dies gilt für den gesamten Meßbereich von RT bis 1370°C. Hierfür könnte der höhere SiC-Anteil von gSiSiC und die dadurch enger verzahnte SiC-Matrix verantwortlich sein. Weiterhin kann aber auch die kleinere maximale Korngröße von gSiSiC diesen Festigkeitsunterschied verursachen.

In den Auftragungen der geschliffenen SiSiC-Varianten war keine signifikante Abhängigkeit der Festigkeit von der Temperatur zu erkennen. Die Festigkeit verblieb bis 1370°C unabhängig von der Temperatur auf dem Niveau des Raumtemperaturwertes.

Für das sandgestrahlte SiSiC (sSiSiC) wurden die gleichen Festigkeitsmessungen durchgeführt wie mit eSiSiC und gSiSiC (Abb. 54c). Da gSiSiC und sSiSiC nominell denselben Gefügebau haben, ist bei gleichen Oxidationsbedingungen die unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit für Differenzen im Festigkeitsverhalten verantwortlich.

Die statistischen Mittelwerte der Festigkeit innerhalb den Meßserien sind in Tab. 12 gezeigt. Das Bilden eines Mittelwerts ist hier erlaubt, da vorher schon nachgewiesen wurde, daß die Festigkeit in diesem Temperaturbereich unabhängig von der Temperatur ist.

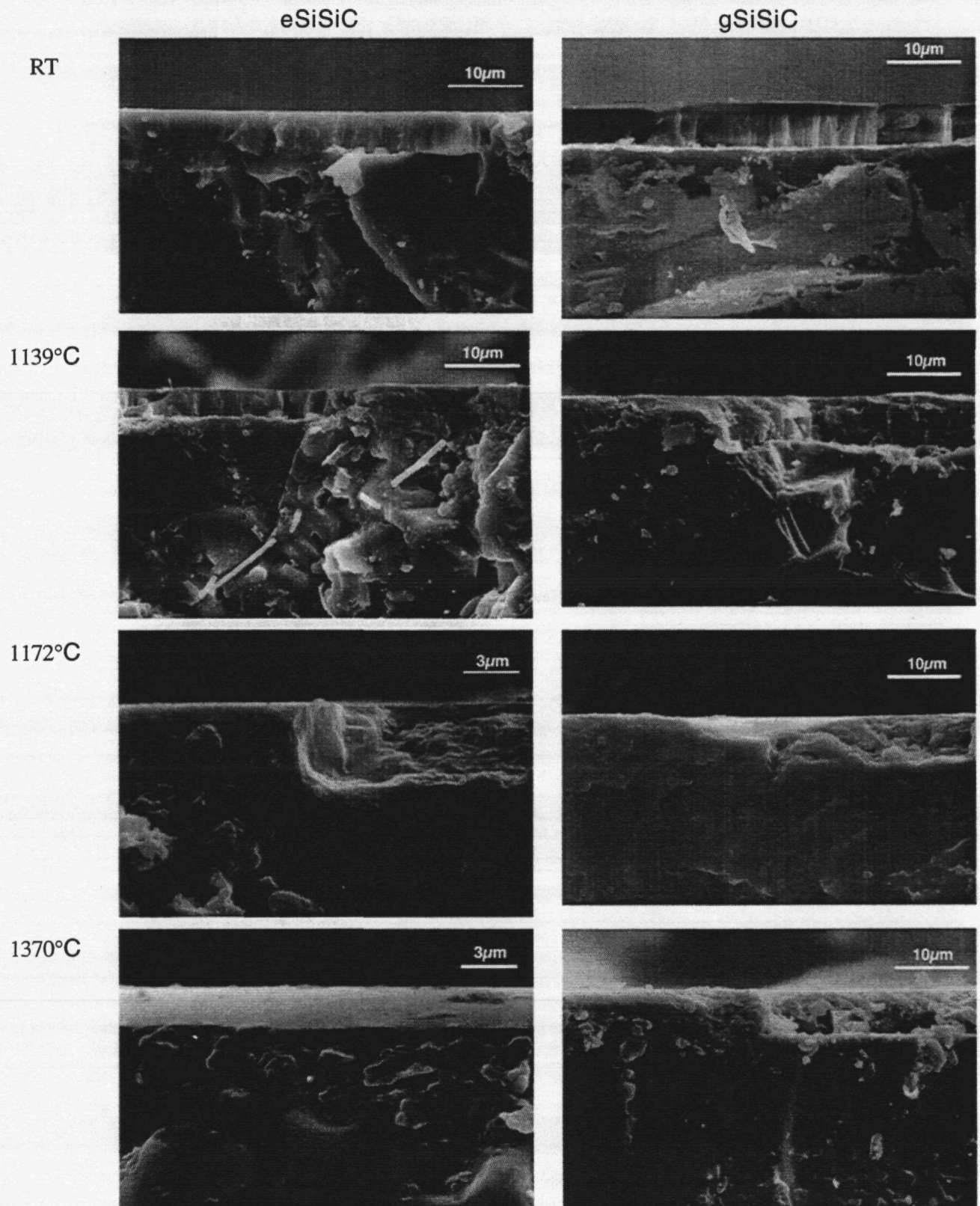
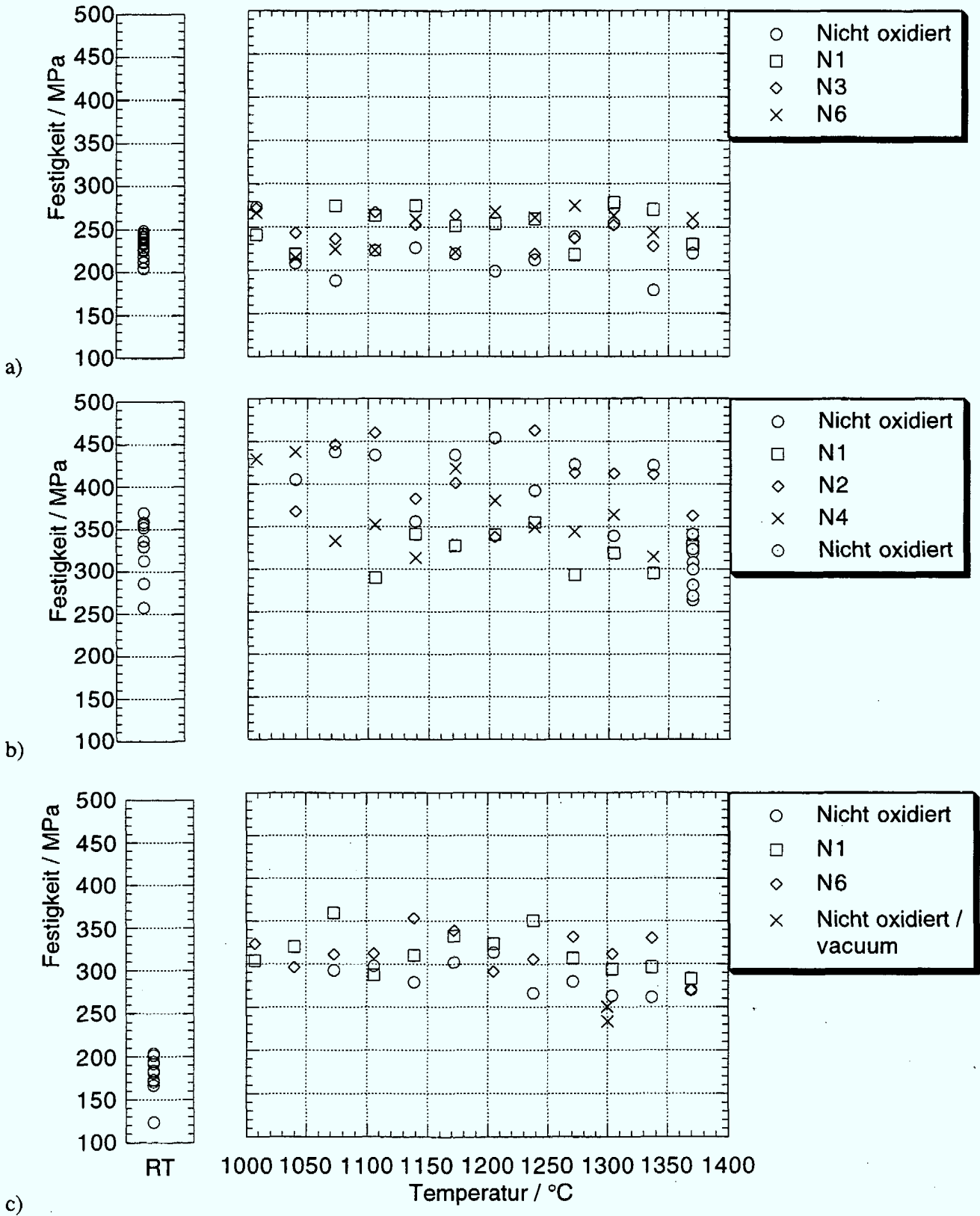


Abb. 53 Bruchflächenbilder der Oxidschichten auf SiSiC nach Probenbruch im Biegeversuch bei verschiedenen Temperaturen



Einfluß der Temperatur und der Voroxidation auf die Bruchspannungen von SiSiC-Proben mit geschliffener Oberfläche: a) extrudiertes eSiSiC mit 26% freiem Si b) Schlickergegossenes gSiSiC mit 6% freiem Si c) Sandgestrahltes sSiSiC mit 6% freiem Si

Tab. 12 Festigkeit der SiSiC-Werkstoffvarianten bei Raumtemperatur und hohen Temperaturen nach Oxidation

		$\bar{\sigma}_B$ / MPa		
		eSiSiC	gSiSiC	sSiSiC
RT	Nicht oxid.	229±14	329±35	178±23
1370	Nicht oxid.	-	305±33	-
1000-1370	Nicht oxid.	220±26	410±37	282±18
	Luft+4% _v /H ₂ O (N1)	253±22	321±24	314±24
	Luft+14% _v /H ₂ O	248±17	405±40	-
	Luft+30% _v /H ₂ O	248±22	357±35	315±23
1300	Nicht Oxid., Vacuum	-	-	245±10

Bei Raumtemperatur ist die Festigkeit ($\bar{\sigma}_B = 178\text{MPa}$) der sandgestrahlten sSiSiC-Proben deutlich geringer als die von geschliffenen Proben ($\bar{\sigma}_B = 329\text{MPa}$) und auch niedriger als die der geschliffenen Proben aus eSiSiC ($\bar{\sigma}_B = 229\text{MPa}$).

Bei Prüftemperaturen oberhalb 1000°C liegt die Festigkeit von sandgestrahltem SiSiC beträchtlich höher als bei Raumtemperatur. Sowohl Temperatur- als auch Oxidationsbehandlung spielen hierbei eine wichtige Rolle. Die beiden Effekte lassen sich experimentell getrennt messen.

Sandgestrahltes Material, das im Vakuum bei 1300°C gebrochen wurde, hatte bereits eine erhöhte Festigkeit von $\bar{\sigma}_B = 245\text{MPa}$ gegenüber den Ausgangswert von $\bar{\sigma}_B(\text{RT}) = 178\text{MPa}$. Ein Temperatureinfluß auf die Festigkeit war also auch ohne Oxidationsbehandlung vorhanden. Zu vermuten ist, daß durch Sandstrahlen hervorgerufene Zugeigenspannungen bei höherer Temperatur abgebaut werden. Dies, obwohl normalerweise während des Sandstrahlens, Druckspannungen, die beim Abbau eine Verringerung der Bruchspannung zur Folge hätten, an der Oberfläche erzeugt werden. Hierbei kann durchaus auch die Verformungsplastizität von Si oberhalb des Spröd/Duktilübergangs eine Rolle spielen.

Auch sandgestrahlte Proben ohne Voroxidation, die zwischen 1000 und 1370°C in Luft gebrochen wurden, zeigten eine höhere mittlere Festigkeit ($\bar{\sigma}_B = 282\text{MPa}$). Zusätzlich zum thermischen Abbau der Eigenspannungen muß also noch ein weiterer festigkeitssteigernder Effekt eine Rolle spielen. Die geringe Oxidation während der HT-Festigkeitsmessung an Luft erhöht demnach bereits die Festigkeit im Vergleich zu den Vakuummeßwerten. Die vom Sandstrahlen gebildeten Risse sind offensichtlich nicht mehr so spannungsempfindlich. Die Rißabstumpfung oder Adhäsion der Rißflanken im Rißspitzenbereich sind als Ursache denkbar.

Bei den Proben, die nach dem Sandstrahlen gezielt voroxidiert wurden, konnte die Festigkeit noch

weiter erhöht werden ($\bar{\sigma}_B = 315\text{MPa}$). Sie liegt damit nicht signifikant niedriger als die Festigkeit des geschliffenen und oxidierten Materials mit gleichem Gefüge. Der bei längerer Oxidation auftretende Abrundungseffekt ist deutlich in Anschliffen des sandgestrahlten Materials zu erkennen (Abb. 55).

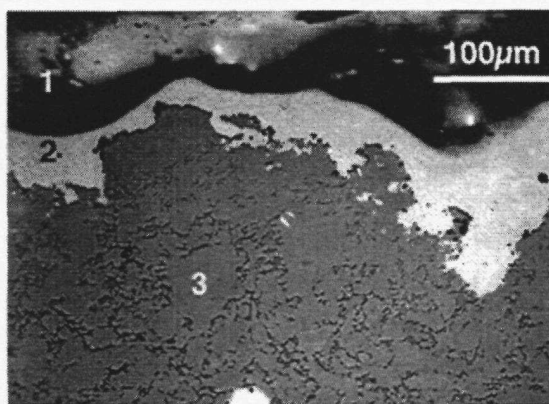


Abb. 55 Mikroskopische Aufnahme eines Schrägschliffes von sSiSiC nach Oxidation in Luft+39% H_2O . Bedampfung mit einer Farbkontrastmittel.

- 1: freie Oberfläche
- 2: Oxidschicht
- 3: SiSiC (Dunkel ist Si)

5. Diskussion

Aus Röntgenbeugung, TEM, SIMS, EDX und Bruchflächenuntersuchungen ging zusammenfassend hervor, daß alle in dieser Arbeit vorgestellten Oxidschichten eine kristalline Basisstruktur hatten. Bei Oxidschichten, die in Korrosionsatmosphären mit hohem Wasserdampfgehalt (>20% bei 1300°C, 170h) entstanden waren, ließ sich darüber hinaus eine ausgeprägte amorphe Schicht nachweisen, welche sich zur freien Oberfläche hin befand. Ob es einen Schwellwert im Hinblick auf den notwendigen Wasserdampfgehalt zur Ausbildung einer amorphen Schicht gibt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht festgestellt werden. Zwar wurden bei 4% H_2O -Gehalt amorphe Schichten in REM-Untersuchungen an Bruchflächen der Oxidschicht nur auf den beiden Si-Varianten beobachtet. Dieser Befund könnte aber auch Folge unzureichender Auflösung der Bruchflächencharakteristika sein.

Nach den Ergebnissen dieser Arbeit kann aber festgestellt werden, daß folgende Parameter einen Einfluß auf die Bildung einer amorphen Teilschicht an der freien Oberfläche haben:

- Temperatur
- Sauerstoffpartialdruck
- Additive in der oxidierenden Atmosphäre
- Art und Weise der Zugabe von Additiven
- pH-Wert
- Gasstromführung

Der wichtigste Parameter ist in der Zugabe von Additiven zu sehen. In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß während der Oxidationsexperimente in überwiegend Al_2O_3 -enthaltenden Schutzrohren immer

Al in die Oxidschicht eingebaut wird. Ein Problem für das Verständnis dieses Transportmechanismus ist allerdings der sehr niedrige Gleichgewichtspartialdruck von flüchtigen Al-Verbindungen in oxidierender Atmosphäre. Der höchste Partialdruck einer aluminiumenthaltenden Verbindung in Luft+30% H_2O wird bei 1300°C vom AlOOH mit $p_{\text{AlOOH}}=2 \times 10^{-9}\text{Pa}$ erreicht (berechnet mit Daten aus dem Programm 'Ivthanthermo' /54/). Weil auch bei Werkstoffen, die a priori selbst keine Al-Verunreinigung enthielten, Al in der Oxidschicht gefunden wurde, blieb nur die Abgabe über das Schutzrohr. Sicher ist, daß auch K aus dem Schutzrohr über die Gasphase mit Wasserdampf zur Oxidschicht geführt und in die Schicht eingebaut wird. Der ganze Prozeß ist schematisch in Abb. 56 dargestellt.

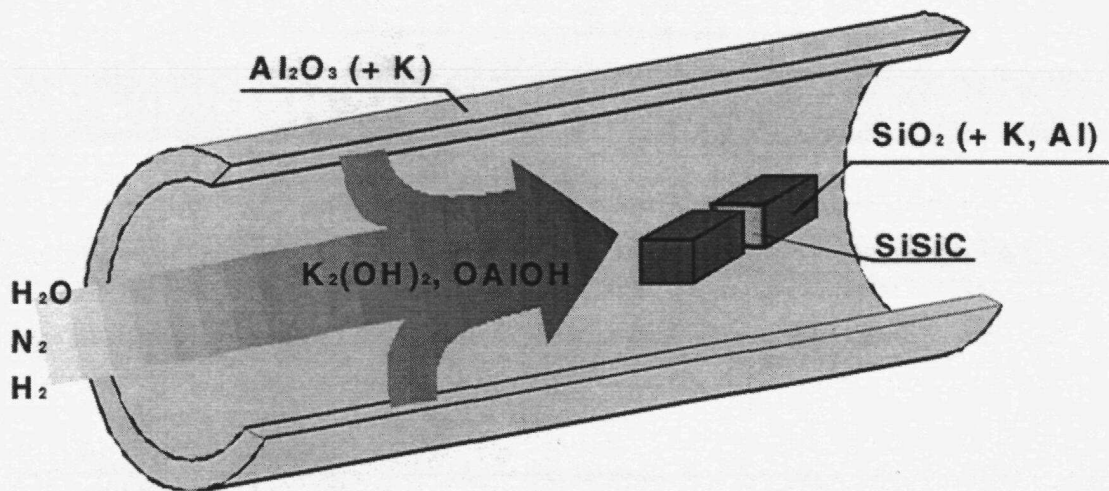


Abb. 56 Transport der Kationen aus der Ofenwand zur Probe. Wasserdampf reagiert mit der Ofenwand und transportiert die Kationen als Hydroxid zur Probenoberfläche

Um eine Amorphisierung der Oxidschicht herbeizuführen, müssen Netzwerkandler in das SiO_2 eingebaut werden. In dieser Arbeit wurden Oxidschichten untersucht, in welche die Netzwerkandler Al und K eingebaut wurden. Diese Kationenkombination ergibt wegen des Ladungsunterschieds von K^+ und Al^{3+} eine Glasphase mit einer sehr hohen Stabilität /77/. Der nichtgebundene Sauerstoff, der beim Einbau von K^+ entsteht, kann in die AlO_4^- -Tetraeder eingebaut werden, wobei auch der Ladungsunterschied wieder aufgehoben wird und nur eine Polarisierung auftritt. Von der Ladung her gesehen könnten statt K^+ auch andere einwertige Kationen eingebaut werden. Lithium und Natrium ergeben aber eine weniger stabile Glasphase als Kalium /77/. Alkalimetalle mit größerem Durchmesser (z.B. Rb, Cs) sollten noch stabilere amorphe SiO_2 -Schichten bilden.

Statt Aluminium kann man sich auch andere dreiwertige Ionen vorstellen, die die Glasstruktur stabilisieren könnten. Da das Al^{3+} in die SiO_4 -Tetraederstruktur eingebaut wird, ist auch hier der Ionenradius von Interesse. Der Ionenradius von Al^{3+} und Si^{4+} ist fast gleich (0,51 bzw. 0,42nm). Das einzige dreiwertige Ion mit einem Radius, das noch näher an Si^{4+} liegt ist P^{3+} (0,44nm). Es würde aber nicht stabil sein und fünfwertig werden. Damit würden auch die stabilisierenden Eigenschaften verloren gehen (für Atomradien s. z.B. /78/). B^{3+} hat als dreiwertiges Ion einen deutlich kleineren Radius (0,23nm). Hiermit hängt auch die geringere Viskosität vom borhaltigen SiO_2 -Glas zusammen, die sich auch in einem niedrigschmelzenden Eutektikum ausdrückt (Abb. 57).

Zukünftige Korrosionsversuche zur Oxidschichtbildung sollten diese Aspekte einbeziehen.

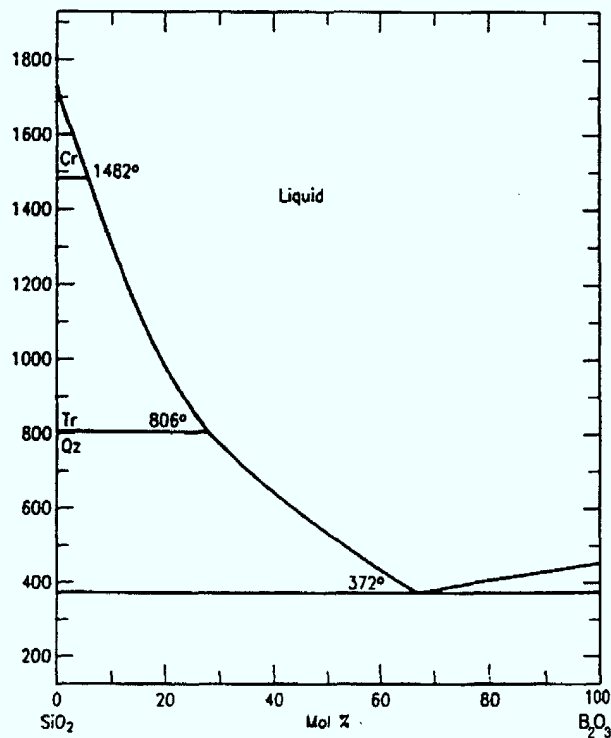


Abb. 57 Phasendiagramm von B_2O_3/SiO_2 berechnet von Doerner et al. /79/ aufgrund von Daten aus den JANAF Tabellen /18/

In der Praxis ist es allerdings nicht immer möglich, die Korrosionsatmosphäre zu beeinflussen. Es ist aber wichtig zu wissen, daß die Alkalien und Aluminium im Zusammenhang mit Wasserdampf zu einer glasartigen Oxidschicht auf Si- und SiC- Werkstoffen führen.

Bei der mechanischen Schichtcharakterisierung hat sich ein unterschiedliches Verhalten der kristallinen und amorphen Teilschicht deutlich herausgestellt. Die amorphe Oxidschicht wurde beim mechanischen Eindringen von Härteeindrucks- oder Ritzhärtediamanten geschädigt, eine Verlängerung von Härteeindrucksrissen, durch eine nachfolgende äußere mechanische Belastung trat aber nicht auf. In diesem Zusammenhang ist die Rolle von Druckspannungen in der Oxidschicht zu diskutieren.

Aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Grundwerkstoff und Oxidschicht, kann angenommen werden, daß sich in den Oxidschichten während der Abkühlung von der Oxidationstemperatur Eigenspannungen aufbauen.

Druckspannungen bewirken zunächst eine kleinere Anfangslänge der Härteeindrucksrisse (Abb. 22), wobei die Position der Rißspitze ein Gleichgewicht von Spannungsintensität und Rißzähigkeit repräsentiert. Daß bei mechanischer Belastung kein Rißwachstum in der amorphen Schicht auftrat, kann damit erklärt werden, daß der Riß Wachstumsenergie durch Rißaufweitung oder Delaminierung in der kristallinen Teilschicht verliert. Diese Vorstellung steht im Einklang mit den Ergebnissen des Ritztests. Die drei Eindringstufen (Schädigung der amorphen Teilschicht, Ausbruch der kristallinen Schicht und Schädigung des Grundwerkstoffs mit Abplatzen der Oxidschicht) waren auch für die Härteeindrücke bei steigender Belastung, bzw. Rißausbreitung in die Tiefe, vorhanden. Hierbei traten auch laterale Risse auf.

Die lateralen Risse bildeten sich wahrscheinlich zwischen Grundwerkstoff und kristalliner Oxidschicht, da bei Abplatzungen die Substratoberfläche freigelegt wird. Die abreißenden Schichtschollen an der Bruchfläche waren ein weiteres Zeichen für die relativ schlechte Haftung der vorgerissenen Schichten.

Die oxidierten Proben wiesen nach Probenbruch sowohl bei Hochtemperatur- als Raumtemperaturmessungen Abdrücke der Lastrollen auf. Bei hoher Temperatur können Materialreaktionen oder Schichterweichung verantwortlich sein. Bei Raumtemperaturversuchen muß allerdings ein anderer Mechanismus auftreten. Proben, die bei Raumtemperaturversuchen gebrochen waren, zeigten im Bereich der Lastrollen lokale Ausbrüche der Oxidschicht. Das bedeutet, daß die Schichten so spröde waren, daß linienförmige Belastung zu lokalem Versagen führte. Dieses Schichtversagen sorgte aber nicht für eine Bruchinitiierung im Grundwerkstoff.

Schädigung der Oxidschichten durch Eindringkörper oder thermische Eigenspannungen führte nicht zur Bruchinitiierung im darunter liegenden Substrat. Eine Si-Keramik ist nach der Oxidation schädigungstoleranter als davor. Diese mechanische Schutzwirkung wird mit zunehmender Schichtdicke verstärkt und vor allem von den dichten amorphen Teilschichten geboten.

5.1. Entstehen von Doppelschichten

In dieser Arbeit wurde die Bildung der SiO_2 -Schichten auf Si, SiC und SiSiC in zwei Teillagen nachgewiesen, wobei sich sowohl Morphologie als auch chemische Zusammensetzung der beiden Teilschichten voneinander unterschieden. Obwohl das Entstehen dieser Doppelschichten nicht im Vordergrund der durchgeführten Untersuchungen stand, soll kurz auf Modellansätze, die ein solches Wachstum erklären können, eingegangen werden. Drei Phasen des Oxidationsvorganges sind von Interesse: Anfangsphase, Wachstumsphase und Abkühlphase.

Im folgenden werden unterschiedliche Mechanismen beschrieben, wobei gezeigt wird, welche Hypothesen aufgrund der in dieser Arbeit beschriebenen Messungen oder Überlegungen in Zusammenhang mit dem Phasendiagramm bestätigt oder ausgeschlossen werden können (Abb. 58).

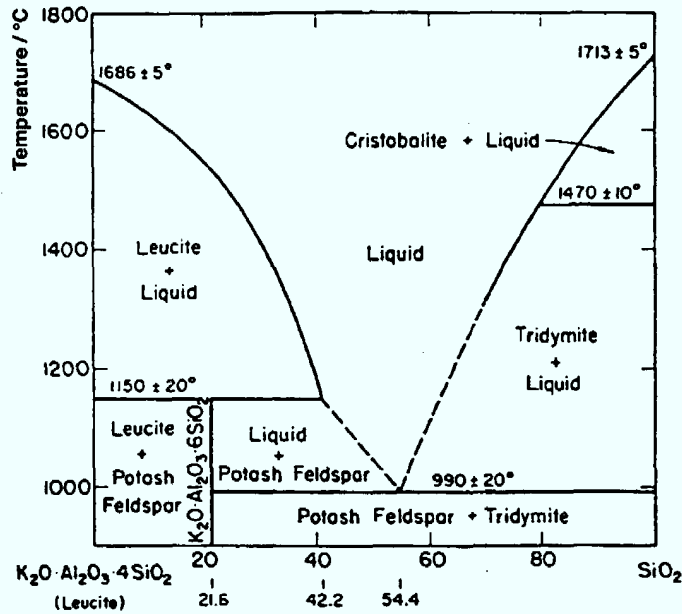


Abb. 58 Phasendiagramm für die Gleichgewichtszusammensetzung von $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}/80/$.

In der Anfangsphase kann entweder kristallines, oder amorphes SiO_2 entstehen, wobei natürlich von verschiedenen kristallinen Phasen ausgegangen werden kann. Hierbei spielt eine Rolle, ob von Anfang an H_2O eingebaut wird (als Kristallwasser, oder mit dem SiO_2 verbunden). Die anschließende Frage ist, ob Kalium und Aluminium (auch Natrium etc.) direkt mit dem SiO_2 reagieren, oder ob sie erst in die Schicht eingebaut werden, wenn H_2O -Moleküle das SiO_2 ausreichend beeinflusst und das Gitter aufgeweitet haben. Dies gilt sowohl für die von Beginn an kristalline-, als auch für die anfangs amorphen Schichten. Über diese Anfangsphase der Oxidation, kann aufgrund der durchgeführten Messungen keine Aussage gemacht werden.

Da der Diffusionskoeffizient der Alkaliionen und des Aluminiums im Glas viel größer ist als die des Sauerstoffs /81/, kann eine gleichmäßige Verteilung der K und Al-Ionen im amorphen Schichtbereich bei der Oxidationstemperatur erwartet werden. Wenn eine Gesamtkonzentration vorliegt, die die amorphe Phase stabilisiert, wird eine kristalline Schicht bei Oxidationstemperatur nicht stabil existieren können. Bei den Gesamtkonzentrationen an K und Al, die in dieser Arbeit vorhanden sind, ist eine gänzlich amorphe Schicht meist auszuschließen und es wird sich bereits bei der Oxidationstemperatur ein Zweiphasengebiet eingestellt haben.

Während des Abkühlens verschiebt sich das Verhältnis kristallin/amorph und der Gleichgewichtsanteil an kristalliner Phase steigt.

Die Löslichkeit von Fremdelementen in kristallinem SiO_2 ist so gering (Abb. 58), daß erwartet werden kann, daß der kristalline Schichtteil über die ganze Schichtdicke aus (fast) reinem SiO_2 besteht. Hierbei können sich hinsichtlich der Konzentration der Fremdelemente in der amorphen Schicht in Abhängigkeit von der Mischungs- und Abkühlgeschwindigkeit verschiedene Konzentrationsverläufe einstellen, die in Abb. 59 dargestellt werden.

Wenn die Mischung in der amorphen Schicht langsam ist (oder die Abkühlgeschwindigkeit hoch),

folgt an der Grenze kristallin/amorph, eine sprunghaft höhere K und Al-Konzentration (Abb. 59a). Bei schneller Diffusion und vollständiger Mischung, wird eine gleichmäßige Verteilung vorgefunden (Abb. 59b). Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurde eine gleichmäßige Verteilung gefunden, was auf eine ausreichende Mischung während der Abkühlung in der amorphen Schicht hin deutet.

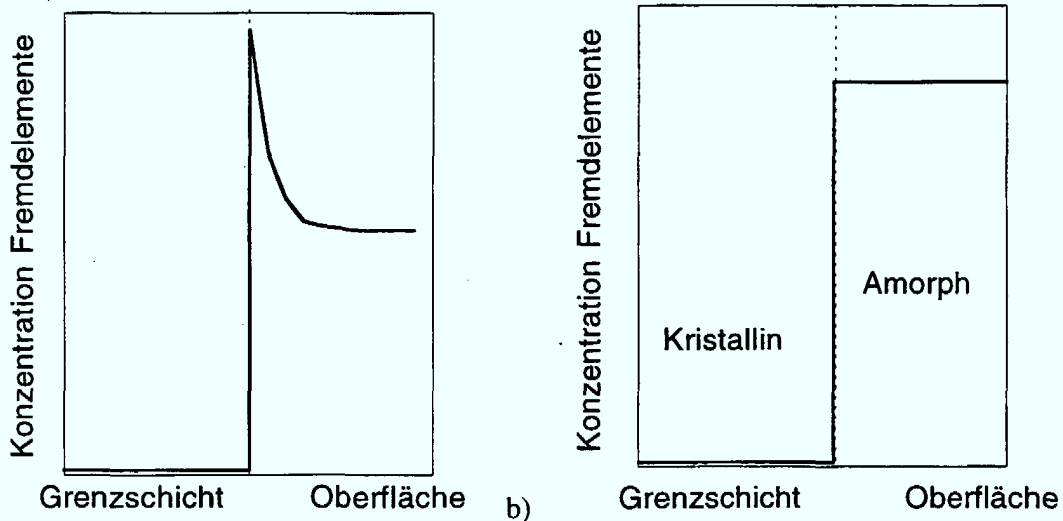


Abb. 59 Mögliche Elementverteilungen der Verunreinigungen, die bei unterschiedlichen Reaktions- und Diffusionsmechanismen zu einer Doppelschicht führen können. a) schlechte und b) gute Mischung in der amorphen Teilschicht

Die Möglichkeit, daß unter anderen Versuchsbedingungen eine vollständig amorphe Schicht bei der Oxidationstemperatur gebildet wird, kann nicht ausgeschlossen werden. Wenn z.B. bei 1300°C sich eine vollständig amorphe Schicht mit einer Zusammensetzung, die der Liquiduslinie entspricht, ausbilden würde und außerdem angenommen wird, daß sich während des Abkühlens bei 990° das Eutektikum einstellt, dann könnte dies zu einem kristallinen:amorphen-Verhältnis von 1:2 führen (für $\text{Al} = \text{K}$). Alle Schichten, bei denen dieses Verhältnis kleiner ist, müssen bei der Oxidationstemperatur zu getrennten Phasen führen. Das ist nicht für alle Schichten in den ausgewerteten Versuchen der Fall. Die Schichten bei denen aufgrund dieser Überlegung eine vollständig amorphe Schicht bei Hochtemperatur vorliegen könnte, sind auf dem verunreinigten uSi , beim Versuch N6 und nach Oxidation bei den Versuchen H1-3, also entweder beim hohen Verunreinigungsgehalt aus der Probe, oder beim hohen Wasserdampfgehalt in der Atmosphäre.

Aus dem Phasendiagramm (Abb. 58) kann auch geschlossen werden, daß im Falle von sehr wenigen Verunreinigungen in der Schicht bei hoher Temperatur, sich trotzdem eine amorphe Phase bildet, da Al und K beide fast unlöslich sind in der kristallinen Phase. Das würde bedeuten, daß alle in dieser Arbeit untersuchten Schichten eine amorphe Oberfläche besitzen. Diese kann allerdings so dünn sein, daß sie mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen der Bruchfläche nicht aufgefunden wurde.

Diese dünne amorphe Schicht ist dann auch nicht in der Lage, Risse, die im kristallinen Bereich aufgrund der Schrumpfungsspannungen entstehen und zu Lokal sehr hohen relativen Verschiebungen und damit Spannungsintensitäten führen, aufzuhalten. Ein Hinweis auf dieses Aufreißen der

amorphe Oberfläche, infolge Spannungen in der darunterliegende Cristobaliteilschicht, wurde bei den TEM-Untersuchungen festgestellt. Hier wurde nämlich eine geringe ($<0,1\mu\text{m}$) Ausbreitung der Risse aus dem kristallinen Bereich in die amorphe Teilschicht festgestellt.

Diese Betrachtungen führen auch zur Relativierung der EDX-Oberflächenmessungen. Bei der EDX-Messung wird der Hauptteil der Elementverteilungsinformation aus der einige Mikrometer tief reichenden sogenannten 'Anregungsbirne' gewonnen. Der größte Teil der Information stammt also aus einem Bereich unter der direkten Oberfläche. Für Schichten mit einer sehr dünnen amorphen Oberflächenteilschicht (z.B. $0,5\mu\text{m}$) würde das bedeuten, daß trotz vorhanden sein der Additive, diese beim EDX nicht gemessen werden konnten. Es könnte sogar bedeuten, daß die Messung der Verunreinigungskonzentration mit EDX mehr eine Messung der Dicke der amorphen Teilschicht als eine Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung entspricht.

Bei der Betrachtung vom Wachstumsmechanismus kann der Aufbau der amorphen Schicht aufgrund des Einbaus der Fremdatomen in verschiedene Schritte aufgeteilt werden:

- 1) Auslösen aus der Ofenwand (oder aus dem zugefügtem Salz)
- 2) Transport von der Wand in die Gasphase
- 3) Transport durch die Gasphase zur Probe
- 4) Einbau in die Schicht
- 5) Transport durch die Schicht in Richtung Reaktionsfront.

Wenn der letzte Schritt geschwindigkeitsbestimmend wäre, würde keine gleichmäßige Verteilung in der amorphen Teilschicht von K- und Al gefunden werden. Ein anderer Schritt muß also für den Einbau von Fremdatomen Geschwindigkeitsbestimmend und abhängig vom Wasserdampfgehalt sein. All diese Schritte werden mit steigendem Wasserdampfgehalt in der Atmosphäre beschleunigt, also kann hier aus den vorliegenden Messungen nicht entschieden werden, welcher Schritt Geschwindigkeitsbestimmend ist.

Ein thermodynamisches Gleichgewicht wird bei keiner der Schichten nach Abkühlung erreicht, da sonst die amorphe Phase bei Raumtemperatur nicht anwesend wäre, sondern eine Feldspatstruktur. Außerdem wäre Quarz anstelle Cristobalit stabil.

5.2. Kristallinität der Oxidschichten

In Schichten mit gerissener Schichtoberfläche, wurden häufig kristalline Strukturen mit einem Winkel von 36° beobachtet. Die dominierende, kristalline Struktur in der Oxidschicht ist Cristobalit. Eine Erklärung des beobachteten Winkels muß daher mit dem Kristallgitter von Cristobalit im Einklang stehen.

In Tab. 13 ist für die Hauptrichtungen im tetragonalen Cristobalit der anhand der JCPDS Datei /82/ berechnete Winkel angegeben. Ein Winkel von 36° wird für den Winkel von den [101] und [010] Richtungen mit der [001]-Richtung gefunden. Hieraus ließe sich schließen, daß eine [100]-Richtung Senkrecht zur Oberfläche und die {100}-Flächenschar parallel zur Oberfläche liegt.

Tab. 13 Berechnete Winkel zwischen den wichtigsten kristallinen Richtungen [uvw] in Cristobalit.

	[100]	[010]	[001]	[110]	[101]	[011]	[111]
[100]	0	90	90	45	54,3	90	59,7
[010]	90	0	90	45	90	54,3	59,7
[001]	90	90	0	90	36	36	45,5
[110]	45	45	90	0	65,6	65,6	44,5
[101]	54,3	90	36	66	0	48,7	30
[011]	90	54,3	36	66	48,7	0	30
[111]	59,7	59,7	45,5	45	30	30	0

5.3. Rissfreie und rissbehaftete Schichten

Aus den Messungen der Schichtdicken folgt eindeutig, daß mit zunehmendem Wasserdampfgehalt der Oxidationsatmosphäre die Schichtdicke bei gleicher Oxidationsdauer zunimmt. Ein eindeutiger Zusammenhang von Schichtdicke und Sauerstoffpartialdruck konnte dagegen nicht ermittelt werden. Im untersuchten Bereich ist der Wasserdampfgehalt ein wichtigerer Parameter als der Sauerstoffpartialdruck. Hieraus darf aber nicht geschlossen werden, daß H₂O die oxidierende Spezies sei. Vielmehr muß davon ausgegangen werden, daß H₂O die Si-O Bindungen durch den Einbau von OH-Brücken schwächt und daß durch diese Auflockerung der SiO₂-Struktur die Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff erhöht wird, wie von Revesz /83/ vorgeschlagen wurde.

Sowohl die größere Schichtdicke, als auch die amorphe Oberflächenlage resultieren letztlich aus der Oxidation in Wasserdampf mit den beteiligten K, Al-Additiven. In der Praxis wird es allerdings nicht möglich sein, die Oxidationsbedingungen frei zu wählen. Soll dennoch eine Schutzwirkung für das SiSiC gegen aggressive Gase auch bei Thermozyklierung gewährleistet sein, muß eine überwiegend amorphe Oxidschicht angestrebt werden.

Die Haftung bei Kombination von Cristobalit und dichter amorpher Oberflächenteilschicht war deutlich besser als die der gerissenen Schicht, die (fast) ausschließlich aus Cristobalit bestand. Schichten mit ausgeprägter amorpher Oberfläche sind deshalb vorzuziehen, vor allem auch, weil gerissene Schichten keinen Schutz gegen weitere Korrosion bieten. Hierbei muß allerdings beachtet werden, daß die Risse erst bei Abkühlung entstehen. Bleibt das SiSiC (oder Si, oder SiC) hingegen auf Oxidationstemperatur, so besteht unter thermomechanischen Aspekten kein Anlaß zur Rißbildung.

Vergleicht man die Schichtdicken von Si, SiC und SiSiC miteinander, wird deutlich, daß die Schichtdicke mit zunehmendem SiC-Gehalt abnimmt. Diese Abnahme ist so groß, daß sie nicht allein durch einen größeren Sauerstoffverbrauch für CO-Bildung erklärt werden kann (Gleichung 18).

Auch eine Blockierung des Sauerstoffdiffusionsweges durch den Abtransport von CO ist vorstellbar. Das bedeutet nicht, daß bei einem solchen Mechanismus die Aktivierungsenergie anders ist, als die bei reiner Sauerstoffdiffusion. Mit einem solchen Mechanismus kann also erklärt werden, daß die Aktivierungsenergie sowohl für die Oxidation von Si, als auch für die Oxidation von SiC gleich der Aktivierungsenergie der Sauerstoffdiffusion in SiO₂ ist.

5.4. Blasenbildung

Mit Hilfe von Gleichung 23 und bekannter Oberflächenspannung in den Schichten läßt sich eine kritische Blasengröße in der amorphen Oxidschicht abschätzen. Für die in dieser Arbeit vorliegenden Zusammensetzungen der amorphen Oxidschicht sind keine genauen Angaben bekannt. Mit Hilfe bekannter Oberflächenspannungen einiger vergleichbarer Gläser (Tab. 14 mit Daten aus /84/) läßt sich aber die Oberflächenspannung eines Glases mit der Zusammensetzung: 80%SiO₂, 10%K₂O, 10%Al₂O₃ abschätzen. Zusätzlich werden auch Daten von borhaltigen Gläsern einbezogen.

Aus Tab. 14 folgt, daß der kritische Blasenradius für das K und Al haltige Glas, zwischen 6 und 10µm liegt, eine Größenordnung, die sich geringfügig oberhalb des gemessenen Bereiches befindet.

Der kritischen Radius von Kalium-Bor-Glas ist zwar geringer, aber nicht soviel, daß damit stabile Blasen mit einem Durchmesser von ungefähr 5µm erklärt werden können. Eine solche Blasengröße entspricht einem inneren Druck von 2,2-2,8bar. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Annahme einer flüssigen amorphen Phase (p=1bar) nicht gerechtfertigt ist. Die Stabilität der Schicht ist so groß, daß sie einem Überdruck von mehr als 1 bar standhält.

Tab. 14 Werte für die Oberflächenspannung (γ) /84/, mit berechnetem kritischem Radius (r) der Blasen bei 1 bar.

Zusammensetzung w/o					γ / mJ m ⁻²		r / µm	
SiO ₂	K ₂ O	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	B ₂ O ₃	1000°C	1300°C	1000°C	1300°C
80,5			19,5		277	275	8,3	8,3
81,2	18,8				227	220	6,8	6,6
50,4		9,6	39,9			324		9,7
84	16					228		6,8
72	16			12		232		7,0
52	16			32		182		5,5

5.5. Vergleich mechanischer Eigenschaften der Oxidschichten mit Literaturwerten

Ein zusammenfassender Vergleich der mechanischen Eigenschaften der Oxidschichten (mit amor-

pher Oberflächenschicht) mit Literaturwerten für Quarzglas ist in Tab. 15 dargestellt. Aus dem Vergleich folgt, daß die mechanischen Eigenschaften der Oxidschichten nur geringfügig von denjenigen des Quarzglas abweichen.

Tab. 15 Vergleich der mechanischen Eigenschaften der Oxidschicht mit Literaturwerten für Quarzglas.

	Oxidschicht	Quarzglas
H _v / GPa	7,0	5,8-8,8 /73/
E / GPa	74	70 /72/
K _{Ic} / MPa√m	0,76	0,74-0,81 /44/
σ _f / MPa	>62	110 /47/

5.6. Festigkeitsbetrachtung von SiSiC

Für gSiSiC ergibt sich bei bruchmechanischer Betrachtungsweise aus Gleichung 32 mit $\sigma \approx 400$ MPa, $\psi \approx 1,2$, $K_{R} \approx 4$ MPa√m eine kritische Fehlergröße von ungefähr 70µm, für eSiSiC mit $\sigma \approx 250$ MPa eine kritische Fehlergröße von 180µm. Für beide Werkstoffe sind diese Werte weit höher als die Oberflächenrauigkeit oder Oxidschichtdicke. Der kritische, ein Probenversagen auslösender Fehler, ist folglich im primären SiC zu suchen, dessen maximale SiC-Korngröße in der Tat in der gleichen Größenordnung liegt. Vielfach weisen die SiC-Partikel Defekte durch den Mahlvorgang vor der SiSiC-Herstellung auf. Zwei Wege zur Festigkeitssteigerung bieten sich für den Grundwerkstoff an. Erstens eine Herstellung von primärem SiC ohne Fehler und Risse, zweitens eine Reduzierung dessen Korngröße. Würde die Korngröße bis auf ein Viertel reduziert, würde sich die Festigkeit immerhin verdoppeln. Dieser Herstellungsschritt macht natürlich nur Sinn, wenn dadurch nicht neue Fehlerquellen, wie unvollständige Silizierung und schlechte Mischung, verstärkt werden.

5.6.1. Festigkeitssteigerung durch Oxidation

Eine Festigkeitssteigerung von sandgestrahltem SiSiC wird sowohl durch Glühbehandlung als auch durch Oxidation erreicht. Durch die Temperaturbehandlung werden Spannungen abgebaut, durch Oxidation werden (z.B. durch Sandstrahlen hervorgerufenen) Oberflächendefekte (Risse) abgerundet und mit SiO₂ partiell verschlossen. Die Festigkeit von poliertem SiSiC ändert sich hingegen durch die Oxidation nicht signifikant.

In dieser Arbeit wurde bewiesen, daß die Probenfestigkeit vom Grundwerkstoff bestimmt wird und daß Reißinitiation in der Oxidschicht, bei intaktem Grundwerkstoff, nicht bruchauslösend ist. Auch eine Glättung der Oberfläche, wie sie bei den sandgestrahlten Proben auftritt, führt bei polierten Proben nicht zu höherer Festigkeit.

Das Glättungsverhalten bei der Oxidschichtbildung hängt damit zusammen, daß bei Erhöhungen eine relativ große aktive Oberfläche im Vergleich zum oxidierten Volumen vorzufinden ist und in

Vertiefungen (Rißspitzen) eine relativ kleine. Deshalb wird bei Wachstum der Oxidschicht, wie sie in dieser Arbeit immer vorlag, die Oberfläche sich irgendwann glätten. Für die in Abb. 55 gezeigte Stelle kann abgeschätzt werden, daß dies der Fall sein wird, wenn ungefähr die 10-fache Dicke der dortigen Schicht im SiSiC noch abgebaut ist. Bei parabolischem Wachstum würde dieser Vorgang ungefähr 8 Jahre benötigen. Eine so lange Oxidationsdauer als Vorbehandlung ist natürlich nicht relevant. Bei kleinen geometrischen Abmessungen von SiSiC Komponenten würde außerdem der Vorteil einer dann höheren Oberflächenfestigkeit durch die geringere Belastbarkeit auf Grund des niedrigeren tragenden Querschnitts teilweise wieder aufgehoben werden. Trotzdem ist unverkennbar, daß die Festigkeit von SiSiC mit Oberflächendefekten durch Oxidation zunimmt. Dies gilt natürlich nur, solange eine gleichmäßige Oxidation stattfindet. Lokalisierte Korrosionsangriff (pitting), oder ein bevorzugtes Auslösen des Si, wie unter Einwirkung von Chlorgas /4/), reduzieren die Festigkeit.

6. Schlußfolgerung

Ziel dieser Arbeit war es, die mechanischen Eigenschaften von SiO₂-Schichten auf SiSiC zu untersuchen. Hierzu wurden Oxidschichten auf Si, SiC und SiSiC erzeugt und miteinander verglichen. Durch Änderung des Wasserdampfgehaltes in der Oxidationsatmosphäre konnten Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung und Struktur erzeugt und untersucht werden.

Aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit wird von folgendem Zusammenhang zwischen Ursache und Wirkung ausgegangen:

Der Wasserdampf in der Oxidationsatmosphäre löst Kalium und Aluminium aus der Ofenwand. Beide Spezies werden als Hydroxid in der Oxidationsatmosphäre transportiert. H₂O, K- und Al-Kationen werden in die Oxidschicht eingebaut. Die H₂O-Moleküle erhöhen durch Auflockerung des SiO₂-Gitters die Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff, wodurch bei höherem Wasserdampfgehalt dickere Schichten entstehen. Die Kationen sorgen als Glaswandler für den Aufbau eines amorphen Oxidschichtbereiches an der Oberfläche. Diese amorphe Glasphase steht im Gleichgewicht mit verunreinigungsfreiem Cristobalit, der sich an der Grenze zum Substrat ausbildet. Das Verhältnis kristallin/amorph wird von der Menge an glaswandelnden Elementen in der Oxidschicht bestimmt. Mit zunehmendem Wasserdampfgehalt nehmen die Dicke, der Verunreinigungsgehalt, der Glasgehalt der Oxidschichten zu und die Neigung zur Rißbildung beim Abkühlen auf Raumtemperatur ab.

Oxidschichten, die in wasserdampfhaltigen Atmosphären wachsen, sind zwar dicker als diejenigen ohne Wasserdampf, sie vermindern die Waddicken von Komponenten aber nur so wenig, daß daraus eine direkte Gefahr für die Einsetzbarkeit von SiSiC als tragender Konstruktionswerkstoff bis 1370°C nicht folgt.

Da der Elastizitätsmodul der amorphen Teilschicht viel niedriger ist als derjenige des Grundmaterials, besitzen die Schichten mit einer dickeren amorphen Oberfläche eine große mechanische Stabilität. Mechanische Belastungen führen entsprechend zu vergleichsweise geringeren Spannungen in der Schicht, wodurch ein Schichtversagen vor Probenbruch verhindert wird. Die Festigkeit der

Oxidschicht wurde in der vorliegenden Arbeit bis 60MPa gemessen. Höhere Beanspruchungen waren wegen Versagens des Grundwerkstoffs nicht möglich. Erst nach Entwicklung von SiSiC-Werkstoffen mit höheren Festigkeiten (ab 500MPa) wird die Frage nach der mechanischen Stabilität der Oxidschichten eine Rolle spielen.

Die untersuchten Schichten besitzen eine außerordentlich gute Haftung, wenn die amorphe Teilschicht eine ausreichende Dicke besitzt, um Rißbildung während des Abkühlens zu vermeiden. Die SiO_2 -Schichten mit gerissener Oberfläche weisen hingegen eine schlechtere Haftung auf. Schichten auf borhaltigen Grundwerkstoffen besitzen wegen der Blasenbildung an der Grenzfläche Schicht/Substrat eine weniger gute Haftung.

Der amorphe Schichtteil zeigt während des Bruches bei Temperaturen oberhalb 1150°C viskoses Fließen. Obwohl nicht näher untersucht, muß angenommen werden, daß die Belastungsgeschwindigkeit das Fließverhalten beeinflusst. Hochtemperaturhärtemessungen belegen, daß die Viskosität mit steigender Temperatur stetig abnimmt.

Der Einfluß von Oxidschichten auf die mechanischen Eigenschaften von SiSiC bei Raumtemperatur zeigt sich in einer erhöhten Festigkeit, vor allem bei sandgestrahltem Material, wo sich der Eigenspannungsabbau sehr stark bemerkbar macht. Bei geschliffenen Oberflächen bleibt die Festigkeit von SiSiC für alle in dieser Arbeit untersuchten Oxidationsbedingungen bis 1370°C gleich der Raumtemperaturfestigkeit.

6.1. Ausblick

Aufgrund der besseren mechanischen und chemischen Schutzwirkung von SiO_2 -Schichten mit amorpher Oberfläche sollte für Bauteile eine solche Schichtstruktur angestrebt werden, die einer Temperaturwechselbelastung ausgesetzt sind. Die zusätzliche Verformbarkeit der spröden Oxidschichten geben dem Substrat erhöhte Einsatzmöglichkeiten in allen Temperaturbereichen unter mechanischer Belastung.

Zur vorteilhaften technischen Nutzung von amorphen Oxidschichten auf SiSiC muß eine einfache Methode zum Einbau von Netzwerkwandlern in die Schicht entwickelt werden. Eine solche Methode könnte darin bestehen, eine wasserdampfhaltige Atmosphäre über ein geeignetes Salz zu leiten. Hierbei müssen jedoch NaOH und KOH, wegen ihres starken korrosiven Angriffs auf SiSiC und auf das Al_2O_3 -Ofenrohr vermieden werden. Auch Fe_2O_3 und CaO würden als zugefügte Oxide zu erhöhter Oxidationsgeschwindigkeit /85/ und starken Abnahme der Schutzwirkung führen. Die definiert eingestellte Atmosphäre sollte über die SiSiC Proben geführt werden, wobei die Kationen in das SiO_2 eingebaut werden könnten.

Der Einfluß von Oxidschichten auf die Festigkeit von geschliffenem SiSiC ist vernachlässigbar. Entstehen Risse in der Schicht, so wachsen sie dennoch nicht ins Grundmaterial weiter. Das Konzept, Oxidschichten gegen äußere mechanische Einwirkungen einzusetzen, wird damit bestätigt.

Das Verfahren, die Bruchspannung von sandgestrahltem SiSiC-Material durch Glühen zu erhöhen,

wird schon längere Zeit angewandt /86/. Die Bestimmung einer optimalen Oxidationszeit und -temperatur ist für jeden Werkstoff von den Einsatzbedingungen abhängig. Von der mechanischen Schädigung her gesehen, müßten eigentlich andere Methoden als das Sandstrahlen zur Oberflächenbearbeitung nach dem Infiltrationsbrand von SiSiC gewählt werden. Wenn aber auf das Sandstrahlen nicht verzichtet werden kann, bietet sich eine Oxidation zur Eliminierung der Sandstrahldefekte an.

Für die Hochtemperatur-Korrosionseigenschaften und damit auch für den Langzeiteinsatz von SiSiC ist es wichtig, daß der Bor-Gehalt im Grundwerkstoff möglichst niedrig bleibt. Idealerweise sollten (falls nicht bereits realisiert) Bor-freie SiSiC-Werkstoffe verwendet werden.

Von wissenschaftlichem Interesse ist sicher der genaue Entstehungsmechanismus der beobachteten SiO₂-Doppelschicht mit kristallinem Bereich zum Grundwerkstoff und amorphem Aufbau an der Oberfläche. Für den technischen Einsatz von SiSiC kann es durchaus relevant sein, ob die Schichten auch bei Anwendungstemperatur den zweilagigen Aufbau tatsächlich besitzen. Die fraktographischen Aufnahmen deuten darauf hin. Generell ist zu fragen, welche Reaktanden wo zur Bildung der Oxidschicht und zur Entwicklung der Teilschichten beitragen. Offen ist dabei, ob sich die thermodynamisch stabile SiO₂-Phase (Quarz) durch geeignete Temperaturbehandlung einstellen läßt, was für die thermomechanische Stabilität allerdings keineswegs günstig wäre.

Bei zukünftigen Überlegungen zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Schichten sollten nicht nur, wie üblich, die thermischen Ausdehnungskoeffizienten berücksichtigt werden. Vielmehr spielen auch die elastischen Konstanten eine sehr wichtige Rolle und Schutzschichten mit niedrigem Elastizitätsmodul im Vergleich zum Grundwerkstoff müssen angestrebt werden.

Ob eine Methode zur Bestimmung der Haftung entwickelt werden muß, die auch an den gut haftenden Oxidschichten auf SiSiC die Ermittlung einer quantitativen Größe gestattet, ist hier nicht zu beantworten. Wichtig ist in jedem Fall, daß bei der Haftungsbestimmung mittels Ritzhärte-tests erst die Mechanismen des Abplatzens bestimmt werden müssen, bevor eine vergleichende Wertung der Schichten vorgenommen werden kann. Eine am rein mechanischen Meßergebnis orientierte Wertung hätte in der vorliegenden Arbeit zur Schlußfolgerung geführt, daß dicke Oxidschichten besser haften würden als dünnere.

Auch bei der Bestimmung der Diffusionsmechanismen in der Schicht sind weiterführende Arbeiten zu leisten. Das vorgeschlagene Modell, wonach CO die Diffusionswege für Sauerstoff behindert, ohne aber die Sauerstoffwanderung grundsätzlich zu blockieren, kann dafür eine Grundlage sein, um mit der Hilfe von SiSiC einen besseren Einblick über die Diffusionsmechanismen bei Oxidationsvorgängen zu bekommen.

Für ein genaues Verständnis der Schichtbildungsmechanismen, sind Untersuchungen mit Hilfe einer reinen Atmosphäre unentbehrlich. In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß auch der Versuchsaufbau (Werkstoff des Oxidationsofens) einen entscheidenden Einfluß auf den Aufbau der Oxidschichten hat.

Die Experimente mit partiell abgedeckten Proben sind in diesem Zusammenhang hervorzuheben, weil sie ein einfaches Verfahren zum Vergleich von aktueller und 'reiner' Oxidationsatmosphäre bieten.

Zusammenfassung

SiSiC ist die einzige technische Hochtemperatur-Konstruktionskeramik, aus der große, dichte Bauteile mit komplexer Geometrie hergestellt werden können.

Der Einsatz von SiSiC bei hohen Temperaturen in oxidierende Atmosphären ist durch die passivierende Wirkung der sich bildenden Oxidschichten möglich. Die Schutzwirkung durch die Schicht ist solange gewährleistet, wie sie gut haftet und unter Einsatzbedingungen intakt bleibt. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, das Haftungsverhalten, die Festigkeit und die Versagensmechanismen von passivierenden SiO₂-Schichten auf Si, SiC und SiSiC zu untersuchen und in bezug auf bekannte Literaturwerte von SiO₂ vergleichend zu diskutieren.

2 Si-, 1 SiC- und 3 SiSiC-Werkstoffvarianten wurden für die Studie des Oxidationsverhaltens herangezogen. Die Werkstoffe wurden bei 1300°C bzw. 1370°C zwischen 170 und 670h oxidiert. Die Oxidationsatmosphären (Luft und verschiedene Wasserdampfgehalte) waren so gewählt, daß jeweils SiO₂ thermodynamisch stabil war.

Es stellte sich heraus, daß der Wasserdampfgehalt in der Oxidationsatmosphäre das Schichtwachstum, die Schichtstruktur und den Einbau von Fremdelementen maßgeblich bestimmt.

Durch die Variation von Werkstoffen und Oxidationsatmosphären konnte der Einfluß von Additiven auf die SiO₂-Struktur erfaßt werden. Effekte durch den Einbau von Elementen aus der Oxidationsatmosphäre und aus dem Substrat wurden separiert. Die Verunreinigungen Al, B, Fe, Mn wurden aus dem Grundwerkstoff in die Oxidschicht eingebaut. Die Elemente Al, K kamen mit steigendem Wasserdampfgehalt der Atmosphäre vermehrt von außen in die Schicht. Letztere stammten aus dem Ofenrohr, oder aus aktiv zugeführten Salzen.

Bor als Verunreinigung (4 w/o im SiSiC-Substrat) verursacht, unabhängig von der Oxidationsatmosphäre, Blasenbildung nahe der Grenzfläche zum Substrat, wodurch die Haftung der Oxidschicht schlechter ist als diejenigen von Schichten auf borfreien Werkstoffen.

Nach der Oxidation wurden, in Abhängigkeit vom Wasserdampfgehalt der Oxidationsatmosphäre, grundsätzlich 3 Arten von Schichten beobachtet:

- I) Bei Wasserdampfgehalten bis 5v/o bilden sich Einzelschichten, die praktisch ausschließlich aus Cristobalit bestehen und nach Abkühlung auf Raumtemperatur rißdurchsetzt sind.
- II) Bei Wasserdampfgehalten zwischen 5v/o und 25v/o entstehen Doppelschichten, die aus einer Cristobalitschicht zum Substrat hin und einer amorphen Schicht zur freien Oberfläche hin mit rißbehafteter Oberfläche bestehen.
- III) Bei Wasserdampfgehalten ab 25v/o bilden sich Doppelschichten, die aus einer rißbehafteten Cristobalitschicht zum Substrat hin und einer amorphen Schicht zur freien Oberfläche bestehen.

Die Elementanalysen zeigen, daß im amorphen Teil der Schicht die Verunreinigungen K und Al konzentriert sind. Ihre Konzentration steigt mit zunehmendem Wasserdampfgehalt und beträgt ungefähr 10at/o bei 30v/o H₂O. Mit zunehmendem Wasserdampfgehalt nimmt auch die Oxidations-

geschwindigkeit zu, was aber nicht zu einer Gefährdung der Funktionsfähigkeit von SiSiC Bauteilen aufgrund abnehmender Wanddicke führt, da die maximale extrapolierte Waddickenabnahme nach einem Jahr nur 35µm beträgt.

Die mechanischen Eigenschaften konnten wegen der rißbehafteten Oberfläche nicht an den Cristobalitschichten untersucht werden. Härte, Rißzähigkeit und Elastizitätsmodul der rißfreien Schichten stimmen mit den Eigenschaften von Quarzglas überein.

Mit Härteeindrücken bei Temperaturen bis 1250°C wurde nachgewiesen, daß die Viskosität der Oxidschicht bei steigender Temperatur kontinuierlich abnimmt. Bei der vorliegenden Zusammensetzung und Oxidationsatmosphäre führt das aber nicht zu einer Beeinträchtigung der Schutzwirkung.

Bei Raumtemperatur ist die Festigkeit der Oxidschichten so hoch (bzw. der Elastizitätsmodul so niedrig), daß ein dem Probenbruch voreilendes Schichtversagen nicht auftritt. Deshalb braucht bei den vorliegenden Werkstoffen die Oxidschichtfestigkeit bei der Auslegung von Bauteilen nicht in Betracht gezogen zu werden.

Nicht nur die mechanische Stabilität der Oxidschicht, sondern auch ihr Einfluß auf die Festigkeit des SiSiC wurden bis 1370°C untersucht. Die Messungen konzentrierten sich auf zwei unterschiedlichen SiSiC-Qualitäten bei RT, sowie zwischen 1000 und 1370°C.

Bei SiSiC-Werkstoffen mit geschliffener Oberfläche wird sowohl bei Raumtemperatur als auch bei Temperaturen bis 1370°C die Festigkeit nicht signifikant von der Oxidation beeinflusst. Anders ist die Situation jedoch bei den in der Technik üblichen sandgestrahlten SiSiC-Oberflächen. Eine Festigkeitszunahme wird in diesem Fall bei höherer Prüftemperatur beobachtet. Der Effekt läßt sich durch eine Voroxidation noch verstärken, und zwar soweit, daß die Festigkeit nicht mehr signifikant geringer ist als die des geschliffenen Materials.

Eine vergleichbar große Oberflächenschädigung, die im Substrat versagensauslösend ist, führt, wenn in der Schicht vorhanden, nicht zum Probenversagen solange der Grundwerkstoff nicht auch gleichzeitig geschädigt wird. Eine Oxidationsbehandlung erhöht also die Schädigungstoleranz von SiSiC.

Trotz der abnehmenden Viskosität ist die chemische und mechanische Schutzwirkung der Schicht bis zum Schmelzpunkt von Silizium gewährleistet. Der Einbau von Al- und K-Additiven hat wegen des Stabilisierens der amorphen Teilschicht einen positiven Einfluß auf die Schutzwirkung der Oxidschichten. Stabile, amorphe SiO₂-Schichten sollten bei der Oxidation von SiSiC-Keramik, wenn immer möglich, angestrebt werden.

Literatur

- /1/ "Materials for Advanced Ceramic Heat Exchangers - Development of Coatings and Service Representative Test Methodologies for Aggressive Environments", *Geplantes Brite Euram Projekt*, 1995
- /2/ Jakel, R. und Lynen, A., "Hochtemperatur Lüfterrad aus SiSiC", *Persönliche Mitteilung*, 1993, 1994
- /3/ De Castro, L. D. und McEnany, B., "The Control of High Temperature Corrosion of Engineering Carbons and Graphites", *Corr. Sc.*, **33**, [4], 527-543, 1992
- /4/ Ullmann-Papst, S., "Qualifikation einer Ingenieurkeramik, SiSiC, für den Einsatz in korrosiven (HCl-haltigen) Atmosphären", *Doktorarbeit*, RWTH-Aachen, 1995
- /5/ Hammond, C. R., "The Elements, Silicon" in *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 65, B34-B35, Chemical Rubber Publishing Company, Boca Raton, Florida, 1984
- /6/ Deal, B. E., "Historical Perspectives of Silicon Oxidation", *The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface*, herausgegeben von Helms, C. R. and Deal, B. E., 5-16, Plenum Press, Atlanta, 1988
- /7/ Lynen, A., "Grundlagen zur Infiltration von SiC-C Verbundkörpern mit Silicium", *Doktorarbeit*, RWTH Aachen, 1995
- /8/ Wheast, R. C., Astle, M. J. und Beyer, W. H., "CRC Handbook of Chemistry and Physics", B-139, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1984
- /9/ Popp, G., "Untersuchungen zum Rißausbreitungsverhalten von Siliziumkarbid und Aluminiumoxid an Luft und im Hochvakuum bei hohen Temperaturen", *Doktorarbeit*, Universität Stuttgart, 1981
- /10/ Brede, M., "The Brittle-to-Ductile transition in Silicon", *Acta Metall.*, **41**, [1], 211-228, 1993
- /11/ Gnesin, G. G., Gridneva, I. V., Dyban, Y. P., Kurdyumova, G. G., Paderno, V. N. und Mil'man, Y. V., "Effect of Temperatur on the Character of Fracture of Self Bonded Silicon Carbide", *Poroshk. Metall.*, **3**, [183], 76-80, 1978
- /12/ Förthmann, R. und Naoumidis, A., "Einfluß der Gaskorrosion auf die Biegefestigkeit von Siliciumcarbid-Rohrwerkstoffen aus industrieller Fertigung", *DKG-Tagung*, herausgegeben von 282-289, Deutsche keramische Gesellschaft, Köln, 1990
- /13/ Mc Henry, K. D. und Tressler, R. E., "High Temperature Dynamic Fatigue of Hot-Pressed SiC and Sintered α -SiC", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59**, [4], 459-461, 1980

- /14/ Jacobson, N. S., "Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments", *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, [1], 3-28, 1993
- /15/ Deal, B. E. und Grove, A. S., "General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon", *Jour. App. Phys.*, **36**, [12], 3770-3778, 1965
- /16/ Nickel, K. G. und Quirnbach, P., "Gaskorrosion nichtoxidischer Werkstoffe", Kriegesmann, J., *Technische keramische Werkstoffe*, Deutsche Wirtschaftsdienst, Köln, 1991
- /17/ "The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface", Helms, C. R. and Deal, B. E., *173. Meeting of The Electrochemical Society*, Plenum Press, Atlanta, Georgia, 1988
- /18/ Chase, M. W., "JANAF Thermochemical Tables", American Chemical Society, Washington DC, 1985
- /19/ Heuer, A. H. und Lou, V. L. K., "Volatility Diagrams for Silica, Silicon Nitride and Silicon Carbide, and their Application to High-Temperature Decomposition and Oxidation", *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, [10], 2785-3128, 1990
- /20/ Schiroky, G. H., Price, R. J. und Sheenan, J. E., "Oxidation Characteristics of CVD Silicon Carbide and Silicon Nitride", United Technologies Research Centre, *GA Project*, GA-A18696, December, 1986
- /21/ Pareek, V. und Shores, D. A., "Oxidation of Silicon Carbide in Environments Containing Potassium Salt Vapor", *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, [3], 556-63, 1991
- /22/ Narushima, T., Goto, T., Yokoyama, Y., Iguchi, Y. und Hirai, T., "High-Temperature Active Oxidation of Chemically Vapor-Deposited Silicon Carbide in CO-CO₂-Atmosphere", *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, [10], 2521-24, 1993
- /23/ Kreysa, G., "Dechema-Werkstofftabelle", Dechema, Frankfurt am Main, 1994
- /24/ Pettit, F. S., Meier, J., Graham, M., Quadackers, W. J., Irene, E. A. und Nickel, K. G., "Oxidation Mechanisms of SiO₂ Forming Systems", *Oxidation of Metals*, [in press], 1995
- /25/ Zheng, Z., Tressler, R. E. und Spear, K. E., "Oxidation of Single-Crystal Silicon Carbide, Part I: Experimental Studies", *J. Electrochem. Soc.*, **137**, [3], 854-58, 1990
- /26/ Zheng, Z., Tressler, R. E. und Spear, K. E., "Oxidation of Single-Crystal Silicon Carbide, Part II: Kinetic Model", *J. Electrochem. Soc.*, **137**, [9], 2812-16, 1990
- /27/ Murrell, M. P., Sofield, C. J. und Sugden, S., "Silicon Transport During Oxidation", *Phil. Mag. B*, **63**, [6], 1277-1287, 1991
- /28/ Cawley, J. D. und Boyce, R. S., "A Solution of the Diffusion Equation for Double Oxidation in Dry Oxygen Including Lazy Exchange Between Network and Interstitial Oxygen", *Phil. Mag. A*, **58**, [4], 589-601, 1988

- /29/ Motzfeld, K., "On the Rates of Oxidation of Silicon and of Silicon Carbide in Oxygen, and Correlation with Permeability of Silica Glass", *Acta Chem. Scand.*, **18**, [7], 1596-1606, 1964
- /30/ Costello, J. A. und Tressler, R. E., "Oxidation Kinetics of Hot-Pressed and Sintered α -SiC", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, [6], 327-334, 1981
- /31/ Kennard, O., "Bond Lengths between Carbon and other Elements" in *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 65, F-166-7, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1984
- /32/ Liebau, F., "The Physics and Technology of Amorphous SiO_2 ", Plenum Press, New York, 1988
- /33/ Sosman, R. B., "The Phases of Silica", Rutgers University Press, New Brunswick, 1965
- /34/ Gmelin, "Handbuch der anorganische Chemie", 299, Chemieverlag, Weinheim, 1959
- /35/ Kleber, W., "Einführung in die Kristallographie", 408, VEB Verlag Technik, Berlin, 1974
- /36/ Warren, B. E., "X-Ray Determination of the Structure of Liquids and Glass", *Jour. App. Phys.*, **8**, 645, 1937
- /37/ Galeener, F. L., "The Physics and Technology of Amorphous SiO_2 ", 3, 1988
- /38/ Zachariasen, W. H., "The Atomic Arrangement in Glass", *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3841, 1932
- /39/ Lamkin, M. A., Riley, F. L. und Fordham, R. J., "Oxygen mobility in Silicon Dioxide and Silicate Glasses: a Review", *J. Eur. Ceram. Soc.*, [10], 347-367, 1992
- /40/ Weyl, W. A. und Marboe, E. C., "The Constitution of Glasses", **II**, John Wiley and Sons, New York, 1964
- /41/ Scholze, H., "Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften", Springer Verlag, Berlin, 1988
- /42/ Hirao, K. und Tomozawa, M., "Microhardness of SiO_2 Glass in Various Environments", *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, [7], 497, 1987
- /43/ Uhlmann, D. R. und Yinnon, H., "Glass: Science and Technology, Vol 1", Pergamon Press, New York, 1983
- /44/ Mencik, J., "Strength and Fracture of Glass and Ceramics", Elsevier, Amsterdam, 1992
- /45/ Mazurin, O. V., Streltsina, M. V. und Shvaiko-Shvaikovskaya, "Handbook of Glass Data, Part c", Elsevier, Amsterdam, 1987
- /46/ Touloukian, Y. S., Kirby, R. K., Taylor, R. E. und Lee, T. Y. R., "Thermal Expansion Nonmetallic Solids", Touloukian, Y. S., *Thermophysical Properties of Matter* 13, Plenum Press, New York,

- /47/ Richerson, D. W., "Modern Ceramics Engineering", Geoffrey Boothroyd, G. E. D., *Manufacturing Engineering and Materials Processing*, **8**, 399, Marcel Dekker Inc., New York, 1982
- /48/ Egmond, D. A., "Influence of Potassium and Alumium on the Mechanical and Thermal Properties of Silica", KFA-Jülich, *IB*, 1994
- /49/ Woodilla, D., Buonomo, M., Bar-on, I., Katz, R. N. und Whalen, T., "Elevated-Temperature Behavior of High-Strength Silicon Carbide", *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, [1], 248-52, 1993
- /50/ Kurth, R., "Stabile Ausbreitung von kurzen und langen Rissen in SiSiC und Si₃N₄ Strukturkeramik zur Ermittlung der Reißfähigkeit", *Doktorarbeit*, RWTH Aachen, 1995
- /51/ DIN EN 843, "Monolythische Keramik, Mechanische Eigenschaften bei Raumtemperatur", *Hochleistungskeramik*, Bestimmung der Biegefestigkeit, Berlin, 1992
- /52/ Stockmann, Y. J., "Einfluß der Oberflächenstruktur von SiSiC auf die Stärke der Oxidschicht", *Unveröffentlichte Arbeit*, 1992
- /53/ Considine, D. M., "Energy Technology Handbook", McGraw-Hill, New York, 1978
- /54/ Chekhovskoi, D. V., Ivanisov, A. V. und Proskurnev, A. Y., "Ivtanthermo", CRC Press, *Database on thermodynamic properties of individual substances*, 1993
- /55/ Chen, J. und Jung, P., "A Computerized Submicron Indenter for Hardness Measurements at Variable Temperatures", Forschungszentrum Jülich, *Berichte des Forschungszentrums Jülich*, Jül-2822, 1993
- /56/ "Fischerscope H 100 Benutzerhandbuch", Helmut Fischer GmbH + Co, Sindelfingen, 1991
- /57/ DIN 50133, "Härteprüfung nach Vickers, Bereich HV 0,2 bis HV 100", *Prüfung metallischer Werkstoffe*, Berlin, 1985
- /58/ Anstis, G. R., Chantikul, P., Lawn, B. R. und Marshall, D. B., "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack measurements", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, [9], 533-538, 1981
- /59/ Reich, T., "Versuchsdurchführung von Hochtemperatur -Vickershärteexperimenten", *Persönliche Mitteilung*, IKTS, Dresden, 1994
- /60/ Yoffe, E. H., "Elastic Stress Fields Caused by Indenting Brittle Materials", *Phil. Mag. A*, **46**, [4], 617-628, 1982
- /61/ Lawn, B. und Wilshaw, R., "Indentation Fracture: Principles and Applications", *J. Mater. Sc.*, **10**, 1049-1081, 1975
- /62/ Liang, K. M., Orange, G. und Fantozzi, G., "Evaluation by Indentation of Fracture Toughness of Ceramic Materials", *J. Mater. Sc.*, **25**, 207-214, 1990

- /63/ El Aslabi, A. M., Kleist, G., Steinbrech, R. W. und Nickel, H., "Evaluation of Indentation Fracture Toughness of Si_3N_4 using Crack Profile Measurements", *Ber. D. Keram. Ges.*, **1**, [6], 1991
- /64/ Ewalds, H. L. und Wanhill, R. J. H., "Fracture Mechanics", 304, DUM, Delft, 1984
- /65/ Stockmann, Y. J., "Toughness Evaluation of Si_3N_4 Based on Crack Propagation Studies Using Indentation Cracks", *Diplomarbeit*, TU Delft, 1992
- /66/ Bleise, D., "Rißzähigkeitsermittlung mit Härteeindrucksrissen an einer grobkörnigen Aluminiumoxid-Keramik", *Doktorarbeit RWTH Aachen 1992 und Bericht des Forschungszentrums Jülich, Jül 3068*, Forschungszentrum Jülich, 1994
- /67/ Lhermitte-Sebire, I., Colmet, R., Naslain, R., Desmaison, J. und Gladel, G., "The Adhesion Between Physically Vapour-Deposited or Chemically Vapour-Deposited Alumina and TiC-Coated Cemented Carbides as Characterized by Auger Electron Spectroscopy and Scratch Testing", *Th. Sol. Films*, **138**, 221-233, 1986
- /68/ Schulz, A., Stock, H. R., Vetter, H. und Mayr, P., "Metallographie von dünnen Hartstoffschichten", *Prakt. Met.*, **27**, 269-281, 1990
- /69/ Dransmann, G. W., "Wachstum versagensrelevanter oberflächenrisse in oxidischen Keramiken mit und ohne Umwandlungsverstärkung", *Doktorarbeit RWTH Aachen 1992 und Bericht des Forschungszentrums Jülich, Jül 2668*, Forschungszentrum Jülich, 1992
- /70/ Rongen, H., Vogel, P. und Dransmann, G. W., "Programmpaket zur Datenerfassung, Datenverarbeitung und Darstellung mit gleichzeitiger Regelung einer Versuchsanlage zur Untersuchung moderner Strukturkeramiken", Forschungszentrum Jülich, *Interner Bericht KFA-ZEL-IB-500291*, 1991
- /71/ Keetman, F. T. J., "Influence of Temperature and Oxidation on the Fracture Strength of SiSiC Ceramics", *Diplomarbeit*, TU Delft, 1995
- /72/ Frischat, G. H., "Elastic Moduli Tabulation" in *Strength of Inorganic Glass* 609-620, Plenum Press, New York, 1985
- /73/ Li, H. und Bradt, R. C., "The Indentation Load/Size Effect and the Measurement of the Hardness of Vitreous Silica", *J. non Cryst. Sol.*, **164**, 197, 1992
- /74/ Tietz, H. D., "Grundlagen der Eigenspannungen", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1982
- /75/ Stockmann, Y. J. und Fischer, W., "Eigenspannungen in Cristobalitschichten auf Si, SiC und SiSiC", *Unveröffentlichte Arbeit*, 1994
- /76/ Kleist, G., "Bruchspiegelbestimmung in SiSiC", *Persönliche Mitteilung*, 1995

- /77/ Havermans, A. C., Stein, H. N. und Stevels, J. M., "Critical Cooling Rates in Alkali Silicate Systems", *J. non Cryst. Sol.*, **5**, [77], 60, 1970
- /78/ "Crystal Ionic Radii of the Elements" in *CRC Handbook of Chemistry and Physics* CRC Press, Boca Raton, Florida, 1984
- /79/ Doerner, P., Gauckler, L. J., Krieg, H., Lukas, H. L. und Petzow, G., "B₂O₃-SiO₂", *Phase Diagramms for Ceramists*, **6**, [6455], 156-157, 1971
- /80/ Schairer, J. F. und Bowen, N. L., "K₂O Al₂O₃ SiO₂", *Phase Diagrams for Ceramists* **405**, **1**, 100, 1947
- /81/ Frischat, G. H., "Ionic Diffusion in Oxide Glasses", Adda, Y., Le Claire, A. D., Slifkin, L. M. and Wohlbier, F. H., *Diffusion and Defect Monograph Series* **3/4**, 182, Trans Tech, S. A., Aedermannsdorf, Schweiz, 1975
- /82/ JCPDS-ICOD, '39-1425 Cristobalite, syn', 1989
- /83/ Revesz, A. G., "The Role of Hydrogen in SiO₂ Films on Silicon", *J. Electrochem. Soc.*, **126**, [1], 122-130, 1979
- /84/ Bansal, N. P. und Doremus, R. H., "Handbook of Glass Properties", Academic Press, Inc., Orlando, 1986
- /85/ Drazic, G., Förthmann, R. und Naoumidis, A., "Basic Studies of the Corrosion of SiC by Silicate Melts", *J. Mater. Sc.*, **28**, 2377-2384, 1993
- /86/ Röttenbacher, R., "SiSiC- Ein Material für Hochtemperatur-Wärmetauscher", *Sprechsaal*, **116**, [3], 163-167, 1983
- /87/ Wheast, R. C., Astle, M. J. und Beyer, W. H., "CRC Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, Boca Raton, Florida, 1984

Anhang A. Liste der benutzten Abkürzungen und Symbole

Wo möglich wird für die Größen das Système Internationale benutzt. Die chemischen Elemente und Verbindungen werden bezeichnet wie im Handbook of Chemistry and Physics beschrieben /87/.

A	Oberfläche
Al997	Al ₂ O ₃ , 99,7% Reinheit
a _{O2}	Sauerstoffaktivität an der Schichtoberfläche
b	Probenbreite
c	Halbe Oberflächenrisslänge eines Härteeindrucks
c ₁	Konstante die V _{O2} mit p _{O2} verknüpft
c ₁ [*]	Konstante, die V _{O2} mit der Sauerstoffkonzentrationsdifferenz über die Oxidschicht verknüpft
c ₂	Konstante die R _{O2} mit d verknüpft
c ₃	Konstante die den Schichtdickenzuwachs mit J _{O2} verknüpft
c _{O2}	Sauerstoffkonzentration an der Schichtoberfläche
CVD	Chemical Vapour Deposition, Abscheidung aus der Gasphase durch eine chemische Reaktion
d	i) Schichtdicke ii) Diagonale eines Härteeindrucks
DIN	Deutsche Industrie Norm
D _{O2}	Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in SiO ₂
E	Elastizitätsmodul
EDX	Energie Dispersive Elementanalyse
E _{Schicht}	Elastizitätsmodul der Schicht
eSiSiC	Extrudierte SiSiC Qualität (Cesiwid)
ESK	Elektro Schmelzwerke Kempten
E _{Substrat}	Elastizitätsmodul des Substrats
F	Mechanische Belastung im Biegeversuch

gSiSiC	Schlickergegossene SiSiC Qualität (SIK)
h	Probenhöhe
H	Härte
HPSiC	Heißgepreßte SiC Qualität (ESK)
H _v	Vickers Härte nach DIN
ICP-OES	<u>I</u> nductive <u>C</u> oupled <u>P</u> lasma- <u>O</u> ptical <u>E</u> mission <u>S</u> pectroscopy, chemische Analyse- methode
J _{O2}	Sauerstoffstrom durch die Oxidschicht
k	Parabolische Wachstumskonstante
K _c	Kritische Spannungsintensität
K _{comp}	Berechnete Rißzähigkeit (unter Vernachlässigung thermischer Druckeigenspan- nungen)
K _R	Rißzähigkeit
K _{res}	Spannungsintensität durch Härteindruckeigenspannungen
K _{tens}	Berechnete Rißzähigkeit (unter Vernachlässigung thermischer Zugeigenspan- nungen)
K _{therm}	Spannungsintensität aufgrund thermischen Eigenspannungen
KZ	Koordinationszahl
l ₁	Äußerer Auflageabstand im Biegeversuch
l ₂	Innerer Auflageabstand
m	Molekulargewicht
mol/o	Molprozent
p	Druck
P	i) Last beim Härteeindruck ii) Last bei Ritztest
P _c	Übergangslast bei Ritztest
pSiSiC	Gepreßte SiSiC Qualität (SIK)
PVD	Physical Vapour Deposition, physikalische Abscheidung aus der Gasphase
r	Si-O-Abstand

R	Rundheitsparameter
REM	Rasterelektronenmikroskopie
R_{O_2}	Widerstand einer Oxidschicht gegen Sauerstoffdiffusion
rSi	Elektronisch reines Silizium (Verunreinigungen <0,1%)
SIK	Schunk Ingenieur Keramik
SIMS	Sekundär Ionen Massen Spektroskopie (<u>S</u> ekundary <u>I</u> on <u>M</u> ass <u>S</u> pektroskopie)
SNMS	Sekundär Neutronen Massen Spektroskopie (<u>S</u> ekundary <u>N</u> eutron <u>M</u> ass <u>S</u> pektroskopie)
t	i) Zeit ii) Eindringtiefe
T	Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
uSi	Silizium, mit größerem Anteil an Verunreinigungen (Mn, Fe, Al, B)
V	Volumen
v/o	Volumenprozent
V_{O_2}	Treibende Kraft für Sauerstoffdiffusion
w/o	Gewichtsprozent
WE	Willkürliche Einheiten
x	Volumenfraktion
γ	Oberflächenspannung
θ	Si-O-Si-Winkel in SiO_2
ρ	Dichte
σ	Spannung
σ_B	Biegebruchspannung
$\sigma_{f, \text{Schicht}}$	Bruchspannung in der Schicht
$\sigma_{f, \text{Substrat}}$	Bruchspannung im Substrat
σ_{Schicht}	Spannung in der Schicht bei mechanischer Belastung
σ_{Substrat}	Spannung im Substrat bei mechanischer Belastung

φ	Spitzenwinkel eines Indenters
ψ^*	Geometriekonstante, Abhängig von Probengeometrie und Rißgeometrie

Danksagung

Der Dank der Autoren gilt Dr. D. Bleise, Dr. R. Kurth, Dr. S.Ullmann-Papst, Ir. F.T.J. Keetman und Ir. D.A. van Egmond für die experimentelle Unterstützung und die große Diskussionsbereitschaft.

Für die längere und fruchtbare Zusammenarbeit bei der Bestimmung der Hochtemperaturfestigkeiten möchten wir Herrn Dipl.-Ing. R. Jakel (TU-Clausthal, IMW) besonders danken. Die Durchführung der Hochtemperaturhärtemessungen wäre ohne die Unterstützung von Dr. T. Reich (FhG, IKTS Dresden) nicht möglich gewesen.