

Einfluss der Herstellungsparameter auf die mechanischen Eigenschaften von Si-(B-)C-N-Precursorkeramiken

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Arndt Bauer

aus Stuttgart

Hauptberichter:	Prof. Dr. rer. nat. F. Aldinger
Mitberichter:	Prof. Dr. rer. nat. h.c. mult. G. Petzow
Vorsitz:	Prof. Dr. rer. nat. E. Arzt
Tag der mündlichen Prüfung:	09.04.2002

Max-Planck-Institut für Metallforschung

Stuttgart

Danksagung

Das Erstellen dieser Arbeit am Max-Planck-Institut für Metallforschung wäre ohne die Hilfe vieler Personen nicht möglich gewesen.

Aus diesem Grund möchte ich danken:

Herrn Prof. Dr. F. Aldinger für die Überlassung dieses interessanten Themas und die Möglichkeit, diese Arbeit am PML anzufertigen.

Herrn Prof. Dr. G. Petzow für die Übernahme des Mitberichters.

Herrn Prof. Dr. E. Arzt für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Herrn Dr. J. Bill, Dr. G. Thurn und Dr. Zimmermann für die Betreuung der Arbeit.

Meinen Kollegen in der Arbeitsgruppe Mechanik, Dr. Jérôme Canel und Dr. Martin Christ für die intensive Einweisung in die Materie und das Forschen als Team in praktischen und theoretischen Fragen.

Herrn Reinhard Mager für die sehr sorgfältige Probenherstellung und die Betreuung der mechanischen Prüfmaschinen.

Herrn Peter Gerstel für die Unterstützung im chemischen Labor und für der Vernetzungen und Hydroborierungen von Ceraset.

Frau Sabine Nast für die stetige Hilfsbereitschaft im Labor, an den Schutzgasboxen und am Porosimeter.

Der Schwimm-, Lauf- und Fußballgruppe dafür, dass sie auch außerhalb der Wissenschaft versucht, die Atmosphäre unter der Belegschaft auf hohem Niveau zu halten.

Den Bewohnern des Bürogangs im Erdgeschoss und ihre Besucher, die immer wieder versucht haben, auflockernde Arbeitspausen zu schaffen.

Inhaltsverzeichnis

1. Symbolverzeichnis	5
2. Summary	7
3. Zusammenfassung und Ausblick	14
4. Einleitung	17
5. Literaturübersicht	19
5.1. Struktur und Eigenschaften von Gläsern	19
5.2. Struktur von Precursorkeramiken	22
5.3. Herstellung von Precursorkeramiken	23
5.4. Eigenschaften von Precursorkeramiken	25
5.4.1. Thermische Eigenschaften	25
5.4.2. Hochtemperaturkriechverhalten	28
5.4.3. Bruchmechanische Eigenschaften	34
6. Experimentelle Methoden	35
6.1. Herstellung von Precursorkeramiken	35
6.1.1. Ausgangsmaterialien	35
6.1.2. Vernetzung	37
6.1.3. Pulverherstellung	37
6.1.4. Formgebung	37
6.1.5. Pyrolyse	41
6.2. Materialanalysenmethoden	41
6.2.1. Lichtmikroskopie	41
6.2.2. Rasterelektronenmikroskopie	41
6.2.3. Transmissionselektronenmikroskopie	41
6.2.4. Elementanalyse	42
6.2.5. Porosimetrie	42
6.2.6. Partikelgrößenbestimmung	43
6.2.7. Röntgenbeugung	43
6.3. Thermische und mechanische Analysen	43
6.3.1. Thermomechanische Analyse (TMA)	43
6.3.2. Dynamische Mechanische Analyse (DMA)	43
6.3.3. Thermogravimetrie (TG)	44
6.3.4. Druckkriechversuche	44

6.3.5. Biegekriechversuche	45
6.3.6. Elastizitätsmodul	46
6.3.7. Double-Cantilever-Beam (DCB) Rissfortschrittmessungen	47
6.3.8. Rissausbildung durch Härteeindrücke	48
7. Ergebnisse	49
7.1. Optimierung der Herstellungsbedingungen	49
7.1.1. Vernetzung	49
7.1.2. Warmpressen	51
7.1.3. Partikelgröße	57
7.1.4. Pyrolyse	59
7.2. Thermische Eigenschaften	62
7.3. Hochtemperaturverformung	64
7.3.1. Abhängigkeit der Druckkriechverformung von den Herstellungsbedingungen	64
7.3.2. Zeit- und Spannungsabhängigkeit des Druckkriechverhaltens	66
7.3.3. Temperaturabhängigkeit des Druckkriechverhaltens	68
7.3.4. Zeit- und Temperaturabhängigkeit der freien Schrumpfung	68
7.3.5. Anelastisches Verhalten unter Druckbeanspruchung	69
7.3.6. Zeit- und Spannungsabhängigkeit des Biegekriechverhaltens	70
7.3.7. Temperaturabhängigkeit des Biegekriechverhaltens	72
7.3.8. Lage der neutralen Faser unter Biegebeanspruchung	73
7.3.9. Entwicklung der Dichte und Porosität während des Kriechens	75
7.3.10. Oxidation und Kristallisation	76
7.4. Bruchmechanisches Verhalten	78
7.4.1. Rissfortschrittmessungen	78
7.4.2. Rissöffnungsprofile	81
8. Diskussion	84
8.1. Abhängigkeit der Materialeigenschaften von den Herstellungsbedingungen	84
8.1.1. Dichte und Porosität	84
8.1.2. Hochtemperaturstabilität	86
8.1.3. Hochtemperaturverformung	87
8.1.4. Bruchfestigkeit	88
8.1.5. Bruchzähigkeit	88
8.1.6. Elastizitätsmodul	90

8.1.7. Schlussfolgerungen	91
8.2. Modellierung der Hochtemperaturverformung	93
8.2.1. Das Freie-Volumen-Modell	93
8.2.2. Zeitabhängigkeit der Viskosität unter Druckbeanspruchung	96
8.2.3. Temperaturabhängigkeit der Viskosität unter Druckbeanspruchung	97
8.2.4. Zusammenhang zwischen Schrumpfung und Viskosität	99
8.2.5. Zeit- und Spannungsabhängigkeit der Anelastizität unter Druckbeanspruchung	100
8.2.6. Temperaturabhängigkeit der Anelastizität unter Druckbeanspruchung	102
8.2.7. Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Viskosität unter Biegebeanspruchung	105
8.2.8. Vergleich von Druck- und Zugbeanspruchung	106
8.2.9. Zusammenhang zwischen Viskosität und Diffusivität	107
Anhang: Das Trap-Modell	111
Literaturverzeichnis	115

1. Symbolverzeichnis

a	Radius einer Senke
a', a'', a_D	Konstanten
a_n	anelastisch
b	Biegebeanspruchung
b, b_0	Korngröße, Anfangskorngröße
B	Konstante
A	zeit- und temperaturabhängiger Anteil der Kriechverformung
c	Risslänge
c_f, c_0, c_{f_0}, c_D	Anzahl, Gleichgewichtswert und Anfangswert an Flussdefekten bzw. diffundierenden Defekten
C	diffundierende Teilchen
C_d	Konstante
BC1, BC2	1. und 2. Hydroborierung von Ceraset
d	Druckbeanspruchung
d, d_{eff}, d'	Dimensionalität, effektive und konfigurale Dimensionalität
D	Diffusionskoeffizient
D_0	Konstante
e	Länge der Biegeprobe
E, E'	E-Modul, planarer E-Modul
E_n	Eigenwerte
F	Kraft
G^*	Geometriefaktor bei der Biegeverformung
f_p, f_m	Durchbiegung am Punkt der inneren bzw. äußeren Rollen des Biegeauflagers
h	Höhe der Biegeprobe
h_K	halbe Dicke der DCB-Probe
I	Flächenträgheitsmoment der Biegeprobe
k	Boltzmannkonstante
k_s, k_f, k_D	spannungsabhängige bzw. unabhängige Sprungfrequenz eines Flussdefekts bzw. eines diffundierenden Defekts
K, K_{tip}	Bruchzähigkeit, intrinsische Bruchzähigkeit
$l_0, l_{d,b,z}$	Anfangslänge und Länge der Kriechprobe
l, l_p	Abstand der äußeren bzw. inneren Rollen des Biegeauflagers
L	Charakteristische Länge der Stokes-Einstein-Relation
m	Konstante
n	Spannungsexponent
\bar{N}	mittlere Anzahl von Senken
$n_c(r,t), n_c'(r,t)$	gemittelte Verteilung von C im Gesamten und innerhalb der Sphäre
p	Abstand zwischen den äußeren und inneren Rollen des Biegeauflagers
$P_k, P\{S\}$	Poissonverteilung, Verteilungen von Senken
Q, Q_{an}	Aktivierungsenergie der plastischen bzw. anelastischen Verformung
Q^{-1}	Güte ⁻¹
s	Schrumpfung
S	Senken
r	Biegeradius
R	Radius der Sphäre
t	Zeit
T	Temperatur

$\tan \delta$	Dämpfung
u	Halbe Rissaufweitung (COD)
v	Volumen mit Senken
v_A	Atomvolumen
v_0, v_D	Volumen eines Flussdefekts bzw. diffundierenden Defekts
v^*	kritischer Wert eines Atomvolumens
v_d	Volumen der d-dimensionalen Sphäre
v_f	Freies Volumen
x	Distanz zur Rissspitze (COD)
Y	Konstante der COD-Rissöffnungsfunktion
z	Zugbeanspruchung
β	KWW-Stretching-Exponent
$\varepsilon, \dot{\varepsilon}$	Dehnung, Dehnrate
$\varepsilon_0, \varepsilon_a$	KWW-Konstanten
γ_0	lokale Verformung eines Flussdefekts
ξ	Geometriefaktor
γ_d	Konstante
$\dot{\gamma}$	Scherrate
δ, δ_a	Rissöffnung bzw. Rissaufweitung
$\eta, \eta_0, \dot{\eta}$	Viskosität, Anfangsviskosität, Zeitliche Ableitung der Viskosität
$ \eta , \eta', \eta''$	Betrag, Realteil- und Imaginärteil der komplexen Viskosität
κ	Anzahl Senken
κ_D	zeitunabhängiger Parameter
ν	Poissonzahl
ν_0	Debeyefrequenz
ρ_S, ρ_C	Verteilung von Senken bzw. Teilchen C
σ, σ_0	Spannung, Normierte Spannung
τ	Scherspannung
τ_{rel}, τ_0	KWW-Konstanten
λ, λ_D	Distanz eines Sprunges von Flussdefekten bzw. diffundierenden Defekten
Δf	Durchbiegung zwischen den inneren Rollen des Biegeauflagers
Δv_f	Änderung des makroskopischen Volumens
Φ_n	Eigenfunktion
Γ	Gammafunktion
Ω	mittleres Atomvolumen
ψ	Funktion der KWW-Differentialgleichung
COD	Crack-Opening-Displacement
DCB	Double-Cantilever-Beam
DMA	Dynamische-Mechanische-Analyse
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
IR	Infrarotspektroskopie
KWW	Kohlrausch-William-Watts
TG	Thermogravimetrie
REM	Rasterelektronenmikroskop
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TMA	Thermomechanische Analyse
XRD	Röntgenbeugungsanalyse

2. Summary

2. 1. Optimisation of Processing Parameters for Ceramics Derived from Ceraset

Pyrolysis of polymer precursors leads to a promising class of amorphous ceramics, because they are known to exhibit high temperature stability, high creep resistance, retarded crystallization behavior and low oxidation rates. The commercially available polysilazane CerasetTM was used to obtain amorphous Si-C-N-ceramics. Investigations in the quaternary system Si-B-C-N were performed with hydroborated CerasetTM and the polyborosilazane MW33. It is one aim of this work to explore the production of monolithic precursor-derived ceramics from polymer powders. The optimisation of processing steps such as precursor synthesis, polymer cross linking, milling, powder compaction and pyrolysis are reported.

The fabrication of monolithic ceramics included thermal crosslinking for 1 to 13 h at temperatures ranging from 250 °C to 380 °C to receive a non-melttable solid. The hard glassy bodies were ground with a tungsten carbide ball mill for 1–2 h and sieved in Argon with different mesh sizes ranging from 32 µm to 200 µm for 1-5 h. Various fractions were mixed to obtain controlled particle size distributions. The polymer powders were densified by warm pressing in graphite dies under a uniaxial compressive stress at temperatures from 250 °C to 350 °C, taking advantage of the plastic deformability of the polymer. The green body was then thermolysed under argon atmosphere at 1050 °C for four hours with a heating rate of 25 K/h.

All variations of processing steps are overviewed in table 2.1, whereas the obtained total porosity of the pyrolysed ceramic for every set of parameters is documented.

The degree of cross linking is investigated by thermo-mechanical analysis (TMA) of green bodies. In these experiments, the shrinkage or extension was measured during heating under argon atmosphere. An increase of the length at the beginning of the heat treatment indicates the thermal expansion of the sample and an inversion of the compaction process due to the formation of gaseous species above the cross linking temperature. At higher temperatures, the length decreases due to the ceramic conversion. The temperature of maximum expansion is an essential information for uniaxial compaction of the polymer powders, because it is the limiting temperature for uniaxial warm pressing. Above this temperature, the samples tend to shrink in the warm pressing die. The maximum of the linear expansion is shifted to higher temperatures for higher cross linking temperatures, because a lower amount of gaseous species evaporates during pyrolysis.

The porosity of bulk ceramics was measured as a function of the warm pressing conditions. The total porosity decreases with rising warm pressing temperatures under all cross linking conditions. However, the minimum total porosity which can be achieved in crack-free ceramics is restricted to 11 % for all cross linking conditions. It is necessary that the green body contains some open porosity suitable as pathways for the reaction gases during pyrolysis. The investigations also revealed, that the optimal pressing temperature rises with higher cross linking temperature, because the viscosity window, which is suitable for compaction, is

Crosslinking Temperature (°C)	Warmpressing Temperature (°C)	Polymer Particle Size (µm)	Pyrolysis Temperature (°C)	Total Porosity (%) *cracked
250	240	<128	1050	40
	250			11
	260			12
	280			11
	300			11*
300	270	<128	1050	40
	280			22
	290			11
	300			11
350	280	<128	1050	20
	290			11
	300			11
380	300	<128	1050	24
	330			17
	340			11
	350			7*
	360			10*
380	340	>128,<200	1050	26
	340	30% >32,<128 70% >128,<200		20
	340	50% >32,<128 50% >128,<200		12
	340	>32, <128		11
	360	>128,<200		11
350	290	<128	290	7
			400	21
			500	27
			600	24
			800	18
			1050	11

Table 2.1:

Overview of all processing parameters like crosslinking temperature, polymer particle size, warm pressing temperature and pyrolysis temperature and the resulting porosities of the ceramics.

shifted to higher temperatures. By a variation of the particle size distribution by mixing of small and large particles, it is obvious, that the porosity of the pyrolysed ceramic is lower for a higher fraction of small particles in the mixture. The porosity decreases from 26% to 11%, if the extreme conditions of 100% large and 100% small particles are compared. Further investigations exhibit, that the porosity of ceramics produced with only large particles can be reduced to the same value as the ceramic produced with small particles, if the pressing temperature is raised to 360 °C instead of 340 °C. Therefore, it is not possible to reduce the total porosity of the ceramic below the value of 11 % by variation of the particle size distribution via mixing of different particle size fractions.

The evolution of porosity and the change in density during pyrolysis was determined using specimens with identical cross linking and pressing temperature pyrolysed at different temperatures with identical heating rate of 25K/h. Additionally, the mass loss during pyrolysis was investigated using thermogravimetric analysis. Between 290 °C and 500 °C, an increase of porosity from 7 % to 27 % was measured. In this temperature regime, the mass loss, caused by the beginning evaporation of gaseous species, dominates the evolution of porosity. Above 500 °C, the porosity decreases again. In this temperature regime, the decrease of porosity is related to an overall shrinkage as determined by TMA and an increase of the theoretical density from 1.6 g/cm³ to 2.6 g/cm³. Shrinkage tends to be correlated with decreasing porosity, while the mass loss increases the amount of porosity.

Summarising these investigations, the influence on the properties of precursor-derived ceramics are strongly interdependent, such that the processing conditions have to be optimised iteratively. General observations furnished by the present study can be transferred to others polymers. By combining all influences of all investigated parameters, it can be concluded, that the minimal achieved porosity was about 11 %. This value could be achieved with different choices of parameters and was only dependent on the value of the total porosity of the green body (7 %).

2.2 High Temperature Creep Deformation of Si-C-N-Precursor-Derived Ceramics

In addition to the excellent thermal resistance, Si-C-N-Precursor-Derived Ceramics exhibit a high creep resistance. Viscosities at 1500 °C were measured up to 10¹⁶ Pa s. This extraordinary resistance can be attributed to the processing without sintering additives with low melting points needed for conventional sintered ceramics.

In this work, systematic high temperature creep experiments at constant temperatures between 1350 °C and 1500 °C and constant stresses ranging from 5 MPa to 300 MPa are reported. It is the goal to describe the high temperature deformation in detail and to interpret the data with respect to the evolution of their structure.

During an entire compression creep test of amorphous Si-C-N precursor ceramics, the creep rates decrease by about two orders of magnitude. Even up to times in the order of 10^6 s, no constant creep rates are found. This means that only primary creep and no stationary creep is observed. This is a first indication, that the amorphous ceramic undergoes a structural relaxation during the creep test.

To analyze the stress dependence of the deformation, the creep rates at 1400 °C show a linear correlation of creep rate and stress for all times. This is equivalent to a stress exponent of one. Therefore, the creep deformation can be interpreted as a diffusion controlled deformation. All linear fits intersect the x-axis at one specific point, which is not equal to the origin. This effect can be attributed to the free shrinkage of the ceramic. Since a stress exponent of one was measured, it is justified to calculate the Newtonian viscosity according to $\eta = \sigma / 3\dot{\epsilon}$, where $\dot{\epsilon}$ denotes the axial creep rate. Due to free shrinkage of the material which occurs simultaneous to Newtonian viscous flow, the shrinkage has to be subtracted from the original data.

Looking at the time dependence of the viscosity, a linear increase with time is observed.

The linear increase of the viscosity during the creep test is predicted by the free volume model, which is explained by a structural relaxation of the amorphous material. The structural relaxation is independent of the applied stress and solely caused by the annealing treatment during the creep test.

Creep tests have also been performed at a constant stress of 100 MPa and different temperatures between 1350 °C and 1500 °C, and the viscosities have been calculated (free shrinkage was subtracted).

To explore the temperature dependence of the viscosity, a linear function for the evolution of time has been fitted separately to the viscosity data for all temperatures according to:

$$\eta = \eta_0 T \exp\left(\frac{Q}{kT}\right) + mkTt. \quad (2.1)$$

To explain the temperature dependence of the viscosity within the free volume model and to estimate the activation energy for movement and annihilation of flow defects, the first term of equation (2.1) was verified. Therefore, the initial viscosity η_0 divided temperature has been plotted in logarithmic scale versus the inverse temperature. The predicted linear correlation was confirmed. From a linear regression of the data, the activation energy Q for the movement and annihilation of flow defects is calculated to be 880 ± 40 kJ/mol.

In initial stages of the creep experiment, there is still a deviation between the measured and calculated viscosity which is proved to be anelastic deformation.

In order to explore the stress and time dependence of the anelastic deformation, the free shrinkage and the irreversible viscous deformation were subtracted from the original data yielding the anelastic deformation rates. The anelastic deformation rates for a temperature of 1400 °C and different stresses show also decreasing deformation rates and a parallel progression.

A well known equation for an empirical description of relaxation processes was already formulated 150 years ago by Kohlrausch and successfully applied to different classes of materials:

$$\varepsilon_{\text{an}}(T, t) = \varepsilon_0 \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_{\text{rel}}(T)}\right)^\beta\right), \quad (2.2)$$

$$\tau_{\text{rel}}(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{Q_{\text{an}}}{RT}\right). \quad (2.2b)$$

The differentiation of the so-called Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) stretched exponential function has been fitted to the data of the creep tests at 1400 °C with different stresses. They show a good accordance. The preexponential factor ε_0 exhibits a pronounced stress dependence. Therefore, ε_0 is plotted versus the applied stress. A linear correlation between ε_0 and the applied stress σ was found.

Also the anelastic deformation rate for tests performed at 100 MPa and different temperatures show a good correlation as well. It indicates that the relaxation time τ_{rel} seems to be strongly temperature dependent. To obtain the activation energy Q_{an} , the parameter τ_{rel} is plotted in logarithmic scale against the inverse temperature. A linear fit reveals an activation energy of 1.1 ± 0.3 MJ/mol.

The mean stretching exponent β is determined to be 0.47 ± 0.07 . This value can be explained within the trap model. This model is based on the idea, that in glasses there exists a static distribution of traps or sinks towards which excitations diffuse and disappear. In this model, the stretching exponent is defined as $\beta = d/(d + 2)$ where d is the dimensionality. An effective dimensionality $d = 3/2$, which took long range forces into consideration, namely Coulomb forces leads to a sensible stretching exponent $\beta = 3/7 = 0.43$.

In addition to the compression creep experiments, bending creep experiments at isothermal temperatures in order to estimate the relation between the compression and tension component in precursor-derived material have been performed. To find the neutral axis in the bending sample, various deformations of the bar have been calculated by measuring several distances parallel to the compression axis on the polished side before and after the creep test. The neutral axis was found in the middle of the sample at two tests performed at 1400 °C between 30 and 40 MPa. This corresponds to a symmetry between tension and compression in these ceramics. Further confirmation was gained by finding a stress exponent of one for both modes, similar deformation rates when performing tests at same conditions and activation energies in the same range.

2.3. Fracture Toughness of Amorphous Precursor Derived Si-C-N Ceramics

Only few investigations have been dedicated to the fracture mechanics on these materials. In this work, data on toughness measurements have been achieved utilizing bulk and indentation techniques. The double cantilever beam method (DCB) was used to study crack propagation. To determine the intrinsic toughness, the crack opening displacements (COD) of indentation cracks were determined.

The double cantilever beam method initiates the crack at a notch of a sample by loading via a zirconia wedge. Crack propagation is observed in-situ with a system consisting of an optical long distance microscope, a CCD camera and a digital video recorder.

Two different processed samples with polymer particle sizes $< 20 \mu\text{m}$ and between $32 \mu\text{m}$ and $128 \mu\text{m}$ have been chosen. In both cases, the crack did not follow a straight line but was deflected at particle interfaces and pores. This effect was stronger for samples with bigger particles.

By recording the crack propagation with a digital video equipment, one can calculate the crack velocity and the fracture toughness as a function of the crack length. It is obvious,

that the crack velocity was not constant during the experiment. This is also an indication of the influence of the microstructure consisting barriers, where the crack was slowed down. The fracture toughness is plotted as a function of crack length. The toughness rises from start values of $1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ to a plateau with values in the order of $2.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ in the case of big particles. Obtained peaks in the R-curve can be attributed to particle barriers in the microstructure as discussed above. Comparing the R-curve of the sample with small particles with the R-curve of the sample with big particles, the R-curve plateau only reaches values of about $1.2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. This difference is most likely due to the smaller barriers in the microstructure of the sample with small particles. The observed R-curves are also found in the case of polycrystalline ceramics, where cracks are deflected at the grain boundaries. However, crack growth experiments with amorphous precursor-derived ceramics should be extended in the future to cast specimen without internal interfaces to exclude other reasons for the R-curve effect.

It was evident, that the intrinsic or crack tip toughness cannot be obtained with the double cantilever beam method, since the toughness is rising rapidly with increasing toughness. Therefore, an indentation technique was utilized. Crack tip toughness measurements have been carried out using the crack opening displacement (COD) method. Vickers indentations have been placed within individual particles on a polished surface. Indentation loads of 300 g have been chosen to initiate a radial crack system small enough to ensure that the crack system around the Vickers indents develops within an individual particle. The obtained cracks are observed using a field emission scanning electron microscope with high resolution. The micrographs of small areas have been assembled digitally to investigate the crack opening along the entire crack. The crack opening in dependency of the crack length can be fitted using an empirical function

$$u = \frac{K_{\text{tip}}}{E'} \sqrt{\frac{8x}{\pi}} + Y x^{\frac{5}{2}}. \quad (2.3)$$

The fitted obtained values for the intrinsic toughness are in the range of $0.7\text{-}0.9 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. The values of fracture toughness, obtained by the COD-method, are in accordance with the starting values of the R-curve. Furthermore, these values of the fracture toughness are in the same order as for oxide glasses. Because of these low values of the intrinsic toughness, the use of a toughening mechanism will be inevitable to make these materials candidates for long term applications.

3. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit ist es, den Herstellungsprozess für Precursorkeramiken zu optimieren und den Einfluss einzelner Herstellungsparameter auf die Eigenschaften und insbesondere auf die Hochtemperaturkriechverformung von Si-(B)-C-N-Precursorkeramiken zu charakterisieren.

Am Beispiel eines kommerziell erhältlichen Polysilazans Ceraset werden als wichtigste Parameter die Vernetzungstemperatur der Polymere, die Polymerpartikelgröße nach dem Mahlen und Sieben sowie die Press- und Pyrolysebedingungen betrachtet. Dabei zeigt sich, dass die geringste Porosität einer Keramik, die über das Pressen von Polymerpulver erhalten werden kann, bei etwa 11 % liegt. Es stellt sich heraus, dass vor allem die Porosität des gepressten Grünlings für die Enddichte der Keramik ausschlaggebend ist und im optimalen Fall etwa 7 % beträgt. Von spezieller Bedeutung ist dabei die offene Porosität. Die nach außen offene Porenkanäle werden benötigt, um während der Pyrolyse ein Entweichen der Gase aus dem Grünling zu ermöglichen. Die Porosität des Grünlings hängt von der Viskosität des Polymers während des Pressvorgangs ab und kann deshalb über die Parameter Vernetzungsgrad und Warmpresstemperatur gesteuert werden.

Um die benötigte minimale Porosität des Grünlings zu reduzieren und den Anstieg der Porosität während der Pyrolyse einzudämmen, besteht ein zukünftiges Ziel darin, präkeramische Polymere zu synthetisieren, die insgesamt weniger Gase und insbesondere überwiegend Wasserstoff produzieren. Eine weitere Reduzierung der Porosität der Keramik kann mithilfe der hohen Drücke einer isostatischen Presse erzielt werden, indem teilpyrolisiertes und partiell ausgegastetes Pulver verpresst wird. Es stellt sich allerdings heraus, dass dabei die Randbereiche stärker verdichten als die Probenkernbereiche und deshalb das Entweichen der Gase behindert wird.

Es ist bekannt, dass der Einbau von Bor in das System Si-C-N die Hochtemperaturstabilität auf bis zu 2000 °C erhöht. Um einen Einfluss der Herstellung von Formkörpern über das Verpressen von Polymerpulvern auf die Hochtemperaturstabilität zu untersuchen, wurden Hydroborierungen von Ceraset durchgeführt.

Zusätzlich zur Dichte und Hochtemperaturstabilität werden weitere Eigenschaften wie die Hochtemperaturverformung, die Bruchzähigkeit, der Elastizitätsmodul und die Biegefestigkeit von Precursorkeramiken in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen ermittelt. Eine simultane Maximierung aller untersuchten Eigenschaften ist nicht möglich, so dass für bestimmte Anforderungsprofile Kompromisse gesucht werden müssen. Als Parameter mit der größten Wirkung auf die Eigenschaften hat sich die Partikelgröße erwiesen. Große Partikel

haben einen positiven Einfluss auf die Bruchzähigkeit und die Hochtemperaturstabilität, wohingegen kleine Partikel sich vorteilhaft auf die Hochtemperaturkriechverformung und die Biegefestigkeit auswirken.

Für die oben genannten Eigenschaften sind die intrinsischen Werte noch unzureichend charakterisiert, weshalb es von großem Interesse ist, in Zukunft Formkörper ohne innere Grenzflächen wie z.B. gegossene Materialien zu untersuchen.

Die Hochtemperaturverformung wurde durch Experimente bei konstanten Spannungen und Temperaturen zwischen 1350 und 1500 °C untersucht. Es wurde eine detaillierte Charakterisierung der Zeit-, Spannungs- und Temperaturabhängigkeit sowohl unter Druck- (bis 300 MPa) als auch unter Biegebeanspruchung (bis 50 MPa) durchgeführt. Dabei wird bei beiden Beanspruchungsarten selbst bei einer Versuchsdauer von bis zu zwei Wochen kein stationäres Kriechen beobachtet. Die Dehnraten sinken vielmehr auf Werte unterhalb der Nachweisgrenze ab. Betrachtet man die Spannungsabhängigkeit der Dehnraten bei beiden Beanspruchungsarten, so wird ein Spannungsexponent von eins ermittelt, der für Newton'sches Fließen typisch ist. Neben der spannungsabhängigen Verformung kann im Falle der Druckverformung die gleichzeitig stattfindende freie Schrumpfung nachgewiesen werden. Es wird versucht, das Freie-Volumen-Modell, das ursprünglich zur Beschreibung der Relaxation in metallischen Gläsern entwickelt und inzwischen vor kurzem erfolgreich auf Precursorkeramiken übertragen wurde, auch bezüglich der Gültigkeit für die hier untersuchten Materialien zu überprüfen. Der postulierte lineare Verlauf der Newton'schen Viskosität in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit unterhalb der Glasübergangstemperatur kann sowohl unter Druck- als auch unter Biegeverformung bestätigt werden. Außerdem wird für beide Belastungsarten gefunden, dass die Temperaturabhängigkeit im Einklang mit der Vorhersage des Freien-Volumen-Modells ist. Ferner lässt bei der Biegebeanspruchung die Lage der neutralen Faser in der Mitte der Biegeprobe auf eine Symmetrie zwischen Zug- und Druckverformung schließen. Diese Symmetrie schließt einen Zugverformungsanteil aufgrund von Kavitätenbildung aus.

Zusätzlich zur plastischen Verformung und freien Schrumpfung wird unter Druckverformung in den ersten ca. 40 000 s anelastische Relaxation gefunden. Die Kohlrausch-William-Watts-Gleichung kann zur Beschreibung dieser Verformung herangezogen werden. Die anelastische Dehnraten zeigen ebenso wie die plastische Verformung einen linearen Zusammenhang mit der angelegten Spannung. Der Stretching-Exponent β der Kohlrausch-William-Watts-Gleichung wird zu 0.47 ± 0.07 ermittelt. Das sogenannte Trap-Modell, das die Relaxation durch die Diffusion in Senken beschreibt, ordnet für die Dimensionalität, bei wel-

cher die Relaxation stattfindet, einen Wert von $d = 3/2$ zu. Als Aktivierungszentren werden langreichweitige Kräfte angenommen.

Anelastische Daten sind zum Zeitpunkt der Abfassung dieser Arbeit nur unzureichend vorhanden. Um die genauen Mechanismen der Relaxation zu verstehen und die Streuung des Streching-Exponenten zu reduzieren, bedarf es weiterer Messungen insbesondere durch eine Verwendung von verschiedenen Precursorkeramiken. In diesem Zusammenhang können zusätzliche experimentelle Methoden wie Spannungswechselversuche oder zyklische Belastungsarten angedacht werden.

4. Einleitung

Polymerkeramiken stellen eine Materialklasse kovalent gebundener Keramiken dar, die durch Pyrolyse von polymeren Vorstufen hergestellt wird. Die Motivation für die Verwendung von präkeramischen Vorstufen ist die flexible Einstellung von Eigenschaften der Endprodukte durch Variation der Zusammensetzung und Struktur von Polymeren. Im amorphen Zustand ist dabei ähnlich wie bei konventionellen Gläsern eine homogene Verteilung der Elemente gegeben, die erst während einer Auslagerung bei hohen Temperaturen durch eine Kristallisation zu einem nanokristallinen Gefüge aufgehoben wird.

Ein Vorteil dieser Materialklasse gegenüber konventionell gesinterten Keramiken besteht darin, dass alle aus der Polymerverarbeitung bekannten Formgebungsverfahren auf diese Vorstufen übertragbar sind. Durch die einfache Verarbeitung von flüssigen, gelartigen oder harten Polymeren steht eine große Anzahl an Verfahren zur Verfügung. Durch den Pulverprozess können durch das Pressen von Polymerpulvern und eine leichte Nachbearbeitung durch Schleifverfahren aufgrund der geringen Härte des Polymers keramische Formkörper produziert werden. Die Herstellung Fasern kann durch Schmelz- oder Trockenspinnen und von keramischen Schichten durch Spin-Coating oder durch Dip-Coating in Polymerlösungen verwirklicht werden. Durch Infiltrationen ist außerdem die Produktion von faserverstärkten Materialien oder anderen Verbundwerkstoffen möglich.

Die einfach erscheinende Herstellung dieser neuen Stoffklasse birgt jedoch auch Schwierigkeiten in sich. Durch die große Zahl von Prozessparametern erweist es sich als aufwendig, die Herstellungsverfahren zu optimieren, in Modelle zu fassen und zu reproduzieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Precursorkeramiken durch das Pressen von Polymerpulvern und eine anschließende Pyrolyse hergestellt. Viele Parameter wie die Partikelgröße und die Bedingungen beim Vernetzen der Polymere, Pressen und bei der Pyrolyse beeinflussen die Eigenschaften der gewonnenen Keramiken. Ziel dieser Arbeit ist es, die Zusammenhänge der Parameter untereinander und den Einfluss jedes einzelnen Parameters auf die Eigenschaften zu verstehen und zu optimieren. Das Herstellen von keramischen Formkörpern aus Polymerpartikeln ist bislang mit einer zumeist unerwünschten Restporosität in der Keramik nach der Pyrolyse verbunden, die durch das Entweichen der Pyrolysegase aus dem Grünling entsteht. Aus diesem Grund wird spezielles Gewicht auf das Auffinden der Prozessparameter zur Erlangung der minimal benötigten Restporosität gelegt.

Zwei Hauptstärken der verwendeten Materialklasse aus Silicium, Stickstoff und Kohlenstoff sowie wahlweise Bor sind eine thermische und eine mechanische Stabilität bei hohen Temperaturen. Es zeigt sich, dass das Einbringen von Bor in das Stoffsystem Si-C-N die Zersetzung von Siliciumnitrid bis zu 2000 °C verhindern kann. Die Herstellungsbedingungen für Materialien mit einer herausragenden Hochtemperaturstabilität sollen hier für die Hydroborierung von Polysilazanen untersucht werden.

Im Gegensatz zu konventionell gesinterten Keramiken können Precursorkeramiken ohne oxidische Hilfsmittel verdichtet werden. Nichtoxidische Keramiken wie Si_3N_4 und SiC weisen im reinen Zustand eine hohe mechanische Stabilität auf, die jedoch im Fall flüssigphasengesinterter Qualitäten ab bestimmten Temperaturen durch ein Erweichen der darin enthaltenen amorphen Zweitphase, die sich an den Korngrenzen befindet, stark herabgesetzt wird. Keramiken aus polymeren Vorstufen stellen dagegen eine reine Stoffklasse dar, die bis zu ihrer Zersetzung eine sehr geringe Kriechverformung aufweist. Daher erscheint eine Optimierung der Prozessparameter zur Erzielung verbesserter mechanischer Hochtemperatureigenschaften sehr lohnend.

Die mechanische Charakterisierung wird an den nach der Pyrolyse amorphen Materialien mithilfe von Kriechversuchen durchgeführt. Dabei wird der Einfluss ihrer Struktur untersucht, die durch ihre Herstellungsparameter beeinflusst sind. Die Zeit-, Temperatur- und Spannungsabhängigkeit des Hochtemperaturkriechverhaltens wird mit oxidischen und metallischen Gläsern verglichen und durch geeignete Modelle für amorphe Materialien interpretiert.

5. Literaturübersicht

5.1 Struktur und Eigenschaften von Gläsern

In der Literatur sind eine Vielzahl von Definitionen des Begriffes Glas formuliert. Dies liegt sicherlich unter anderem daran, dass man sich dieser Materialklasse von verschiedenen Betrachtungsweisen angenähert hat. Der Pionier der Glasforschung Tammann [33Tam] etwa formuliert im Jahre 1933 folgende Definition:

- Der Glaszustand beschreibt feste, nichtkristalline Materialien.

Diese Definition stellt sich jedoch als zu allgemein heraus, da damit z. B. auch ein Silikat-Gel als ein Glas definiert wäre.

Die DIN-Norm 1259 enthält folgende Definition für den Begriff Glas [86DIN]:

- Glas ist ein anorganisches Schmelzprodukt, das im wesentlichen ohne Kristallisation erstarrt.

Die Einschränkung auf anorganische Produkte macht auch diese DIN-Norm als eine allgemeingültige Definition fraglich. Es wird erkannt, dass zur Formulierung einer Definition für Glas nicht nur die Struktur sondern auch eine Einbeziehung ihrer Eigenschaften vonnöten ist. Für Gläser erweist sich die Viskosität als charakteristische Eigenschaft. Indem man eine Flüssigkeit abkühlt, steigt die Viskosität stetig an. Ein metastabiles Gleichgewicht stellt sich in der flüssigen Phase ein, sofern es zu keiner Kristallisation kommt. Wird die Viskosität bei fallender Temperatur immer höher, kann das stabile Gleichgewicht zu einem bestimmten Zeitpunkt aus kinetischen Gründen nicht mehr erreicht werden, und die Flüssigkeit wird fest. Dieser Übergang wird als Glasübergang bezeichnet. Aus dieser Betrachtungsweise heraus entsteht folgende Definition [30Sim]:

- Im physikalisch-chemischen Sinne ist Glas eine eingefrorene unterkühlte Flüssigkeit.

Diese Definition beinhaltet eine indirekte Information über die Struktur eines Glases, da Flüssigkeiten eine Struktur aufweisen [84Miy, 81Tit], müssen diese auch Gläser besitzen.

Zachariasen entwickelt erste Ideen über die Struktur des ungeordneten Zustands unterkühlter Flüssigkeiten [33Zac]: Da die Bindungsenergie­differenz zwischen Gläsern und Kristallen sehr klein ist, geht er von gleichen Bindungsarten und Struktureinheiten aus. Zum Beispiel sind diese Struktureinheiten in silikatischen Gläsern $[\text{SiO}_x]$ -Tetraeder. Zachariasen postuliert folgende Bedingungen für die Glasbildung: Die Koordinationszahl der Kationen sollte klein und das Sauerstoffion nicht mit mehr als zwei Kationen verknüpft sein. Außerdem teilen Sauerstoffatome nur Ecken, wobei eine strukturelle Einheit mit mindestens drei Nachbarn verbunden sein muss. In Abbildung 5.1 ist schematisch die Struktur eines geordneten und eines ungeordneten SiO_2 -Netzwerkes dargestellt. Kationen wie z.B. Si, Ge, B und As, welche diese netzwerkbildenden Polyeder bilden, werden aus diesem Grund die Netzwerkbildner genannt, wohingegen Kationen, die das Netzwerk stören, Netzwerk­wandler heißen. Netzwerk­wandler sind z.B. Alkali- und Erdalkali-Metalle. Diese oben formulierte Hypothese wird von vielen experimentellen Ergebnissen unterstützt, wobei immer wieder Ausnahmen von Gläsern gefunden werden, die einer erweiterten Theorie bedürfen.

Aus Abbildung 5.1 wird deutlich, dass der Aufbau eines Netzwerkes ausschließlich aus Tetraedern nicht möglich ist. Deshalb müssen in einem geringeren Ausmaße auch Oktaeder eingesetzt werden, wobei das Verhältnis zwischen Tetraedern und Oktaedern bei kristalliner, geordneter Struktur bei 2:1 und bei amorpher, ungeordneter Struktur bei 15:1 liegt. Die höchste mögliche Packungsdichte von Tetraedern und Oktaedern im ungeordneten Zustand liegt bei 86 % der Packungsdichte von geordneten Strukturen. Kann die dichteste amorphe

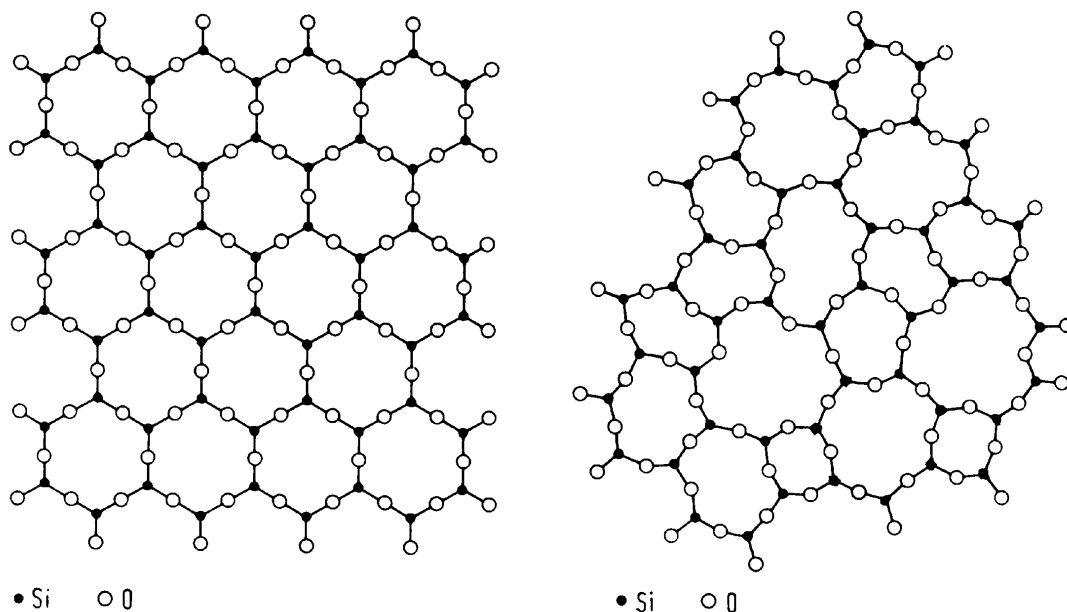


Abbildung 5.1:

Zweidimensionales Netzwerk des Stoffsystems SiO_2 im Falle einer geordneten Struktur (l) und einer ungeordneten Struktur (r).

Packung etwa durch ein schnelles Einfrieren einer Flüssigkeit nicht erreicht werden, spricht man in diesem Fall von einem Auftreten von freiem Volumen im Glas. Dieses freie Volumen ist definiert als der Unterschied zwischen dem dichtest gepackten Volumen aus Tetraedern und Oktaedern und dem tatsächlichen Volumen [59Coh].

Es stellt sich heraus, dass einige Eigenschaften von Gläsern nicht mit dem Bild der zufällig verteilten Tetraeder und Oktaeder in Einklang zu bringen sind. Dietzel schlägt ein Bilden von clusterähnlichen Aggregaten vor [48Die], also das Auftreten einer gewissen Fernordnung. Diese Cluster sind jedoch nicht nur statistisch verteilter Natur, sondern zeigen eine Tendenz zur Phasenseparation. Dieses Phänomen kann mithilfe mehrerer Untersuchungsmethoden wie der Bestimmung von Phasendiagrammen, Kleinwinkel-Röntgenbeugung, Raman-Spektroskopie, der Bestimmung der Gitterkonstanten von Mischkristallen und hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie bestätigt werden [82She]. Dietzel gibt als Erklärung für diesen Effekt die Konkurrenz zwischen den netzwerkbildenden und netzwerkandelnden Polyeder bezüglich der Sauerstoffionen an. Galakhov und Varshal [58Gal] beschreiben die Phasenseparation dadurch, dass jedes Atom die günstigste Koordination sucht. Wenn sich dadurch eine strukturell unvereinbare Anordnung gibt, kommt es zur Phasenseparation.

Inzwischen werden Gläser nicht nur im ionischen Bereich beschrieben, sondern es treten amorphe Materialien in fast allen Bindungsklassen auf. Neben den Oxidischen Gläsern wie SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 treten Nichtoxidische Gläser wie zum Beispiel ionische Halogenid- (BeF_2) und Chalkogenid-Gläser (GeS_2) auf. Eine weitere Klasse, die metallischen Gläser, wird 1934 von Kramer durch eine Abscheidung aus der Gasphase vorgestellt [34Kra]. Seitdem wird eine Vielzahl von nichtkristallinen metallischen Materialien untersucht.

Eine weitere große Materialklasse stellen die kohlenstoffhaltigen Gläser dar. Diese bestehen einerseits aus den organischen, langkettigen Polymeren [83Bon]. Andererseits wird von Keramiken berichtet, die Strukturen ähnlich denen des graphitartigen Kohlenstoffs aufweisen [69Nod]. Diese kovalent gebundenen kohlenstoffhaltigen Keramiken können durch eine sogenannte Pyrolyse von Polymeren gewonnen werden und sind in nachfolgenden Kapiteln näher beschrieben.

Ein Charakteristikum von Gläsern besteht darin, dass sich eine Vielzahl der Eigenschaften von Gläsern am Glasübergang verändern [90Sch]. Zum Beispiel erkennt man bei dilatometrischen Messungen ein Unterschied in der Temperaturabhängigkeit des Volumens im Vergleich zu kristallinen Materialien, indem sich die Steigung der Volumenzunahme beim Glasübergang gemäß einem Phasenübergang zweiter Ordnung ändert. Kalorimetrische Messungen lassen bei der Glasübergangstemperatur eine Änderung der Wärmeleitfähigkeit erkennen.

Mechanische Messungen zeigen eine Änderung der Viskosität. Es würde den Rahmen dieses Kapitels übersteigen, eine Gesamtübersicht aller Eigenschaften zu formulieren. Die für diese Arbeit wichtigsten Eigenschaften der thermischen und mechanischen Stabilität sind insbesondere für kohlenstoffhaltige Gläser in den folgenden Kapiteln näher erläutert.

5.2. Struktur von Precursorkeramiken

Das Herstellen von nichtoxidischen kohlenstoffhaltigen Keramiken aus Polymeren ist seit der chemischen Zersetzung von Tetramethylsilan unter Gewinnung von SiC bekannt [37Hel]. Es folgen immer wieder Versuche, aus geeigneten polymeren Vorstufen keramische Materialien zu gewinnen, wobei eine technische Anwendung aufgrund der geringen keramischen Ausbeuten durch das Entweichen von leichtflüchtigen Gasen während der thermischen Zersetzung lange ausbleibt. Erst in den 70er Jahren kommen präkeramische Polymere auf den Markt, die Anwendungspotential aufweisen. Eine Polymerklasse umfasst Polysilazane, deren thermische Zersetzung zu amorphen Materialien, sogenannten Precursorkeramiken, führt und aus Kohlenstoff, Stickstoff und Silicium zusammengesetzt sind. Weit verbreitete kommerzielle Polysilazane, die zu Si-C-N-Keramiken umwandelbar sind und in der Literatur ausführlich untersucht werden, sind NCP 200 von der Firma Nichimen (Japan) [84Sey], VT 50 von der Hoechst AG (Deutschland) [89Ger] und Ceraset von der KiON Corporation (Columbus, USA) [90Schb]. Die erhaltenen Keramiken unterscheiden sich schon durch die unterschiedlichen Zusammensetzungen im polymeren Zustand. Eine weitere Materialklasse umfasst ein quaternäres System durch ein zusätzliches Einbinden von Bor [85Tak, 86Tak, 91Int, 92Fun, 93Su]. Aufgrund des Borgehaltes weisen einige Si-B-C-N-Keramiken eine höhere thermische Stabilität auf als die Si-C-N Keramiken [92Jan, 92Bal, 97Bal], unter anderem die am Max-Planck-Institut für Metallforschung synthetisierten Polymere T2-1 [96Rie] und MW33 [98Wei].

Die Strukturen der Precursorkeramiken im ternären System Si-C-N und im quaternären System Si-B-C-N werden auf vielfältige Weise untersucht. Mithilfe von Elementanalysen können die genauen Zusammensetzungen der Polymere und der bei über 1000 °C pyrolysierten Keramiken bestimmt werden. Mittels Röntgen- [Uhl96, Dür98, Sch98], Neutronen- [Dür98, Sch98] und Elektronenbeugung [Hei99] ist ein detaillierter Einblick in die Strukturen möglich. Nach der Pyrolyse ist Silicium tetraedrisch von Kohlenstoff und Stickstoff umgeben. Die Si-Tetraeder konstituieren eine amorphe Netzwerkstruktur. Als zusätzliche Phasen wird

freier graphitartiger Kohlenstoff und im Falle von Si-B-C-N Keramiken außerdem das isoelektronische BN gefunden. Aus Paarkorrelationsfunktionen kann der Mittelwert der Atomabstände als vergleichbar mit freiem Kohlenstoff, hexagonalem Bornitrid oder kristallinem Siliciumnitrid eingestuft werden [Hei99, Sch98]. Weitere Messmethoden wie NMR unterstreichen die Annahmen von gemischter (C,N)-Koordination des Siliciums [00Schu]. Obwohl Precursorkeramiken abgesehen vom Bindungscharakter eine strukturelle Verwandtschaft mit Oxidischen Gläsern aufweisen, ist die Bezeichnung Glas, wie sie in Kapitel 5.1 formuliert wird, nur mit Vorbehalten anzuwenden. Erstens werden die amorphen Keramiken nicht aus der Schmelze gewonnen, sondern aus polymeren Vorstufen, und zweitens kann bis heute ein Glasübergang weder experimentell noch theoretisch bestimmt werden, da dieser bei sehr hohen Temperaturen oberhalb der Zersetzungstemperatur vermutet wird. Außerdem ist das prozentuale freie Volumen mit etwa 30 % wesentlich höher als der für Gläser bekannte theoretische Maximalwert.

Auf eine Phasenseparation kann durch Kombination von Kleinwinkel-Röntgen- und von Neutronenbeugung geschlossen werden. Nach der Pyrolyse werden amorphe Domänen mit einerseits Siliciumnitrid und andererseits freiem Kohlenstoff in der Größenordnung von 0,5 nm gefunden [Sch98].

5.3. Herstellung von Precursorkeramiken

Die klassische Route für die Herstellung von Keramiken basiert auf der Verarbeitung von Pulvern. Dabei werden Grünkörper aus keramischen Pulvern bei hohen Temperaturen gesintert, wobei man zwischen zwei Methoden unterscheidet. Beim Festphasensintern wird Material in Reinform oder durch Zugabe von Additiven im festen Zustand gesintert, das ggf. vorher bei Raumtemperatur kompaktiert wird. Beim Flüssigphasensintern werden die Teilchen in Anwesenheit einer flüssigen Phase verdichtet. Durch Lösungswiederausscheidungsprozesse wird der Sintervorgang beschleunigt und eine homogenere Verdichtung erreicht. Der Nachteil besteht darin, dass insbesondere an den Korngrenzen eine meist amorphe Zweitphase zurückbleibt.

Bei Keramiken aus polymeren Vorstufen kann eine Verdichtung ohne Sinterhilfsmittel erzielt werden, indem Polymerpartikel verpresst und pyrolysiert werden. Ein weiterer Vorteil beim Herstellen keramischer Formteile aus präkeramischen Vorstufen besteht in der Übertragbarkeit aller von der Polymerverarbeitung bekannten Formgebungsverfahren, welche vor

der Pyrolyse anwendbar sind. Ein noch nicht gelöstes Problem beim Herstellen von Formkörpern aus Precursorkeramiken besteht darin, dass eine Keramik mit größeren Querschnitten ohne einen minimalen Prozentsatz an offener Porosität nicht hergestellt werden kann, da diese für das Entweichen der bei der Pyrolyse entstehenden Gase unabdingbar ist.

Erste Herstellungsversuche beruhen auf dem Aufmahlen von unschmelzbaren Polymeren und dem isostatischen Verdichten der Polymerpulver in einer hydraulischen Presse bei Raumtemperatur [89Ger, 92Rie]. Durch diese Methode können jedoch nur keramische Formkörper von etwa 80 % der theoretischen Dichte hergestellt werden. Aus diesem Grund werden Versuche unternommen, die relativ harten Polymere unter moderaten Temperaturen von 200 – 400 °C zu verdichten und die Erweichung der Polymere auszunutzen. Dieses Verfahren wird plastische Formgebung oder Warmpressen genannt [96Sei, 99Hau]. Bei diesem Prozess muss jedoch vermieden werden, den Grünkörper zu dicht zu verpressen, um ein Zerbersten des Grünkörpers beim Entweichen der Pyrolysegase zu verhindern. Die maximal erreichbare Dichte durch eine uniaxiale Verdichtung beträgt etwa 90 %.

Ein anderes Verdichtungsverfahren verwendet eine Mischung aus teilpyrolysiertem Pulver und flüssigem Polymer als Binder. Diese wird uniaxial bei Raumtemperatur verdichtet und zu einer Keramik pyrolysiert [98Kle, 00Wan]. Durch diese Methode wird aufgrund einer reduzierten Gasentwicklung und Schrumpfung eine höhere Dichte von 95 % erzielt. Eine weitere Möglichkeit, die Porosität zu reduzieren, wird durch eine oder mehrere Nachinfiltrationen von porösen Formkörpern mit flüssigem Polymer erreicht [90Peu]. Durch eine ähnliche Vorgehensweise werden auch faserverstärkte Precursorkeramiken hergestellt [00Wei]. Derartige Verfahren benötigen jedoch mehr als einen Pyrolysezyklus, was mit einem hohen Zeitaufwand verbunden ist.

Die Herstellung von kleineren Formkörpern, die porenfrei sind, stößt auf weniger Schwierigkeiten. Es gelingt, Formkörper der Dicke kleiner als 0,5 mm in völlig dichtem Zustand herzustellen, indem flüssiges Polymer in einer Form unter Druck vernetzt und anschließend pyrolysiert wird [00Rai]. Auch keramische Schichten, die durch Spin-Coating [00Schc] oder durch Dip-Coating [98Hei] hergestellt werden, können porenfrei sein. Dabei können jedoch Risse aufgrund innerer Spannungen auftreten, da das Substrat die Schrumpfung bei der Pyrolyse behindert. Eine weitere Anwendung von Precursormaterialien sind Fasern. Diese werden durch Ziehen aus flüssigem Polymer gewonnen und sind ebenfalls vollständig dicht [99Bal, 99Cla].

Werden im Rahmen von Pulververdichtungsverfahren uniaxiale Presswerkzeuge eingesetzt, tritt aufgrund inhomogener Spannungsverteilungen und Schrumpfungseffekten der

Grünkörper während des Verdichtens Rissbildung auf. Aus diesem Grund wird im Rahmen dieser Arbeit der Versuch unternommen, durch warmisostatisches Pressen die Vorzüge der homogenen Spannungsverteilung bei der isostatischen Druckbeaufschlagung und die bessere Verformbarkeit des Polymers bei erhöhter Temperatur wie bei der plastischen Formgebung zu kombinieren.

5.4. Eigenschaften von Precursorkeramiken

5.4.1. Thermische Eigenschaften

Nichtoxidische Keramiken zeichnen sich dadurch aus, dass diese bis zu sehr hohen Temperaturen beständig sind. Si_3N_4 zersetzt sich erst oberhalb $1841\text{ }^\circ\text{C}$ und SiC ist bis $2893\text{ }^\circ\text{C}$ thermisch stabil. Im Falle von Si-C-N-Keramiken ist die thermische Stabilität allerdings aufgrund der Reaktion von Siliciumnitrid mit Kohlenstoff limitiert, wenn dieser in freier Form vorliegt [98Sei].



Die Gleichgewichtstemperatur dieser Reaktion liegt bei 1 bar Stickstoff bei $1483\text{ }^\circ\text{C}$. Die Hochtemperaturstabilität wird daher in dem Maße erniedrigt, je höher der Gehalt an freiem Kohlenstoff und je niedriger der Stickstoffpartialdruck ist. In Abbildung 5.2 sind die stabilen Phasengleichgewichte im ternären System Si-C-N unter (l) und über (r) der Temperatur von

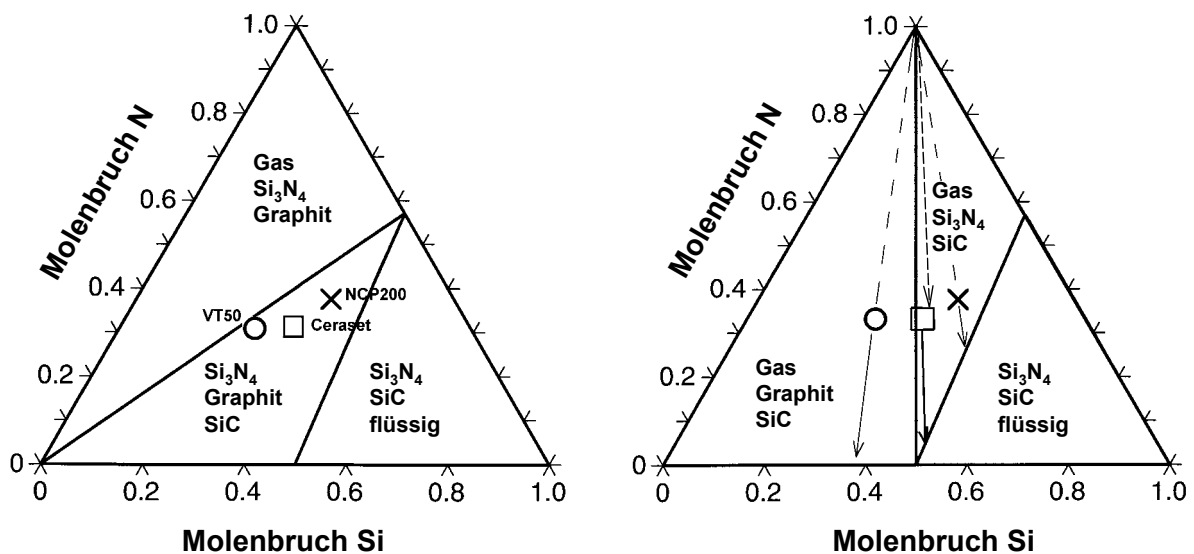


Abbildung 5.2:
Phasengleichgewichte im System Si-C-N unter- (l) und oberhalb (r)
von $1483\text{ }^\circ\text{C}$.

1483 °C dargestellt. Dabei sind die Zusammensetzungen der drei genannten kommerziellen Polysilazane im keramisierten Zustand eingetragen. Die Pfeile in Abbildung 5.2 deuten die Änderungen der Zusammensetzung bei der Zersetzungsreaktion an. Im Falle von Si-B-C-N Keramiken, d.h. bei Borzusätzen zu ähnlicher Si-C-N-Zusammensetzungen wird im Gegensatz dazu eine außergewöhnliche Hochtemperaturstabilität bis zum Teil über 2000 °C gemessen [92Jan, 96Rie, 98Wei]. Diese überraschende Eigenschaft legt den Schluss nahe, dass Si_3N_4 bei diesen Zusammensetzungen über die oben genannten 1483 °C hinaus existiert. Mehrere Modelle versuchen eine Erklärung dafür zu finden. In jedem Fall wird die Hochtemperaturstabilität mit einem Mindestborgehalt [00Mül], einem möglichst kleinen Si_3N_4 -Gehalt [99Kam] und einem optimalen B/N-Verhältnis [01Mül] in Verbindung gebracht. Das sogenannte „Nussschalen“-Modell begründet die einzigartige Hochtemperaturstabilität darüber hinaus mit dem Einschluss von Si_3N_4 -Kristallen in die vorliegende turbostratische BNC_x -Phase [98Sei, 99Kam]. Der durch die Zersetzung von Siliciumnitrid ansteigende Stickstoffdruck wirkt dabei einer weiteren Zersetzung entgegen. Weitere Überlegungen begründen die Hochtemperaturstabilität mit einer Reduktion der Kohlenstoffaktivität durch den Einschluss des freien Kohlenstoffs in die BN-Phase [96Jal, 98Sei, 00Weib, 01Sei]. Eine wichtige Rolle spielt dabei die Tatsache, dass sich die quaternären Materialien im Konzentrationsbereich der vier Phasen C, Si_3N_4 , SiC und BN bei der Pyrolyse einheitlich in zwei amorphe Phasen entmischen: in die bereits erwähnte BNC_x -Phase und ein Netzwerk von $\text{Si}(\text{C},\text{N})_4$ -Tetraeder mit einer Bruttozusammensetzung entlang der SiC- Si_3N_4 -Konode.

Da sich amorphe Precursorkeramiken nicht im thermischen Gleichgewicht befinden, kann sich ihre Struktur während der Auslagerung außer durch diese Zersetzungsreaktionen durch eine Reihe weiterer Vorgänge verändern. Eine wichtige Rolle spielt hierbei das in Kapitel 5.1. definierte freie Volumen. Durch Auslagerungen bei hohen Temperaturen kann der Gehalt an freiem Volumen geändert werden, wobei dieses sowohl reduziert als auch erhöht werden kann. Das freie Volumen kann Mithilfe von Dichteuntersuchungen [00Chr], Positronenannihilation [00Rei], Selbstdiffusionsexperimenten [91Lim] und Hochtemperaturkriechexperimenten [00Chr] nachgewiesen werden.

Außerdem kann im Laufe von Temperaturbehandlungen neben einer Veränderung der Nahordnung die Phasenseparation fortschreiten. Schempp et al. sprechen von einem Anwachsen der Domänen von etwa 0,5 nm auf 2,5 nm, wobei die Größe der separierten Phasen bei einer Temperatur von z.B. 1400 °C nach wenigen Stunden in eine Sättigung mündet [98Sch].

Weitere Hinweise auf eine Veränderung in der Struktur amorpher Materialien lassen sich durch Diffusionsexperimente mit der Radiotracermethode finden. Es zeigte sich, dass der

Diffusionskoeffizient bei anhaltender Auslagerungsdauer sinkt [00Mat]. Im Falle von Si-C-N und Si-B-C-N Keramiken gehorcht das Diffusionsverhalten einem Arrhenius-Gesetz. Der präexponentielle Faktor ist offensichtlich sehr groß, was darauf hindeutet, dass der Diffusionsmechanismus auf der Wanderung von ausgeschmierten Leerstellen beruht [00Mat, 00Sch]. Diese wiederum können mit dem freien Volumen in Verbindung gebracht werden.

Ab einer Temperatur von etwa 1600 °C treten sowohl bei Si-C-N- als auch bei Si-B-C-N-Keramiken erste Peaks in Röntgendiffraktogrammen auf. Je nach Atmosphäre werden α - oder β - Si₃N₄ bzw. α - SiC oder β - SiC sowie turbostratisches BNC_x identifiziert. Eine genauere Betrachtung mithilfe von hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie in Kombination mit Beugungsbildern lässt schon ab 1400 °C einzelne Kristalle aus Si₃N₄ und SiC der Größe zwischen 15-20 nm erkennen. Diese sind in die amorphe Matrix und in turbostratischen Kohlenstoff, der im Falle von borhaltigen Keramiken durch die turbostratische BNC_x-Phase ersetzt wird, eingebettet [01Cai, 01bCai]. Insgesamt lässt sich ein verzögertes Kristallisationsverhalten bei Si-B-C-N-Keramiken im Vergleich zu Si-C-N Keramiken feststellen [96Jal].

Werden Precursorkeramiken an Luft ausgelagert, so sind nach einigen Stunden und ab Temperaturen von 1400 °C deutliche SiO₂-Peaks hauptsächlich in der Form von Cristobalit in Röntgendiffraktogrammen zu erkennen [01bCai]. Nach einer Auslagerungsdauer von etwa einer Woche bei 1400 °C in Luft zeigen rasterelektronenmikroskopische Bilder, dass sich eine Oxidschicht von etwa 4 µm auf der Oberfläche von Si-C-N-Keramiken bildet [00Chr]. Unterhalb der Oxidschicht lässt sich über EDX-Messungen kein weiterer Sauerstoff mehr nachweisen. Dies bedeutet, dass sich eine passivierende Oxidschicht ausbildet, die eine weitere Oxidation verhindert [00Chr].

Zusammenfassend lässt sich folgern, dass die Struktur der amorphen Pyrolyseprodukte durch eine Temperaturbehandlung je nach den Bedingungen in vielfältiger Weise verändert wird.

5.4.2. Hochtemperaturkriechverhalten

Um die zeitliche Deformation eines Materials unter konstanter Belastung zu ermitteln, erweist sich die Methode der uniaxialen Druckbeanspruchung als experimentell einfache Methode. Die Einspannvorrichtung, die Messung der Deformationen und die relativ kleinen und quaderförmigen Proben sind im Vergleich zu Zug- oder Biegevorrichtungen bei vielen Materialien besser zu bewerkstelligen.

Die uniaxiale Dehnung der Probe kann unter Druckverformung durch folgende Formel ermittelt werden:

$$\varepsilon_d(t) = \frac{l_0 - l_d(t)}{l_0}, \quad (5.2)$$

wobei l_0 die Länge der Probe im aufgeheizten Zustand am Beginn des Kriechversuches und $l_d(t)$ die der deformierten Probe in uniaxialer Richtung zu einem gewissen Versuchszeitpunkt bedeutet.

Die Dehnrates ist in folgender Weise als zeitliche Ableitung der Dehnung definiert:

$$\dot{\varepsilon}_d(t) = \frac{d\varepsilon_d(t)}{dt}. \quad (5.3)$$

Der Verlauf der Dehnrates mit der Zeit liefert anschaulichere Informationen über den Kriechmechanismus eines Materials als die Dehnung selbst. Üblicherweise kann zwischen einem primären Kriechbereich mit sinkender Dehnrates, einem sekundären Kriechbereich mit konstanter Dehnrates und einem tertiären Bereich mit steigender Dehnrates unterschieden werden. Der sekundäre Bereich entspricht einem Gleichgewichtszustand. Der tertiäre Bereich deutet in der Regel den Beginn des Versagens einer Probe an.

Das Kriechverhalten wird häufig über ein Potenzgesetz beschrieben. Im Fall von Druckbeanspruchung gilt

$$\dot{\varepsilon}_d(t, T, \sigma) = A_d(t, T) \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^{n_d}, \quad (5.4)$$

wobei $A_d(t,T)$ der zeit- und temperaturabhängige Anteil der Kriechverformung ist und n_d den Spannungsexponenten darstellt. Üblicherweise wird das Potenzgesetz (5.4) im stationären Kriechbereich angewendet, um die Zeitabhängigkeit nicht berücksichtigen zu müssen.

Ist der Spannungsexponent $n_d = 1$ liegt viskoses Fließen vor wobei die Viskosität η folgendermaßen mit der Dehnrates und der angelegten Spannung verknüpft ist:

$$\eta(t) = \frac{\sigma}{3\dot{\epsilon}(t)}. \quad (5.5)$$

In Abbildung 5.3 sind die Viskositäten für verschiedene Materialien eingetragen. Polykristallines Siliciumnitrid [80Lan] zeigt einen deutlich höheren Viskositätsbereich als Quarzglas [76Kin]. Zur Verdichtung herkömmlicher Keramiken wie Siliciumnitrid werden als Sinterhilfsmittel flüssige Zweitphasen wie zum Beispiel Yttriumoxid und Aluminiumoxid zugesetzt, wobei sich beim Sintervorgang in der Regel eine amorphe Korngrenzenphase bildet. Diese Phase kann bei höheren Temperaturen erweichen und dadurch die Kriechbeständigkeit der Keramik dramatisch absenken [95Lue, 95Hof, 99Kle]. Bei Formkörpern, die aus präkeramischen Polymeren hergestellt werden, tritt dieses Verhalten nicht auf [98Bau]. Riedel et al. [98Rie] bestimmen Viskositäten von Si-B-C-N Keramiken in der Größenordnung von 10^{15} MPa s. Christ et al. [00Chr] fanden für das gleiche System Viskositäten, die mit der Zeit stark zunehmen, wobei die Versuche bei Werten von 10^{16} MPa s abgebrochen wurden. Für das System Si-C-N werden ähnlich hohe mit der Zeit zunehmende Werte gemessen [99Thu, 01Rai].

Führt man Kriechversuche an Precursorkeramiken unter konstanten Druck- und Temperaturbedingungen bei über 1300 °C durch, so ist bei den gemessenen Dehnrates auch bei einer Messzeit von über einer Woche kein stationäres Kriechen zu beobachten [99Thu, 00Chr]. Dies steht im Gegensatz zu vielen keramischen und metallischen Materialien, deren Dehnrates nach einiger Zeit konstante Werte annehmen [95Bod]. Kontinuierlich sinkende Dehnrates werden jedoch auch bei oxidischen [33Lil, 65Rob] oder metallischen Gläsern [81Spa, 86Beu] beobachtet. Es liegt die Annahme nahe, dass hierfür strukturelle Änderungen während einer Wärmebehandlung verantwortlich sind. In der Literatur sind mehrere Modelle zu finden, die dieses Verhalten zu erklären versuchen. Cohen und Turnbull [59Coh] führen die Änderungen von Eigenschaften auf eine Änderung der Menge an freiem Volumen zurück. Diesem Modell zufolge verläuft die Verformung über Flussdefekte bestehend aus mehreren Atomen, die vernichtet, erzeugt und bewegt werden können. Spaepen [81Spa] erklärt die Än-

derung der Dehnraten bei einer Temperaturbehandlung durch die Annihilation von Flusdefekten. Van den Beukel et al. [86Beu] formulieren eine Zeitabhängigkeit der Viskosität, die unterhalb des Glasüberganges linear verläuft. Das sogenannte Energiespektren-Modell erweitert das Freie-Volumen-Modell, das die Erzeugung, Vernichtung und Wanderung von Defekten durch eine diskrete Aktivierungsenergie beschreibt, mit der Einführung eines Aktivierungsenergiespektrums [98Kho]. Limoge et al. [88Lim] führen die Änderungen der Dehnraten in amorphen Materialien auf ein Anwachsen der Domänen zurück, wobei von der Diffusion längs der Domänenwände ausgegangen wird. Dabei kann der zeitliche Verlauf der Dehnraten mithilfe des auch bei polykristallinen Materialien angewandten Nabarro-Herring-Gesetzes erklärt werden. Christ et al. [00Chr] wenden das Freie-Volumen-Modell und das Energiespektren Modell auf Si-B-C-N-Precursorkeramiken an und stellen fest, dass ersteres die Temperaturabhängigkeit der Viskosität besser erklären kann. In dieser Arbeit wird das Freie-Volumen-Modell und das Coble-Kriechen anhand von Daten über amorphes Si-C-N vergli-

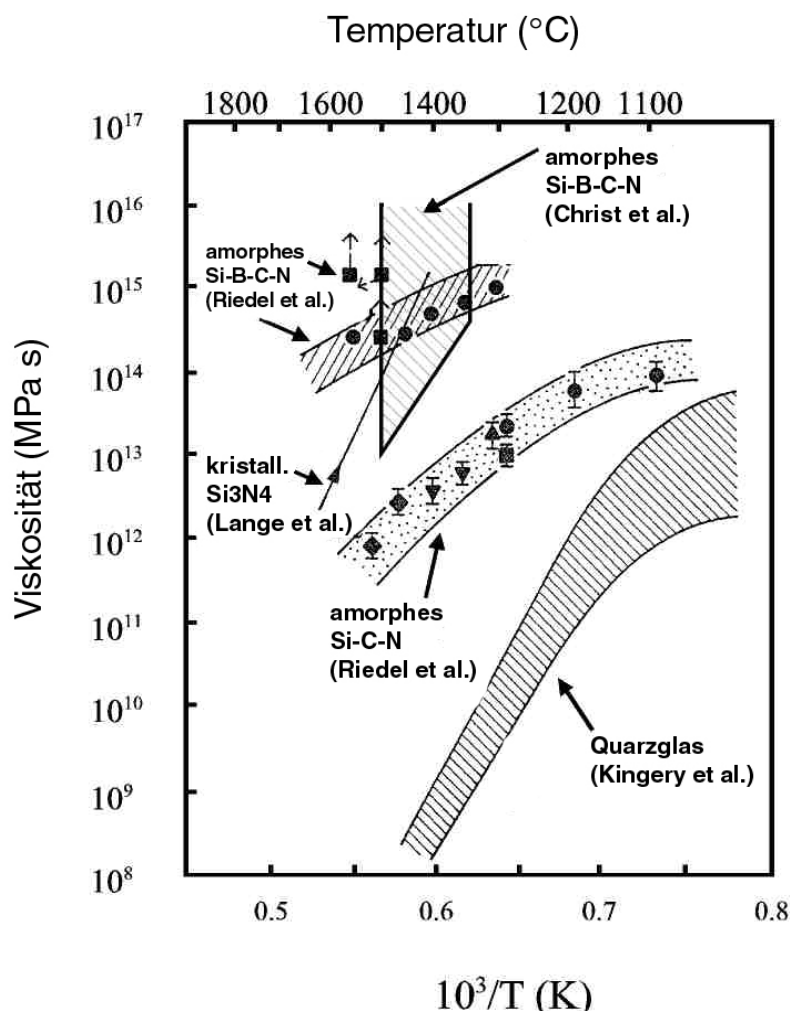


Abbildung 5.3:
Viskosität verschiedener Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur.

chen.

Zusätzlich zur plastischen Verformung von Materialien kann anelastisches Verhalten auftreten. Das anelastische Verhalten von metallischen Gläsern wird im Energiespektren-Modell beschrieben [98Bel]. Diese Beschreibung wird von Christ et al. auf Si-B-C-N-Precursorkeramiken angewandt [01Chr]. Bei diesen Materialien tritt anelastische Relaxation nach dem Aufbringen einer Spannung bei Kriechversuchen und bei Spannungswechselversuchen auf. Eine sehr gebräuchli-

che Gleichung, die das Relaxationsverhalten beschreibt, wird schon vor über 150 Jahren von Kohlrausch empirisch formuliert [847Koh]. Mittlerweile wird die Anelastizität bei einer Vielzahl von Materialien erfolgreich mit der erweiterten Kohlrausch-William-Watts-Funktion (KWW-Funktion) [70Wil] beschrieben. Zum Beispiel werden metallische Gläser durch kalorimetrische Messungen [92Tei], amorpher Kohlenstoff [92Che] und Silicium [87Kak] durch Wasserstoff-Diffusion sowie Spin-Gläser, Supraleiter und Polymere [93Böh] durch dielektrische und mechanische Relaxation untersucht unter Verwendung der KWW-Gleichung. Das anelastische Verhalten von Si-C-N-Precursormaterialien wird in dieser Arbeit durch das sogenannte Trap-Modell beschrieben, welches die Relaxation durch ein Diffundieren von Teilchen in statistisch verteilte Senken, sogenannte „Traps“ erklärt [82Gra, 94Phi, 95Phi]. Dieses Modell interpretiert den Kohlrausch-Exponenten, der meist nur als rein empirische Größe angesehen wird, mithilfe der Dimensionalität des diffundierenden Raumes.

Viele Materialien zeigen ein unterschiedliches Dehnungsverhalten in Druck- und Zugbeanspruchung [66Fin, 78Tal, 83Lan]. Die Verformung einer Probe kann unter Zug höher als unter Druck ausfallen, was unter anderem auf eine Kavitätenbildung innerhalb der Probe zurückzuführen ist und zu einer irreversiblen Schädigung der Probe führt [84Tho, 93Hoc]. Kavitäten und Mikrorisse können bevorzugt an den Korngrenzen auftreten, beobachtet etwa bei Siliciumnitrid [95Lue].

Um das Verhalten unter Zugbeanspruchung untersuchen zu können, werden relativ große Proben benötigt, die sich leicht einspannen lassen. Beide Bedingungen sind im Falle von Precursorkeramiken gegenwärtig nicht zu erfüllen. Aus diesem Grund wird auf Biege- und Kriechversuche zurückgegriffen, bei welchen Zug- und Druckbeanspruchung wirken. Ist die Verformung unter Druck aus Druckkriechversuchen bekannt, kann auf die Zugkomponente geschlossen werden [86Chu].

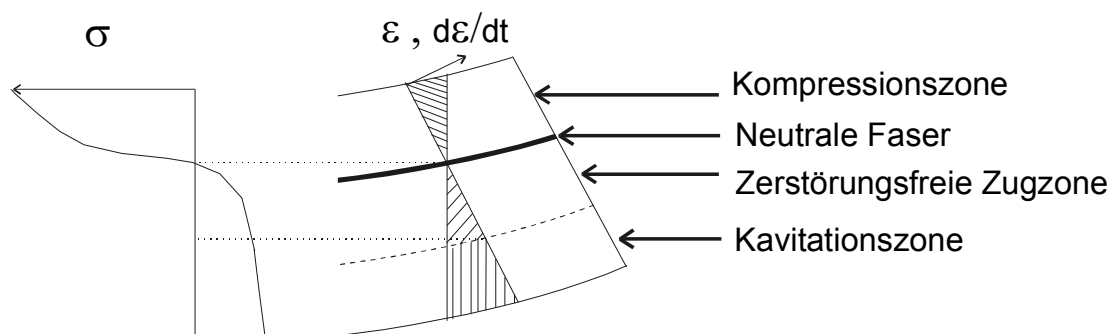


Abbildung 5.4:
Spannungsverteilung, Dehnungen, Dehnraten und
Deformationszonen in einem Biegestab.

In Abbildung 5.4 ist schematisch dargestellt, wie bei der Durchbiegung eines Balkens eine Kompressionszone, eine zerstörungsfreie Zugzone und gegebenenfalls eine Kavitationszone auftreten können. Die neutrale Faser bezeichnet den Übergang vom Druck- zum Zugbereich, bei dem keine Deformation auftritt. Die Kenntnis der Lage der neutralen Faser ist für die Unterscheidung des Druck- und Zuganteils sehr wichtig. Die neutrale Faser ist in der Mitte der Biegeprobe, wenn symmetrisches Verhalten zwischen Zug- und Druckdeformation vorliegt. Der Vorfaktor A_d unter Druck in Gleichung (5.4) ist dann gleich dem unter Zug $A_z = A_d$. Diese Symmetrie ist jedoch an die Bedingung geknüpft, dass die Spannungsexponenten bei Druck-, Biege- und Zugspannung identisch sind, $n_z = n_b \equiv n_d$. Befindet sich die neutrale Faser nicht in der Mitte, dann ist $A_d \neq A_z$. Ist zusätzlich $n_d \neq n_b$, müssen zur Separation von Druck- und Zuganteil aufwendige analytische Methoden herangezogen werden [86Chu]. Insbesondere beim Auftreten einer Kavitationszone ist mit einem starken Ansteigen des Spannungsexponenten n_b zu rechnen [88Chu, 95Lue].

Im Falle eines Vierpunktbiegekreiechauflagers gelten folgende mathematische Überle-

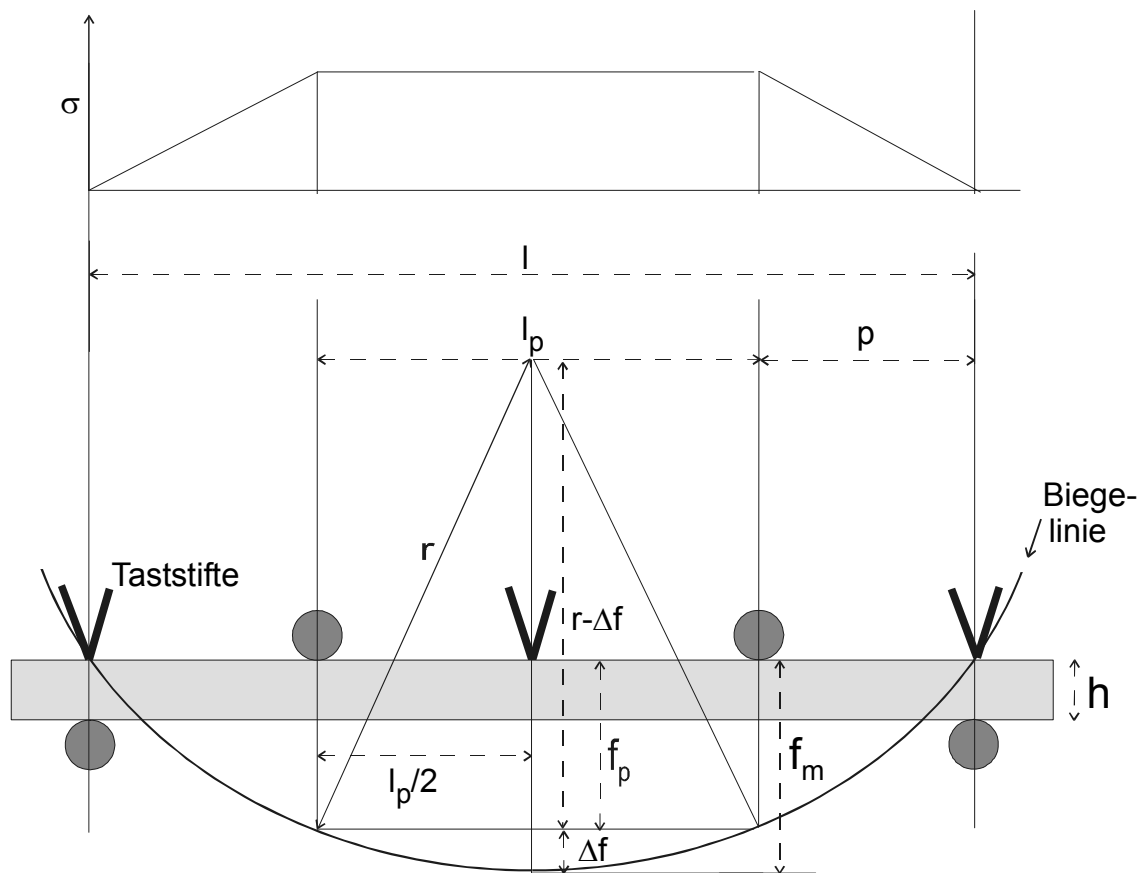


Abbildung 5.5:

Geometrische Bestimmung der Durchbiegung eines Stabes an einem Vierpunktaufleger (Kreise) durch die Verschiebung der drei Taststifte an der Druckseite.

gungen zur Berechnung der Dehnung an der Druckseite. Bei einer reinen Biegung gilt für die in Abbildung 5.5 abgebildete Biegelinie:

$$\varepsilon = \frac{h}{2r} = \frac{4h\Delta f}{l_p^2}. \quad (5.6)$$

h bedeutet die Dicke des Biegestabes und r den Biegeradius. l_p ist der Abstand der inneren Rollen und Δf die Durchbiegung zwischen den inneren Rollen. Letztere Gleichsetzung erfolgt durch eine Bestimmung des Biegeradius nach dem Satz von Pythagoras ($\Delta f/2$ vernachlässigt). Für r ergibt sich aus (5.6):

$$r = \frac{\Delta f}{2} + \frac{l_p^2}{8\Delta f}. \quad (5.7)$$

Die Durchbiegungen f_p am Punkt der inneren und f_m an den äußeren Rollen können nach den Biegelinien berechnet werden [87Dub]. Dabei haben die Gleichungen aufgrund der abweichenden Spannungsverteilungen innerhalb (Spannung konstant) und außerhalb (Spannung nimmt linear zu) der zwei inneren Rollen (siehe Abb. 5.5) folgende unterschiedliche Form:

$$f_m = \frac{Fl^3}{4EI} \frac{p}{l} \left(1 - \frac{4}{3} \frac{p^2}{l^2} \right), \quad (5.8)$$

$$f_p = \frac{Fl^3}{EI} \frac{p^2}{l^2} \left(1 - \frac{4}{3} \frac{p}{l} \right). \quad (5.9)$$

F bedeutet die angelegte Kraft, E der Elastizitätsmodul, l den Abstand der äußeren Rollen und p den Abstand zwischen den äußeren und inneren Rollen. $I = e h^3 / 12$ ist das Flächenträgheitsmoment des Balkens der Dicke h und der Länge e . Im Falle des verwendeten 20 / 7 mm Vierpunktbiegeauflagers wird statt der in Gl. (5.7) beinhaltende Biegung Δf die Verbiegung f_m gemessen, wobei diese aus geometrischen Gründen durch eine Konstante zusammenhängen:

$$\frac{\Delta f}{f_m} = \frac{f_m - f_p}{f_m} = G^* \cong 0,143. \quad (5.10)$$

Dadurch ergibt sich für die Gesamtdehnung der komprimierten Randfaser:

$$\varepsilon_b(t) = G^* \frac{4hf_m}{l_p^2}. \quad (5.11)$$

5.4.3. Bruchmechanische Eigenschaften

Bislang befassen sich nur sehr wenige Untersuchungen mit dem bruchmechanischen Verhalten von Precursorkeramiken. In Materialien tritt Risswachstum ein, sobald ein kritischer Wert der Spannungsintensität (K_{Ic}) überschritten wird. Die Bruchzähigkeit ist als der Widerstand gegen Risswachstum definiert. Aus Rissfortschrittsmessungen an polykristallinen Materialien werden bruchzähigkeitssteigernde Mechanismen aufgefunden, bei welchen es zu Rissablenkungen an inneren Korngrenzen kommt [83Fab, 86Mai]. Dieser Effekt wird durch eine sogenannte R-Kurve charakterisiert [78Lan, 87Heu]. Darunter versteht man eine mit der Risslänge ansteigende Bruchzähigkeit gefolgt vom Auftreten eines Plateaus bei fortschreitender Risslänge. Analog zu den Oxidischen Gläsern sind aufgrund der fehlenden Mikrostruktur bei Precursorkeramiken keine hohen Bruchzähigkeitswerte zu erwarten. Da aufgrund der Herstellung von Precursorkeramiken durch das Pressen von Polymerpartikeln Grenzflächen in der Keramik auftreten können, werden mögliche zähigkeitssteigernde Mechanismen in dieser Arbeit mithilfe der Double-Cantilever-Beam-Methode untersucht.

Zusätzlich zum möglichen Fehlen von festigkeitssteigernden Strukturen lässt die kovalente Atombindung und der durch die tetraedrische Anordnung hohe Wertigkeit auf ein sehr sprödes Verhalten schließen. Für amorphe Si-C-N-Keramiken werden Bruchzähigkeiten von $2.1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ aus Eindrucksmessungen berechnet [98Nis], und Werte zwischen 3.3 and $4.3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ mithilfe der SENB Methode berichtet [95Gon]. Durch die relativ neue Methode der Bestimmung der intrinsischen Bruchzähigkeit über das Rissöffnungsprofil, erstmalig angewandt auf Al_2O_3 durch Rödel et al. [92Röd, 97Sei], wird in dieser Arbeit versucht, amorphe Si-C-N-Keramiken bruchmechanisch zu charakterisieren.

6. Experimentelle Methoden

6.1 Herstellung von Precursorkeramiken

6.1.1. Ausgangsmaterialien

(i) Ceraset™

Für Si-C-N-Keramiken wurde das kommerziell erhältliche Polysilazan Ceraset™ verwendet (KiON Corporation, New York, OH, USA) [90Schb]. Der Precursor liegt im Auslieferungszustand im Gegensatz zu vielen anderen Polysilazanen in flüssiger Form vor und ist dadurch in vielfältiger Weise durch die in der Kunststofftechnologie bekannten Formgebungsprozesse verarbeitbar. Das Polymer ist gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit empfindlich und musste bei jedem Verarbeitungsschritt unter Schutzgasatmosphäre gehandhabt werden.

(ii) MW33

Im quaternären System Si-B-C-N wurden Untersuchungen mit dem am Max-Planck-Institut für Metallforschung hergestellten Polyborosilazan MW33 angestellt. Die Synthese ist in [98Wei] detailliert beschrieben.

(iii) Hydroboriertes Ceraset

Um einen direkten Einfluss von Bor auf die Herstellungsbedingungen, die thermischen und die mechanischen Eigenschaften zu untersuchen, wurde Ceraset nach der in Abbildung 6.1 aufgezeigten Reaktion hydroboriert.

Es wurden zwei Borgehalte BC1 und BC2 hergestellt. Dazu wurde die Schlenktechnik

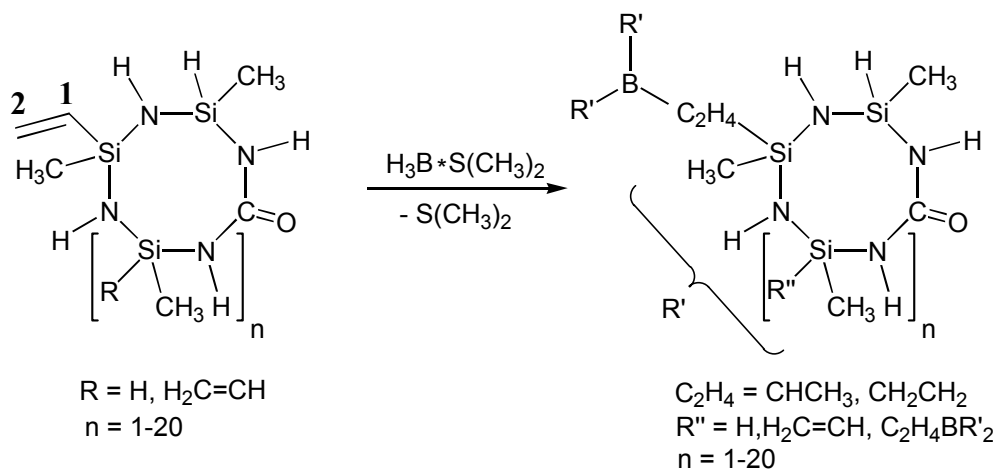


Abbildung 6.1:

Schematische Darstellung einer β -Hydroborierung (Boraddition am Kohlenstoff 2 der Vinylgruppe) von Ceraset.

verwendet [86Shr]. Bei der Synthese von BC1 wurden 103 ml Ceraset in 500 ml Toluene in einem 2-l-Dreihalskolben gelöst, der mit Tropftrichter, Rückflusskühler, Thermometer, Schutzgasanschluss, Schutzgasauslassventil, Rührfisch und Magnetprüher ausgestattet war. Die Reaktion wurde in Schutzgasatmosphäre (Argon) durchgeführt. Anschließend wurden tropfenweise 275 ml einer 2-n-Lösung von $\text{BH}_3(\text{CH}_3)_2\text{S}$ in Toluol unter Rühren in 15 Minuten zugegeben. Dann wurde 18 Stunden lang bei Raumtemperatur, und darauffolgend für 6 Stunden bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Das Lösungsmittel wurde durch Abkondensieren bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ entfernt. Auf diese Weise wurde ein weißer Feststoff (109 g) erhalten, der bei der gleichen Temperatur bis zu einem Enddruck von 5×10^{-2} mbar getrocknet wurde. Die chemische Ausbeute betrug 98 % und der Borgehalt nach der Synthese 6,3 Masseprozent.

Die zweite Hydroborierung BC2 wurde unter den gleichen Bedingungen durchgeführt. Es wurden jedoch unterschiedliche Mengen an Ceraset (48,8 g) und Dimethylsulfid (96 ml) verwendet. Außerdem wurde auf die 6 stündige Temperierung bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ verzichtet. Die chemische Ausbeute betrug 96 % (94,4 g) und der Borgehalt 4,4 Masseprozent.

Aus IR-Spektren geht hervor, dass die $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ -Schwingung der Vinylgruppe bei beiden Hydroborierungen BC1 als auch BC2 weniger intensiv ist im Vergleich zu reinem Ceraset. Dies deutet auf eine erfolgreiche Hydroborierung hin. In Abbildung 6.1 ist die Reaktion am Beispiel der β -Hydroborierung gezeigt (Boraddition am Kohlenstoffatom 2 der Vinylgruppe). Experimentell ist jedoch von einem gleichzeitigen Auftreten einer α -Hydroborierung (Boraddition am Kohlenstoffatom 1 der Vinylgruppe) auszugehen. Eine Differenzierung zwi-

Masse	Si	B	C	N	H	O	Summenformel
Ceraset Polymer	47,2	-	27,0	18,4	7,5	0,8	$\text{Si}_1\text{C}_{1,3}\text{N}_{0,8}\text{H}_{4,5}\text{O}_{0,0}$
BC1 Polymer	38,9	5,75	25,8	20,8	6,8	0,8	$\text{Si}_1\text{B}_{0,4}\text{C}_{1,5}\text{N}_{1,1}\text{H}_{4,9}\text{O}_{0,0}$
BC2 Polymer	40,2	3,7	26,2	20,9	7,7	1,1	$\text{Si}_1\text{B}_{0,2}\text{C}_{1,5}\text{N}_{1,0}\text{H}_{5,4}\text{O}_{0,1}$
MW33 Polymer	35,9	4,6	31,6	19,3	7,8	1,0	$\text{Si}_1\text{B}_{0,34}\text{C}_{2,1}\text{N}_{1,1}\text{H}_{6,0}\text{O}_{0,0}$
Ceraset Keramik	53,4	-	22,1	22,6	<0,1	0,5	$\text{Si}_1\text{C}_{1,1}\text{N}_{0,9}\text{O}_{0,0}$
BC1 Keramik	45,3	6,3	23,8	23,0	<0,1	1,0	$\text{Si}_1\text{B}_{0,4}\text{C}_{1,2}\text{N}_{1,0}\text{O}_{0,0}$
BC2 Keramik	47,1	4,4	24,4	22,9	<0,1	0,8	$\text{Si}_1\text{B}_{0,2}\text{C}_{1,2}\text{N}_{1,0}\text{O}_{0,0}$
MW33 Keramik	24,0	8,0	44,0	24,0	<0,1	0,5	$\text{Si}_1\text{B}_{0,4}\text{C}_{1,8}\text{N}_{1,0}\text{O}_{0,0}$

Tabelle 6.1:

Chemische Zusammensetzungen und Summenformeln für die verwendeten Polymere und die pyrolysierten Keramiken.

schen der α - und der β -Hydroborierung durch Flüssigphasen-NMR konnte aufgrund der Unlöslichkeit von BC1 und BC2 nicht durchgeführt werden.

Die Zusammensetzungen und die Summenformeln von Ceraset, BC1, BC2 und MW33 im polymeren und pyrolysierten Zustand sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

6.1.2. Vernetzung

Um Polymerpulver bei moderaten Temperaturen zu Grünkörpern zu verdichten, wurde das im Lieferzustand flüssige Ceraset einem Vernetzungsschritt unterzogen. Dazu wurden verschiedene thermische Vernetzungen bei Temperaturen zwischen 250 °C und 380 °C und Haltezeiten zwischen 1 und 13 h unter Zuhilfenahme der Schlenktechnik [86Shr] in Argonatmosphäre durchgeführt. Um am Ende der Vernetzung leichtflüchtige vorhandene Oligomere zu entfernen, wurde während der letzten 30 min der Temperaturbehandlungen Vakuum durchgeführt. Die dichtesten Polysilazane MW33, BC1 und BC2 sind nach der Synthese bereits unerschmelzbar und mussten daher keinem weiteren Vernetzungsschritt unterzogen werden.

6.1.3. Pulverherstellung

Die festen Polymere wurden in einer unter Argon betriebenen Schutzgasbox mithilfe einer Wolfram-Karbid-Kugelmühle für etwa 1-2 h aufgemahlen. Anschließend wurden die Pulver mit Sieben unterschiedlicher Maschenweiten zwischen 20 μm und 1 mm für 1-5 h gesiebt. Um bimodale Pulververteilungen zu produzieren, wurden Fraktionen mit verschiedener Teilchengröße mit einem Taumelmischer zwischen 1 und 2 h gemischt.

6.1.4. Formgebung

Zur Verdichtung der gesiebten Polymerpulver zu Grünkörpern bei moderaten Temperaturen (200-400 °C) wurden in dieser Arbeit zwei Methoden angewandt.

(i) Uniaxiales Warmpressen

Für die uniaxiale Verdichtung wurde die Sinterpresse DSP 475 der Firma Dr. Fritsch (Fellbach) verwendet. Die Polymerpulver wurden in Graphitformen gefüllt, wobei runde Graphitstempel und Graphitscheiben als Presswerkzeuge dienen. Zwischen die Graphitscheiben und das Polymerpulver wurde Graphitfolie gelegt, um ein Haften des Pulvers am Graphit zu

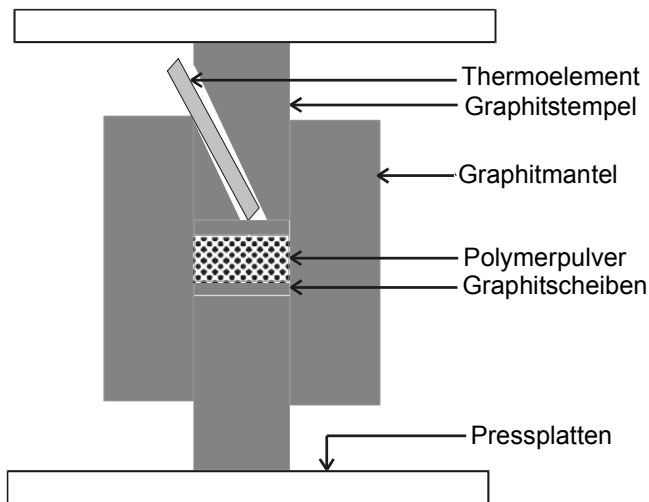


Abbildung 6.2:
Schematische Darstellung des uniaxialen Verdichtungsverfahrens.

verhindern. Die Graphitstempel, der Mantel und dadurch auch das Polymerpulver konnten durch ein Aufbringen eines starken Gleichstroms über die Pressplatten der Presse aufgeheizt werden. Dabei war bei allen Pressungen mit gleichzeitiger Beheizung ein Mindestpressdruck von 30 MPa nötig, um einen elektrischen Kontakt zwischen den Pressplatten und den Stempeln zu bewerkstelligen (Siehe Abbildung 6.2). Die Temperatur wurde mit einem Temperaturfühler PT100 gemessen, der über eine durchgehende Bohrung im oberen Stempel bis zur Graphitscheibe eingeführt wurde. Der maximale Pressdruck bei der Verwendung von Graphitstempeln war aufgrund der geringen Druckfestigkeit des Graphits auf 48 MPa limitiert. Metallstempel mit höheren Bruchfestigkeiten erwiesen sich als ungeeignet, da aufgrund des hohen elektrischen Widerstands

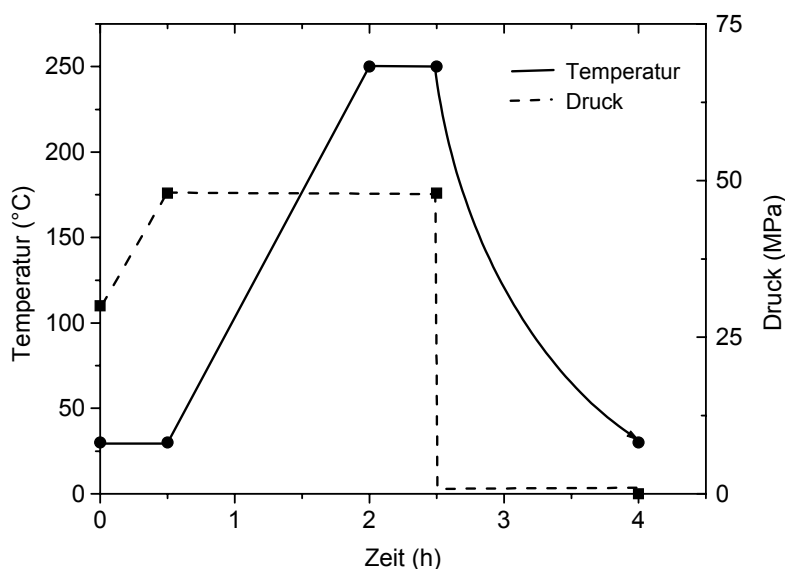


Abbildung 6.3:
Verlauf von Druck und Temperatur beim uniaxialen Warmpressen in Graphitformen.

der Luftschlitze zwischen Stempel und Mantel elektrische Durchschläge induziert werden und es dadurch zu Schädigungen der Pressformen kommt. Ein typisches Pressprogramm ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Druck gefolgt von Temperatur konnten in Rampen erhöht werden, wobei anschließend Druck und Temperatur 30 min kon-

stant gehalten wurden. Die Temperatur wurde mit einem Temperaturfühler PT100 gemessen, der über eine durchgehende Bohrung im oberen Stempel bis zur Graphitscheibe eingeführt wurde. Der maximale Pressdruck bei der Verwendung von Graphitstempeln war aufgrund der geringen Druckfestigkeit des Graphits auf 48 MPa limitiert. Metallstempel mit höheren Bruchfestigkeiten erwiesen sich als ungeeignet, da aufgrund des hohen elektrischen Widerstands

stant gehalten wurden. Es erwies sich als sinnvoll, die gefüllte Pressform ohne Druck und ohne Kontakt zur oberen Pressplatte und damit zwangsweise unregelmäßig abzukühlen, da der Grünkörper anderenfalls aufgrund seiner hohen Schrumpfung beim Abkühlen unter Druck zu Rissbildungen neigte.

(ii) Isostatisches Warmpressen



Abbildung 6.4:
Warmisostatische Presse.

Die Abmessungen der gepressten Formkörper waren im Falle der uniaxialen Presse aufgrund von auftretender Rissbildung durch inhomogene Spannungsverteilungen limitiert. Im Falle von MW33 musste aufgrund einer hohen Schrumpfung des Polymers während des Pressens auf gewölbte Stempel zurückgegriffen werden, um sich auch bei uniaxialer externer Belastung

an den isostatischen Spannungszustand anzunähern [01Chrb]. Zusätzlich waren die Pressdrücke aufgrund der verwendeten Graphitstempel auf 48 MPa beschränkt. Die Verwendung einer elektrischen Heizung führte darüber hinaus dazu, dass die Pulverteilchen an den Wänden der Pressform sich schneller erwärmten als im Inneren der Proben. Diese Nachteile

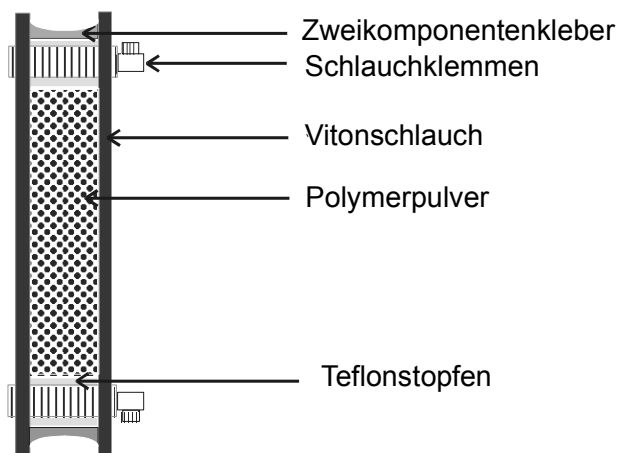


Abbildung 6.5:
Abdichten des Polymerpulvers beim warmisostatischem Pressen.

veranlassten die Entwicklung eines isostatischen Pressverfahrens.

Abbildung 6.4 zeigt ein Photo der warmisostatischen Presse (Firma Dunze Hochdrucktechnik, Hamburg), die für Pulververdichtungsversuche eingesetzt wurde. Die Presse ist mit einem Autoklav ausgestattet, der mit bis zu 350 °C temperaturbeständigem Wärmeträgeröl Renolin Therm 350s (Fa. Fuchs Dea Schmierstoffe, Mannheim) befüllt wurde. Im Inneren des Au-

Autoklavs befindet sich eine elektrische Wendelheizung, die sich über die ganze Höhe des Autoklavs erstreckt, um ein möglichst homogenes Temperaturprofil zu erreichen. Es stellte sich jedoch heraus, dass sich ein Temperaturgradient von bis zu 50 °C zwischen dem oberen und dem unterem Teil des Autoklaves ausbildete. Im Inneren des Ölbades befindet sich ein Thermoelement, wobei die Temperatur mithilfe eines Reglers des Typs Micromega CN77000 (Fa. Omega, Stanford, CT, USA) mit Rampenfunktion kontrolliert wurde. Um einen maximalen Enddruck von 240 MPa auf das Ölbad aufzubringen, wurde Pressluft mit einem Druck von etwa 0,7 MPa durch eine Kombination von zwei Kolbenpumpen vervielfacht. Der Druck konnte nicht geregelt, sondern durch das Aufheizen des Öls erhöht werden. Das zu verpressende Polymerpulver wurde in Vitonschläuche (Fa. Merck Eurolab, Ulm) gefüllt und auf beiden Seiten mit Teflonstopfen verschlossen. Zusätzlich wurden die Stopfen mit Zweikomponentenkleber abgedichtet und der Vitonschlauch mit Schlauchklemmen an die Stopfen geklemmt (Abbildung 6.5). In Abbildung 6.6 ist der optimierte Pressvorgang aufgezeichnet. Im unbeheizten Zustand wurde ein Vordruck von etwa 30 MPa aufgebracht, damit sich bei einer Temperaturerhöhung kein Überdruck durch die thermische Ausdehnung der Gase innerhalb

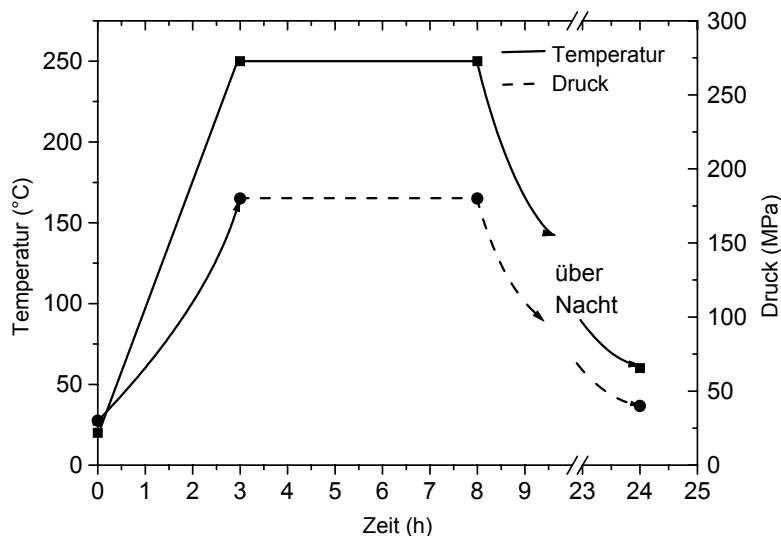


Abbildung 6.6:
Zeitlicher Verlauf von Druck und Temperatur beim isostatischen Wampressen in Vitonschläuchen.

des Vitonschlauches bildete.

Durch eine Temperaturerhöhung stieg der Druck innerhalb des Autoklaven bei einer erreichten Endtemperatur von 250 °C auf etwa 200 MPa. Es wurde eine Haltezeit von 5 h gewählt. Die Anlage besitzt keine Kühlung, weshalb man die Anlage bis zu 15 h (am besten über Nacht) unreguliert abkühlen lassen musste.

6.1.5. Pyrolyse

Die Grünkörper wurden in Auslagerungsöfen (Fa. Gero, Neuhausen, und Fa. Heraeus, Hanau) in einem Quarzglas- bzw. Aluminiumoxidschlenk pyrolisiert, wobei ein konstanter Argon-Durchfluss angelegt wurde. Dabei wurden für Si-C-N-Keramiken eine Aufheizgeschwindigkeit von 25 K/h und einer Haltezeit von 4 h bei 1050 °C und für Si-B-C-N-Materialien eine Aufheizrate von 60 K/h und einer Haltezeit von 2 h bei 1400 °C gewählt. Die Pyrolyseparameter werden im Folgenden nur dann aufgeführt, wenn sie von den genannten standardisierten Verfahren abweichen.

6.2. Materialanalysenmethoden

6.2.1. Lichtmikroskopie

Mithilfe eines optischen Auflichtmikroskopes des Typs Leitz DMRM (Fa. Leica, Bensheim) inklusive Digitalkamera und einem angeschlossenen Rechner wurden Bilder bei bis zu 1000-facher Vergrößerung aufgenommen. Die Probenpräparation für diese Untersuchungen beinhaltete eine Politur der Oberfläche mit Diamantpasten mit Körnungen bis zu 1 µm.

6.2.2. Rasterelektronenmikroskopie

Verwendet wurden die Rasterelektronenmikroskope des Typs DSM 982 Gemini (Fa. Zeiss, Oberkochen) und des Typs S200 (Fa. Cambridge Instruments, Cambridge, GB) mit elektronischer Bildspeicherung. Die Auflösung dieses Gerätes beträgt 1 nm. Betrachtet wurden sowohl polierte Flächen als auch Bruchflächen von Grünkörpern und von pyrolysierten Proben. Die Probenoberflächen wurden ggf. mit einer Goldschicht von einigen nm besputtert, um eine bessere Leitfähigkeit zu erhalten und Aufladungen durch den Elektronenstrahl zu unterbinden.

6.2.3. Transmissionselektronenmikroskopie

Verwendet wurde ein Transmissionselektronenmikroskop des Typs EM 912 Omega (Fa. Zeiss, Oberkochen) mit elektronischer Bildspeicherung. Die Maximalspannung betrug 120 kV, was einer Punktauflösung von 3.8 Å entsprach.

6.2.4. Elementanalyse

Die Bestimmung von Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurde mithilfe des Trägergas-Heißextraktionsverfahrens durchgeführt. Die Elemente Bor und Silicium wurden mit einem optischen Atomemissionsspektrometer JY 70+ (Fa. Instruments S.A., München) mit Anregung im induktiv gekoppelten Ar-Plasma (ICP) bestimmt. Kohlenstoff wurde in einem O₂-Strom verbrannt und mithilfe einer Infrarot-Absorptionszelle (Typ CS 244, Fa. Leco, St. Joseph, MI, USA) bestimmt.

6.2.5. Porosimetrie

Um Aufschluss auf die offene, geschlossene und Gesamtporosität der Formkörper zu erhalten, wurden Quecksilberauftriebsmessungen mit Helium-Pyknometrie kombiniert.

(i) Helium-Pyknometrie

Mithilfe eines Heliumpyknometers (Typ ACCUPYC 1330, Fa. micromeritics, Mönchengladbach) konnte das Volumen und damit die Dichte von Pulver bestimmt werden. Polymerpulver und Keramikpulver wurden gegebenenfalls durch Aufmahlen der Formkörper vermessen. Untersuchte man unaufgemahlene Formkörper, so erhielt man das Volumen der Matrix inklusive der geschlossenen Poren, da Helium in die offenen Poren, nicht aber in die geschlossenen Poren eindringen konnte.

(ii) Quecksilberauftriebsmessungen

Indem die Auftriebskraft in Quecksilber ermittelt wurde, konnte das Gesamtvolumen und die Dichte des Formkörpers inklusive der offenen und der geschlossenen Poren bestimmt werden, da Quecksilber in beide Arten von Poren nicht eindringen konnte [65May].

Mit den Informationen über die Pulverdichte, die Dichte des Formkörpers inklusive der geschlossenen Poren und die Dichte des gesamten Formkörpers konnte die Gesamtporosität, die offene Porosität und die geschlossene Porosität bestimmt werden [99Chr].

(iii) Quecksilberdruckporosimetrie

Mithilfe des Quecksilberdruckporosimeters vom Typ „Porosimeter 2000“ (Fa. Porotec, Frankfurt) kombiniert mit einer Makropor-Unit 120 konnten zusätzlich zur offenen Porosität auch die Porenöffnungsradialverteilungen bis zu einem Öffnungsradius von 10 nm bestimmt werden, was einem Quecksilberdruck von 2000 bar entsprach.

6.2.6. Partikelgrößenbestimmung

Partikelgrößenverteilungen von gemahlene, gesiebte und aus verschiedenen Fraktionen gemischte Polymerpulver wurden mit dem Partikelgrößenmessgerät Mastersizer 2000M (Firma Malvern Instruments, Herrenberg) charakterisiert. Dabei wurden Polymerpulver in einer luftdurchströmten Kammer lasertechnisch vermessen.

6.2.7. Röntgenbeugung

Mithilfe von Röntgendiffraktogrammen (Diffraktometer Typ D5000, Fa. Siemens, München) konnten Informationen über den Kristallisationsgrad und über die Arten der kristallinen Phasen gewonnen werden. Untersucht wurden sowohl Pulver als auch Formkörper im pyrolysierten Zustand und Proben nach dem Kriechversuch.

6.3. Thermische und mechanische Analysen

6.3.1. Thermomechanische Analyse (TMA)

Das thermomechanische Verhalten warmgepresster Grünkörper wurde mithilfe eines Analysators (Typ TMA 2000, Fa. Bähr Thermoanalyse, Hüllhorst) bestimmt. Dabei konnte durch Aufbringen einer statischen Kraft (1 N) und einer dynamischen Kraft (1 N, 1 Hz) unter Druck sowohl die Wegänderung als auch der Erweichungspunkt bis zu Temperaturen von 1400 °C bestimmt werden. Die Messungen wurden unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Diese Methode wurde verwendet, um den Vernetzungsgrad der Polymere zu charakterisieren. Die Polymerpulver wurden unterhalb der Vernetzungstemperatur verdichtet, um einen weiteren Vernetzungsvorgang während des Pressens zu vermeiden, und zu Proben der Größe 1 x 1 x 2 mm³ verarbeitet.

6.3.2. Dynamisch-Mechanische-Analyse (DMA)

Um den Erweichungspunkt der Polymere, der für das Warmpressen von entscheidender Bedeutung ist, detaillierter als durch die TMA-Messungen zu bestimmen, wurden Dynamisch-Mechanische-Analysen (DMA) mit dem Gerät DMA 7e der Firma Perkin-Elmer (Rodgau) im Institut für Chemiefasern in Denkendorf durchgeführt. Im Gegensatz zu TMA-

Untersuchungen wurden dabei die statischen und dynamischen Kräfte in Biegebeanspruchung (10 mm Dreipunktbiegeauflager) aufgebracht. Es wurde ebenfalls unter Schutzgas gemessen. Die Herstellungsbedingungen waren identisch zu den Bedingungen bei den TMA-Messungen, wobei die Abmessungen der Biegestäbchen $15 \times 3 \times 2 \text{ mm}^3$ betragen. Mit dieser Messmethode konnte die Viskosität bis zu Temperaturen von 500 °C quantitativ bestimmt werden. Das Verhältnis zwischen Realteil und Imaginärteil der Viskosität ist über den Phasenunterschied $\tan \delta$ bzw. den Verlustfaktor Q^{-1} zwischen der aufgetragenen sinusförmigen Kraftfunktion und der resultierenden sinusförmigen Wegfunktion definiert:

$$\tan \delta = Q^{-1} = \frac{\eta''}{\eta'}. \quad (6.1)$$

Der Betrag der Viskosität ist aus der realen (Verlustmodul) und imaginären (Speichermodul) Komponente zusammengesetzt:

$$|\eta| = \sqrt{\eta'^2 + \eta''^2}. \quad (6.2)$$

6.3.3. Thermogravimetrie (TG)

Um Aufschluss über die thermische Stabilität von Polymer- und Keramikproben zu erhalten, wurde der Masseverlust für Polymere mit dem Thermogravimeter Typ STA 409 (Fa. Netzsch, Selb) bis zu einer Temperatur von 1400 °C und für Keramiken mit dem Gravimeter Typ STA 501 (Fa. Bähr Thermoanalyse, Hüllhorst) bis zu Temperaturen von 2200 °C untersucht.

6.3.4. Druckkriechversuche

Das Verformungsverhalten von Precursorkeramiken bei hohen Temperaturen wurde mithilfe von Druckkriechversuchen untersucht. Der Messaufbau ist in Abbildung 6.7 schematisch dargestellt. Die Probe wurde zwischen zwei Auflager aus SiC gestellt. Die Distanz der Auflager und deren zeitliche Änderung dienten als Maß für die Verformung der Probe und wurde mithilfe von 3 SiC-Taststiften gemessen. Dabei berührten die zwei äußeren Stifte das obere Auflager und der mittlere das untere Auflager. Durch diese Methode konnte verhindert werden, dass die Ausdehnung der gesamten Anlage, vor allem beim Aufheizen, mitgemessen wurde. Ein induktiver Wegaufnehmer mit einer Messgenauigkeit von $1 \text{ }\mu\text{m}$, der im unteren, kühlen

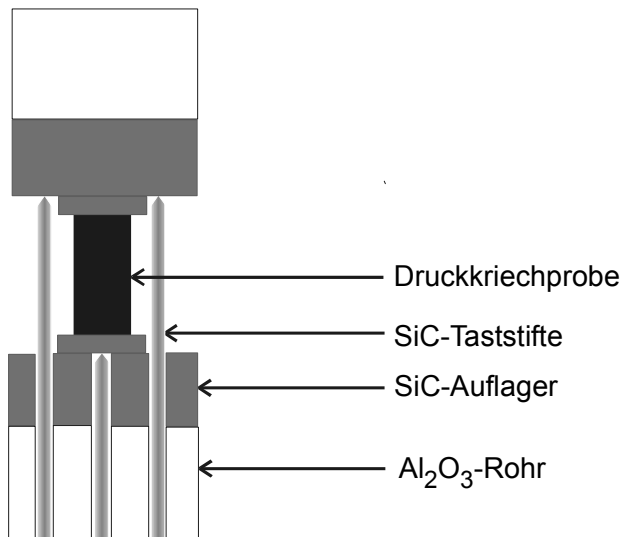


Abbildung 6.7:
Schematische Darstellung des verwendeten
Druckkriechauflagers.

Teil der Anlage angebracht war, bestimmte die axiale Verformung. Die radiale Verformung der Probe konnte mit dieser Messapparatur nicht bestimmt werden. Die Kraftmessdose mit einer Messgenauigkeit von 1 N befand sich im oberen, kühlen Teil der Prüfmaschine. Die Probenabmessungen mussten aufgrund des limitierten Messbereiches der Kraftmessdose von 1000 N und des zur Verfügung stehenden Probenmaterials auf $1,5 \text{ mm} \times 1,5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}^3$ beschränkt werden. Die maximal aufzu-

bringende Spannung entsprach 300 MPa. Diese wurde während der Kriechzeit konstant gehalten. Die Temperatur wurde durch ein Thermoelement des Typs PtRd(10)/Pt in unmittelbarer Nähe der Probe gemessen. Der Ofen ermöglichte Kriechversuche unter konstanten Temperaturen zwischen 1350 °C und 1500 °C , wobei ausschließlich unter Luftatmosphäre gemessen werden konnte.

Hochtemperaturdruckkriechversuche dienten dazu, den Einfluss der Herstellungsbedingungen von Precursorkeramiken wie Vernetzungstemperaturen, Partikelgrößen und Warmpresstemperaturen auf die mechanischen Eigenschaften zu untersuchen.

Des Weiteren wurde der Einfluss von Zeit, Temperatur und Spannung auf das Hochtemperaturverhalten von herstellmäßig optimierten Proben bestimmt. Dazu wurden alle Kriechproben aus einer einzigen Tablette präpariert.

6.3.5. Biegekriechversuche

In Abbildung 6.8 ist eine Skizze des verwendeten Vierpunktbiegeauflagers dargestellt, bei dem der Abstand der äußeren Rollen 20 mm und der Abstand der inneren Rollen 7 mm entspricht. Die Abmessungen der Biegeproben betragen $2 \text{ bis } 3 \times 3 \times 22 \text{ bis } 25 \text{ mm}^3$. Die Durchbiegung wurde mit drei SiC-Taststiften bestimmt, die die Druckseite in der Mitte und auf der gegenüberliegenden Seite der äußeren Auflager berührten. Die restlichen Komponenten des Versuchsaufbaus waren identisch mit denen bei Druckkriechversuchen.

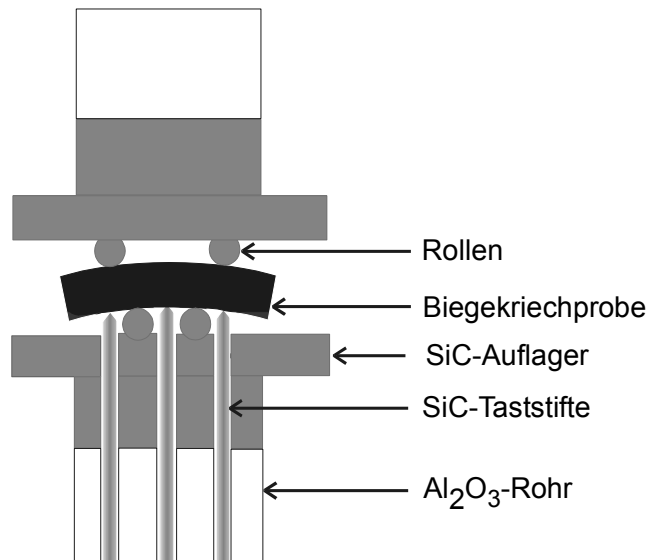


Abbildung 6.8:
Schematische Darstellung des verwendeten 20 mm / 7 mm
Vierpunktbiegeauflagers.

Biegekriechversuche wurden unter konstanten Spannungen zwischen 30 und 50 MPa und bei Temperaturen zwischen 1400 °C und 1500 °C durchgeführt. Um die maximal aufzubringende Biegespannung abzuschätzen, wurden Biegestäbchen mit einem 3-Punkt-Biegeaufleger mit einem Abstand der äußeren Auflager von 10 mm gebrochen.

Um die Lage der neutralen Faser bestimmen zu können, wurden an zwei Biegeproben jeweils die Längs-

seiten poliert und vor und nach dem Kriechversuch nach Abpolieren der Oxidschicht lichtmikroskopisch und mithilfe einer digitalen Kamera aufgenommen. Durch wiedererkennbare Gefügemerkmale konnten die Gesamtdehnungen entlang einzelner Fasern mit unterschiedlichen Abständen von der Kante der Probe vermessen werden [90Che].

Aufgrund der relativ großen Probenabmessungen konnten bei den Biegeversuchen nicht alle mechanischen Untersuchungen mit Proben aus einer einzigen Tablette durchgeführt werden. Daher kann eine Überlagerung des Einflusses von Versuchsparametern wie Spannung und Temperatur mit herstellungsbedingten Einflüssen nicht völlig ausgeschlossen werden.

6.3.6. Elastizitätsmodul

Die Bestimmung des Elastizitätsmoduls von Formkörpern aus Precursorkeramiken wurde mit der Messapparatur RDFA MF (Firma IMCE, Diepenbeet, Belgien) durchgeführt. Dabei wurde der Elastizitätsmodul von Biegebalken aus der Resonanzeigenfrequenz berechnet. Aus scheibenförmigen Proben konnte zusätzlich die Poissonzahl ermittelt werden. Der Elastizitätsmodul des Formkörpers wurde durch Poren und Risse beeinflusst. Um den Elastizitätsmodul der amorphen Matrix zu bestimmen, wurde ein Nanoindenter mit einer Eindringtiefe zwischen 50 und 150 nm ausschließlich in porenfreien Bereichen auf einer polierten Oberfläche angewendet.

6.3.7. Double-Cantilever-Beam (DCB) Rissfortschrittmessungen

Um die Bruchzähigkeit von Formkörpern aus Precursorkeramiken in Abhängigkeit von Herstellungsparametern zu untersuchen, wurde eine DCB-Messapparatur verwendet. Eine detaillierte Beschreibung der Anlage ist in [01Foe] enthalten. Der Aufbau ist in Abbildung 6.9 schematisch dargestellt. Das Messprinzip bestand darin, dass in einer gekerbten Probe (Maße 3 bis 4 x 4 bis 5 x 10 mm³) mithilfe eines ZrO₂-Keils ein Riss an der Kerbspitze initiiert und kontrolliert verlängert wurde. Die Kerbe wurde mit einer Diamantsäge erzeugt, wobei die

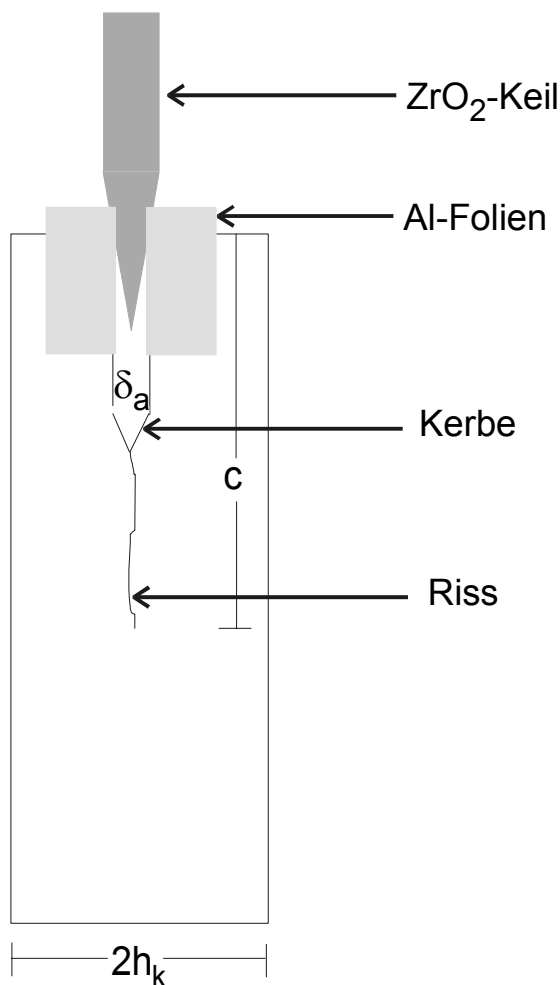


Abbildung 6.9:
Schematische Darstellung der verwendeten DCB-Versuchsanordnung.

Spitze zusätzlich mit einer 150 μm dicken Rasierklinge und einer 3 μm Diamantschleifpaste um 30-50 μm vertieft wurde. Dabei entstand ein Kerbradius von etwa 10 bis 15 μm . Um den Riss in einer möglichst geraden Bahn verlaufen zu lassen, wurde auf der Rückseite der Probe eine Führungsnut angebracht. Die Vorderseite der DCB-Probe wurde mit einer Diamantkörnung von 1 μm poliert, um den Rissverlauf lichtmikroskopisch beobachten zu können. Mithilfe einer digitalen Kamera und eines digitalen Videorekorders wurde der Rissfortschritt dokumentiert. Der Keil, der die Rissaufweitung bewirkt, konnte mithilfe eines Aktors mit konstanter Geschwindigkeit in die Kerbe eingeführt werden. Die Rissöffnung wurde mit einem Rissweitenmessgerät gemessen. Der Kerbrand wurde mit Aluminiumfolie versehen. Aufgrund der schärferen Kanten der Folien und einer besseren Reflektion des Lampenlichtes konnte die Messgenauigkeit der Rissaufweitungsmessung erhöht werden.

Die Bruchzähigkeit ergibt sich aus folgender Formel [87Mur]:

Die Bruchzähigkeit ergibt sich aus folgender Formel [87Mur]:

$$K = \frac{\delta_a E' \sqrt{3}}{2\sqrt{h_k} (c/h_k + 0.64)^2}. \quad (6.3)$$

δ_a bedeutet die Rissaufweitung am Rissmund, $2h_k$ die Dicke der Probe, c die Risslänge, $E' = E/(1-\nu^2)$ den Elastizitätsmodul für den ebenen Dehnungszustand und ν die Poissonzahl.

6.3.8. Rissausbildung durch Härteeindrücke

Die Crack-Opening-Displacement(COD)-Methode [92Röd, 97Sei] wurde angewendet, um die intrinsische Bruchzähigkeit eines dichten Materials durch Ausmessen des Rissöffnungsprofils zu bestimmen. Dabei wurde ein Rissystem mithilfe von Mikrohärteeindrücken erzeugt. Für die Härteeindrücke wurde das Gerät Micromet 1 der Firma Buehler LTD. (Lake Bluff, IL, USA) verwendet. Dabei wurde eine relativ kleine Belastungskraft von 3 N gewählt, um eine Wechselwirkung der entstehenden Risse mit benachbarten Poren zu vermeiden.

7. Ergebnisse

7.1 Optimierung der Herstellungsbedingungen

Die Optimierung der Herstellungsbedingungen wird am Beispiel des Polysilazans Ceraset beschrieben. Obwohl alle Parameter zur Herstellung dichter Precursorkeramiken sehr stark voneinander abhängen, soll in diesem Abschnitt versucht werden, jeden Herstellungsparameter gesondert zu betrachten.

7.1.1. Vernetzung

Flüssiges Ceraset wurde bei Temperaturen zwischen 250 °C und 380 °C und Haltezeiten zwischen 1 h und 13 h vernetzt. Eine geeignete Methode, die Stärke der Vernetzung zu charakterisieren, stellt die thermomechanische Analyse (TMA) dar. Dafür wurden Pulver uniaxial verpresst, wobei die Presstemperaturen grundsätzlich niedriger als die Vernetzungstemperaturen waren, um eine weitere Vernetzung während des Warmpressens zu verhindern. Die Siebweite betrug in allen Fällen 128 µm. Abbildung 7.1 zeigt TMA-Kurven von verschieden vernetztem Ceraset. Zu Beginn der Temperaturerhöhung ist eine Längenzunahme der Probe zu erkennen. Diese ist einerseits auf ihre Wärmeausdehnung zurückzuführen, andererseits bewirken die gebildeten Gase einen inneren Druck, der zu einer Umkehrung des Verdichtungsprozesses führt. Oberhalb einer bestimmten Temperatur, dem Hochpunkt der TMA-Kurve, dominiert die Schrumpfung

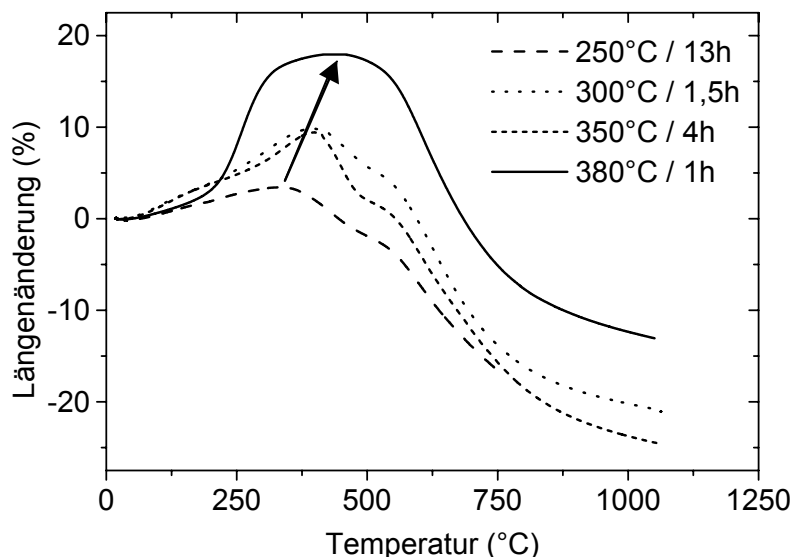


Abbildung 7.1:

TMA-Messungen von unter verschiedenen Bedingungen vernetztem Ceraset. Der Pfeil deutet die Verschiebung der Hochpunkte der TMA-Kurven zu höheren Temperaturen für höhere Vernetzungstemperaturen an.

der Polymer, die von der Konversion des Polymers zur Keramik herrührt. Es ist zu erkennen, dass das Maximum der TMA-Kurve sich mit zunehmenden Vernetzungstemperaturen zu höheren Temperaturen hin verschiebt (Pfeil in Abbildung 7.1). Dieser Effekt ist damit zu erklären, dass bei stärker vernetztem Ceraset schon mehr gasförmige

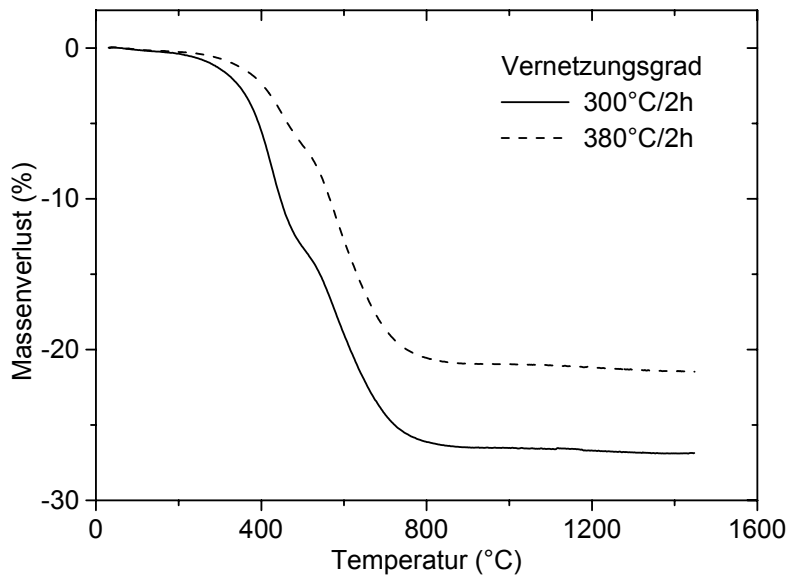


Abbildung 7.2:
Thermogravimetrische Untersuchungen an unter verschiedenen Bedingungen vernetztem Ceraset.

parallel zur Pressrichtung führen. Der Einfluss der Vernetzungsdauer auf die Lage des Hochpunktes wurde nicht untersucht.

Vergleicht man den Verlauf des Masseverlustes von bei 300 °C und 380 °C vernetztem Ceraset mithilfe von thermogravimetrischen Messungen (Abbildung 7.2), so wird deutlich, dass bei weniger vernetztem Ceraset ein Masseverlust bei niedrigeren Temperaturen einsetzt als bei stärker vernetztem Ceraset. Diese Beobachtung steht in Einklang mit den oben genannten thermomechanischen Messungen, bei denen der Hochpunkt der Längenänderung ein gleiches Verhalten zeigt. Betrachtet man den gesamten Masseverlust nach der Pyrolyse bis zu 1400 °C, so ist die keramische Ausbeute bei höher vernetztem Ceraset mit etwa 79 %

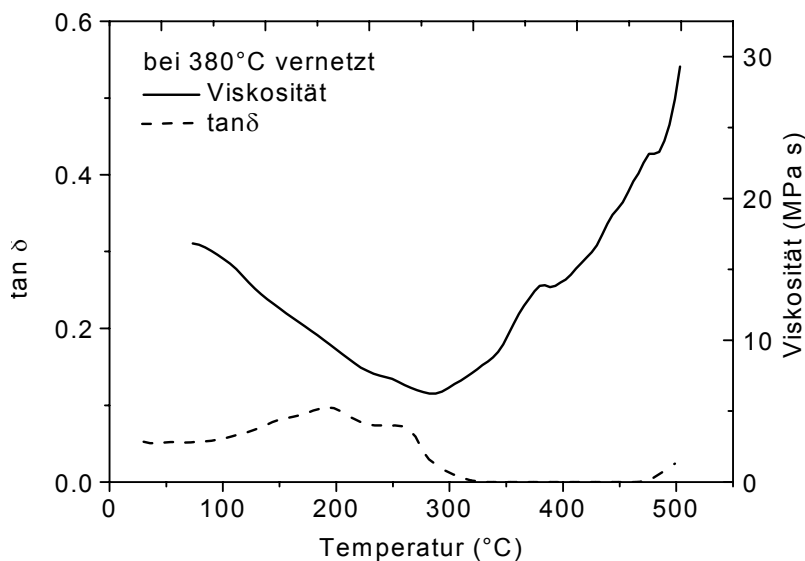


Abbildung 7.3:
Dynamisch-Mechanische-Analyse (DMA) von bei 380 °C vernetztem Ceraset.

Komponenten während des Vernetzens entwichen sind (Siehe auch TG-Kurven in Abbildung 7.2). Der Hochpunkt der TMA-Kurve ist beim uniaxialen Warmpressen von Bedeutung, da ein Verpressen der Polymerpulver oberhalb dieser Temperatur nicht möglich ist, denn die beginnende Schrumpfung in der Warmpressform kann dann zu Rissbildungen paral-

im Vergleich zu 76 % größer. Während der gesamten Wärmebehandlung entweichen in diesem Fall weniger organische leichtflüchtige Komponenten.

Beim Warmpressen wird der Erweichungsbereich des Polymers ausgenutzt. Dieser hängt von der Vernetzung ab. Da eine Erweichung aufgrund der hohen Härte der

vernetzten Polymere mithilfe von TMA-Untersuchungen nicht ersichtlich ist, wurde auf die um einiges empfindlichere Dynamisch-Mechanische-Analyse (DMA) zurückgegriffen. Abbildung 7.3 zeigt eine Analyse von bei 380 °C vernetztem Ceraset (Herstellungsbedingungen wie bei TMA-Untersuchungen). Betrachtet man den Verlauf des Betrages der Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur, so erkennt man ein Minimum bei etwa 300 °C. Dieses Minimum der Viskosität kann beim Warmpressen ausgenutzt werden. Das Abfallen des Betrages der Viskosität geht mit der Ausbildung eines Maximums im Temperaturverlauf des Verlustfaktors $\tan \delta$ einher. Dieses Maximum ist bei etwa 200-250 °C zu finden. Laut Literaturangaben ist ein Relaxationsprozess mit einem Abfall der Viskosität bei einem gleichzeitigen Auftreten eines Dämpfungsmaximums verbunden [97Str]. Die gemessene Erweichung ist aufgrund dieser Überlegungen auf eine einsetzende Anregung freier Schwingungen von Molekülgruppen zurückzuführen.

7.1.2. Warmpressen

Es werden zwei Verfahren zur Herstellung dichter Keramikformkörper aus polymeren Vorstufen verglichen.

(i) Uniaxiales Warmpressen

Abbildung 7.4 zeigt die Gesamtporosität und geschlossene Porosität von uniaxial warmge-

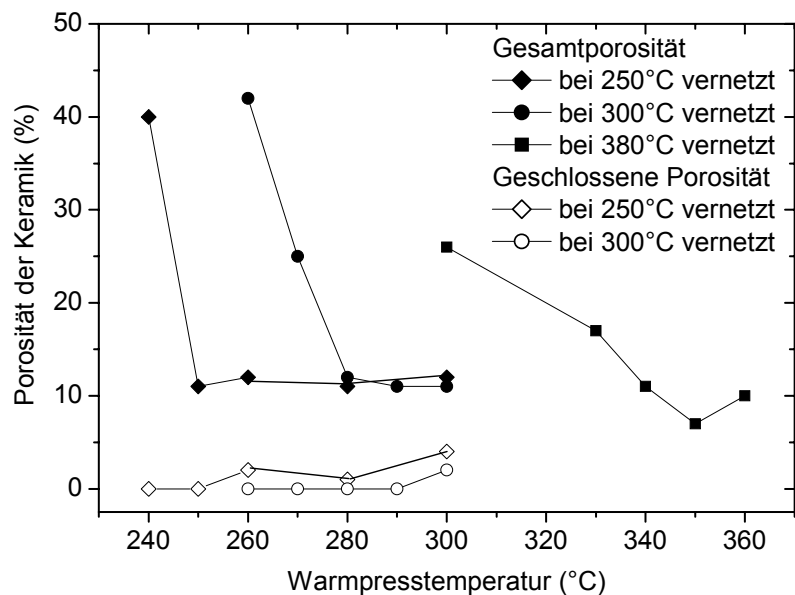


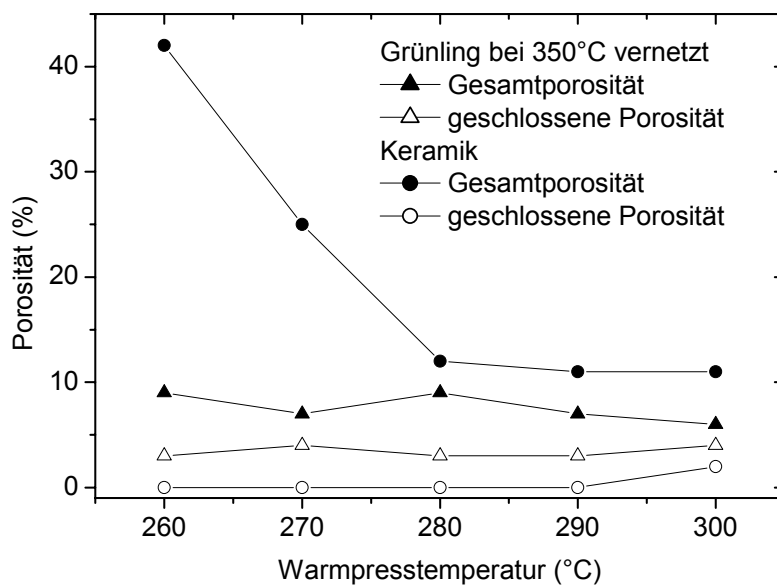
Abbildung 7.4:

Geschlossene und Gesamtporosität der pyrolysierten Keramik für bei unterschiedlichen Temperaturen vernetztem Ceraset als Funktion der Warmpresstemperatur.

pressten und bei 1050 °C pyrolysierten keramischen Formkörpern, die bei verschiedenen Temperaturen vernetzt und zu Pulvern <128 µm vermahlen wurden, in Abhängigkeit von der Warmpresstemperatur. Betrachtet man bei 250 °C vernetztes Ceraset, so erkennt man, dass die Porosität der Keramiken innerhalb eines relativ kleinen Warmpresstemperaturbereichs von etwa

40 % auf 11 % bei 250 °C abfällt. Bei einer weiteren Erhöhung der Presstemperatur bleibt die Porosität konstant. Zusätzlich erkennt man, dass ab 260 °C geschlossene Porosität auftritt. Ab dieser Temperatur sind bei den Formkörpern erste Risse zu erkennen. Diese Risse sind auf die geschlossenen Poren zurückzuführen, aus denen die Pyrolysegase nicht ohne eine Schädigung der Probe entweichen können. Betrachtet man Materialien, die bei einer höheren Temperatur vernetzt wurden, so sind analoge Ergebnisse zu beobachten, mit dem Unterschied, dass sich die optimale Presstemperatur aufgrund der insgesamt höheren Viskositäten der Polymere zu höheren Temperaturen verschiebt. Die minimale Porosität für den Erhalt rissfreier Formkörper ist jedoch mit etwa 11 % für alle untersuchten Vernetzungsbedingungen gleich.

Neben der Porosität bleibt zu überprüfen, inwieweit der Vernetzungsgrad die Haftung zwischen den Polymerpartikeln nach dem Pressen und damit möglicherweise die mechanische



Eigenschaften der pyrolysierten Keramik beeinflusst. Diese Untersuchung wurde mithilfe von Hochtemperaturkriechexperimenten an verschiedenen vernetzten Polymerkeramiken durchgeführt und ist in Kapitel 7.3.1. dargelegt.

Abbildung 7.5: Geschlossene und Gesamtporosität von bei 350 °C vernetztem und pyrolysiertem Ceraset in Abhängigkeit von der Temperatur.

Abbildung 7.5 zeigt am Beispiel von bei 350 °C vernetztem Ceraset, dass die Gesamtporosität der Grünlinge bei allen Presstemperaturen mit 7–9 % kleiner als die Gesamtporositäten der pyrolysierten Keramik ist. Dies lässt auf eine Bildung von Poren während der Pyrolyse bzw. der Vergrößerung der Porenöffnungsradien schließen (siehe auch Kap. 7.4). Zudem ist der Anteil an geschlossener Porosität im Grünling im Gegensatz zur Keramik mit etwa 50 % wesentlich höher. Bis zu einer Warmpresstemperatur von 300 °C steigt der Anteil der geschlossenen Porosität in Bezug zur Gesamtporosität auf über 70 %. Bei 300 °C gepresste Grünlinge zerbersten bei der Pyrolyse und auch die Keramik enthält einen Anteil an geschlossener Porosität. Durch den sich aufbauenden Druck der Pyrolysegase geht in allen Fällen ein Anteil an geschlossener Porosität in offene Porosität über.

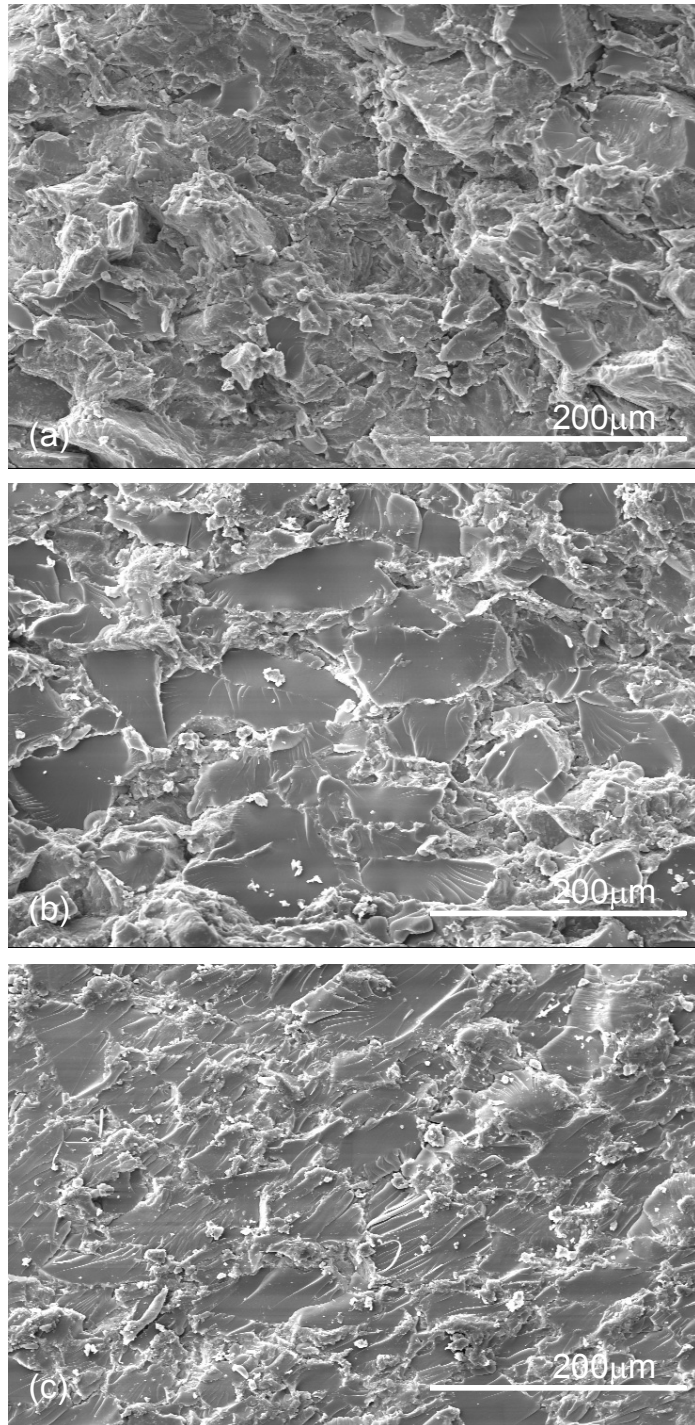


Abbildung 7.6:

REM Aufnahmen von Grünlingen aus bei 350 °C vernetztem und bei unterschiedlichen Temperaturen gepresstem Ceraset (a) 260 °C (zu niedrig) (b) 280 °C (optimal) (c) 300 °C (zu hoch).

Lichtmikroskopische Aufnahmen von Bruchflächen der Grünlinge zeigen unterschiedliche Mikrostrukturen (Abbildung 7.6). Während der Grünling bei 260 °C eine homogen verteilte wenig dichte Struktur aufweist, zeigt der bei 280 °C verpresste Grünling sehr dichte Flächen, auf denen die Umrisse der ehemaligen Pulverteilchen zu erkennen sind, die von weniger dichten Bereichen umgeben sind. Dieser Zustand führte zu rissfreien Keramiken mit einer Porosität von 12 %. Die Pyrolysegase konnten dabei an den Grenzen der ehemaligen Partikel entweichen. Der bei 300 °C gepresste Grünling weist eine fast homogen dichte Struktur auf. Dieser Grünling zerbarst während der Pyrolyse, da sich vermutlich zu wenig Lücken zwischen den ehemaligen Polymerpartikeln befanden und sich ein innerer Gasdruck im Grünling aufbaute.

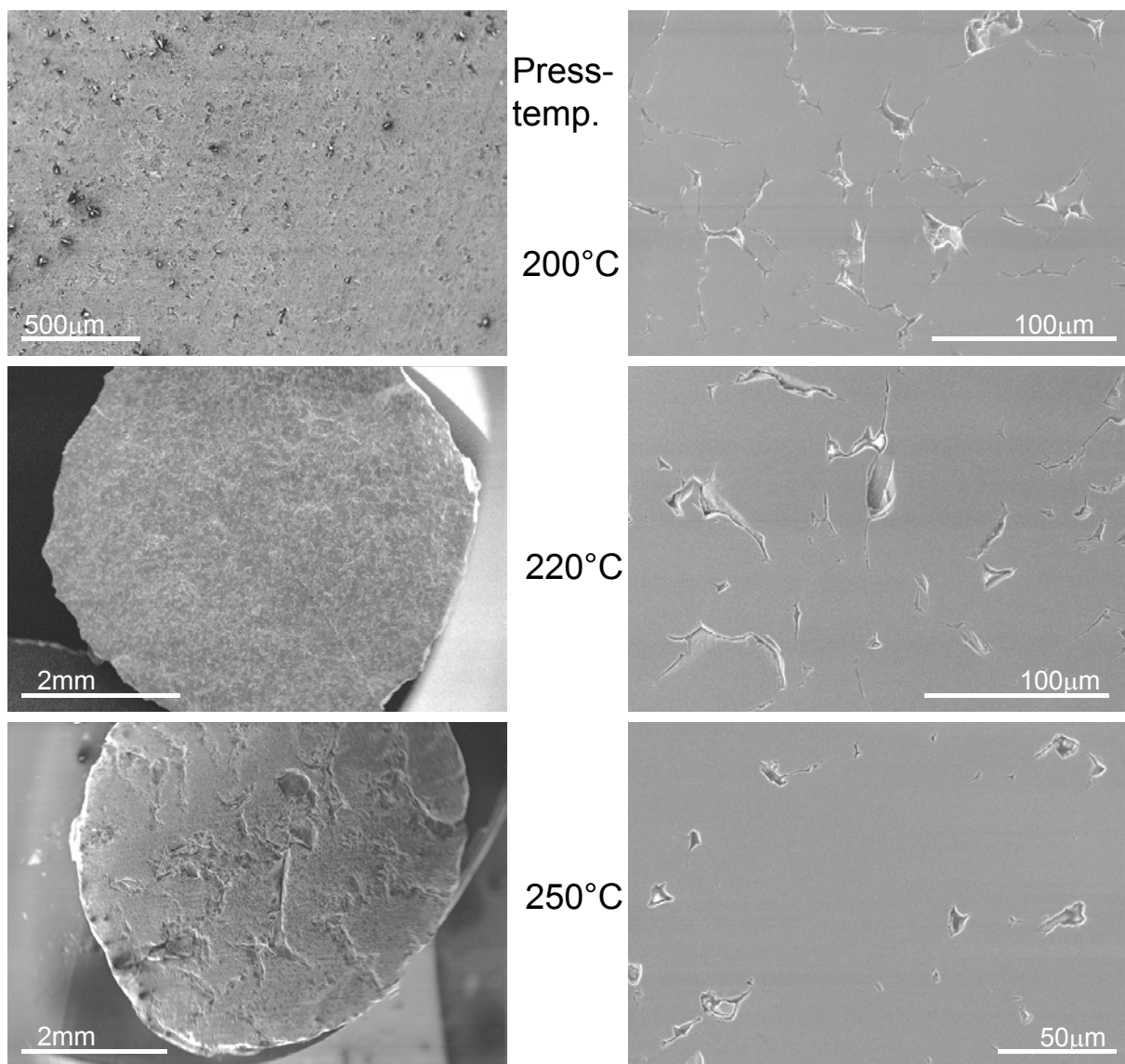


Abbildung 7.8:

REM-Aufnahmen polierter Flächen von bei verschiedenen Temperaturen isostatisch gepressten MW33.

(ii) Isostatisches Warmpressen

Bei 300 °C vernetztes Ceraset wurde mit dem in Abschnitt 6.1.4. beschriebenen Pressprogramm bei 250 °C für 5 h verdichtet. Abbildung 7.7 zeigt den Querschnitt einer pyrolysierten stabförmigen Keramik. Es ist zu erkennen, dass die äußeren Schichten des Stabes sehr dicht verpresst wurden. Diese Schicht war bereits im gepressten, polymeren Zustand glasig und vollständig dicht. Im Inneren der Probe war die Verdichtung der Polymerpartikel jedoch unzureichend. Die Probe zeigt auch radiale Risse, die aufgrund von Inhomogenitäten in der Dichte des Grünlings und dadurch unterschiedlich starken Schrumpfraten während der Pyrolyse auftraten. Zu gleich inhomogenen Dichteverteilungen gelangt man auch bei höheren und tieferen Presstemperaturen. Eine Erklärung ist darin zu finden, dass die Randbereiche der Pulverschüttung zuerst erwärmt und dann vollständig durch den isostatischen Druck verdichtet wurden. Die hohe Festigkeit der äußeren, dichten Schicht verhinderte eine Verdichtung im Inneren der Probe. Deshalb wurde das Polymer MW33 verwendet, das eine sehr viel geringere Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur zeigt und auch höhere Viskositätswerte aufweist. Dieses Polymer lässt sich mithilfe der uniaxialen Presse nicht völlig dicht pressen [01Chrb]. Abbildung 7.8 zeigt REM-Aufnahmen von polierten Querschnittsflächen der bei verschiedenen Temperaturen isostatisch gepressten und pyrolysierten MW33-Keramiken. In diesem Fall wird der Effekt der inhomogenen Dichteverteilungen bei keiner Pressung beobachtet. Bei 250 °C gepresstem

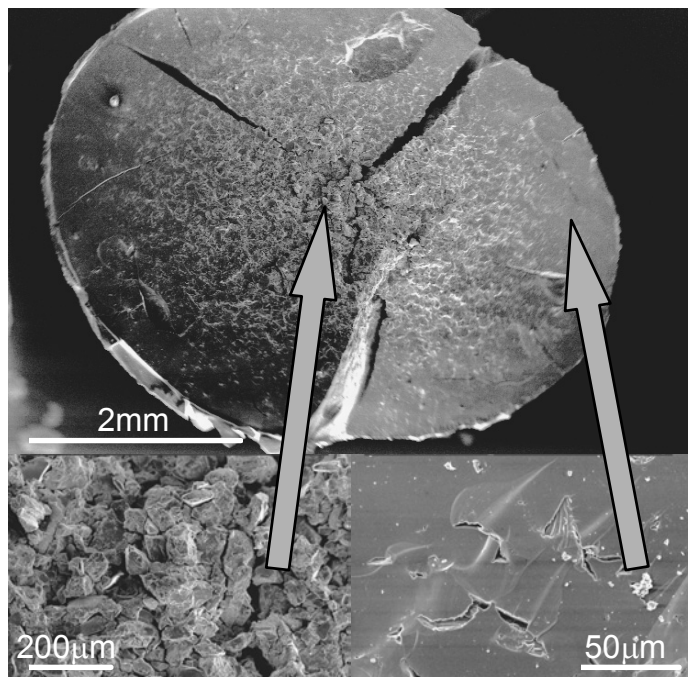


Abbildung 7.7:
REM Aufnahme eines bei 250 °C / 5 h warmisostatisch gepressten Grünling aus Ceraset.

Pulver erhält man einen glasigen, vollständig dichten Grünkörper. Bei dieser Probe zeigt sich aber heraus, dass sich bei der Pyrolyse, dass sich aufgrund des sich aufbauenden Druckes der entweichenden Pyrolysegase makroskopische Poren im Millimeterbereich bilden (unten links), die von sehr dichten Stellen umgeben sind (unten rechts). Die Porosität beträgt 15 %. Die Probe zerbarst aber bei der Pyrolyse im Gegensatz zu den zu dicht uniaxial gepressten Proben



Abbildung 7.9:

Aufnahme einer Keramik aus bei 220°C isostatisch gepresstem MW33.

Abbildung 7.9 zeigt eine Gesamtaufnahme einer bei optimaler Temperatur gepressten MW33-Keramik. Bei dieser Temperatur ist es durch den isostatischen Pressvorgang möglich, größere Probengeometrien ohne Rissbildung herzustellen.

In Abbildung 7.10 ist ein Vergleich der Porositäten von uniaxial [01Chrb] und isostatisch gepressten und bei 1400 °C pyrolysierten Keramiken aus MW33 dargestellt. Es wird deutlich, dass die minimal erzielbare Porosität in beiden Fällen vergleichbare Werte von 12-13 % aufweist. Diese optimalen Werte werden im Fall der warmisostatischen Verdichtung

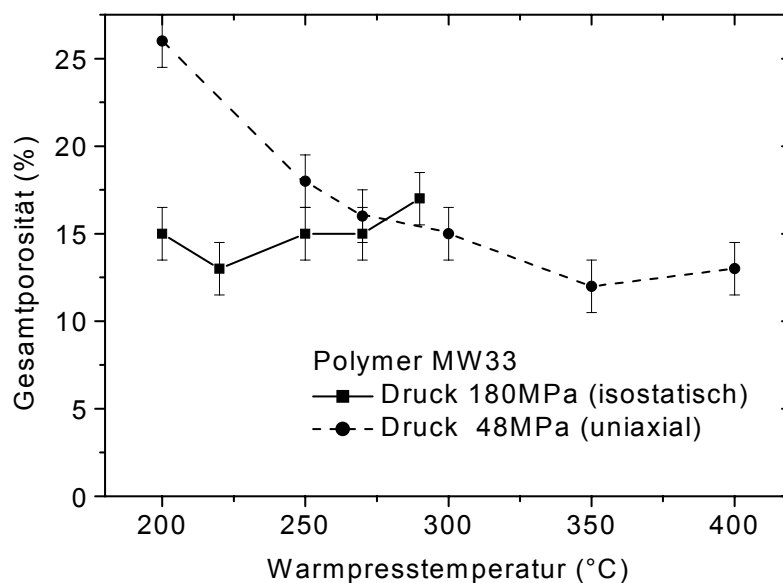


Abbildung 7.10:

Gesamtporositäten von uniaxial und isostatisch gepressten MW33-Keramiken.

nicht. Bei 220 °C gepressten Proben treten keine makroskopischen Poren auf (Mitte links) und es dominieren Porenkanäle ähnlich wie bei uniaxial verpresstem Polymerpulver (Mitte rechts). In diesem Fall liegt die Porosität bei 13 %. Bei niedrigeren Presstemperaturen wurden die Polymerpartikel nur unzureichend verpresst (oben links).

durch die höheren Pressdrücke jedoch bei sehr viel niedrigeren Temperaturen erreicht. Außerdem ist bei dieser Presstechnik die Porosität annähernd unabhängig von der Presstemperatur.

7.1.3. Partikelgröße

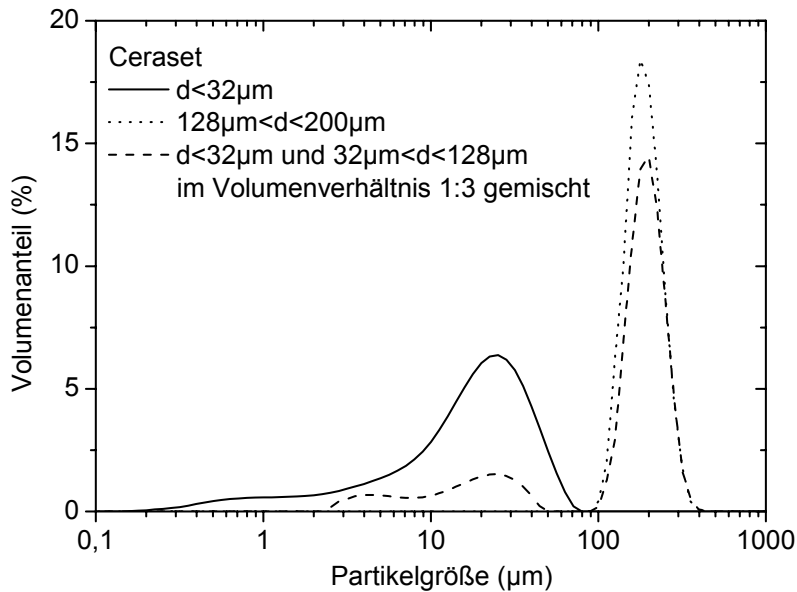


Abbildung 7.11:
Partikelgrößenverteilungen von unterschiedlich gesiebt und gemischten Polymerpulvern (bei 380 °C vernetzt).

Aus der Literatur ist bekannt, dass eine bimodale Partikelgrößenverteilung zu einer Senkung der Porosität einer Pulverschüttung und somit eines Presslings führen kann [Ger94]. Als optimal werden ein Mischungsverhältnis aus großen und kleinen Partikeln von 3:1 und ein Größenverhältnis zwischen beiden Partikelsorten von 7:1 angegeben. Unter diesen Bedingungen können bei einer Pulverschüttung

die kleinen Partikel die Zwischenräume der großen Partikel einnehmen.

Diesem Gedanken folgend wurden aus Cerasetpulver, das bei 380 °C vernetzt worden war, zwei Siebfraktionen mit Teilchen kleiner 32 µm bzw. zwischen 128 µm und 200 µm hergestellt und in verschiedenen Verhältnissen gemischt. Die Teilchengrößenverteilungen der beiden Siebfraktionen und einer Mischung aus beiden sind in Abbildung 7.11 aufgeführt.

Abbildung 7.12 zeigt die Porositäten von vier pyrolysierten Keramiken, die aus Pul-

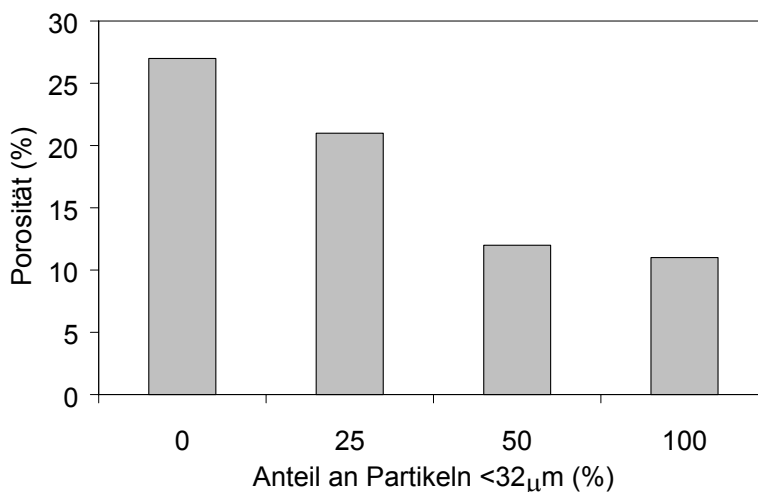


Abbildung 7.12:
Gesamtporositäten pyrolysierten Keramiken, vernetzt bei 380 °C, warmgepresst bei 340 °C und aus verschiedenen gesiebt und gemischten Polymerpulvern.

vern mit unterschiedlichen Mischungsverhältnis der beiden Siebfraktionen hergestellt wurden. Die uniaxiale Press-temperatur von 340 °C ist dabei konstant. Es ist jedoch ersichtlich, dass die höchste Dichte nicht bei einem Mischungsverhältnis von 1:3 erhalten wird, sondern die Porosität der Keramik umso geringer ist, je größer der

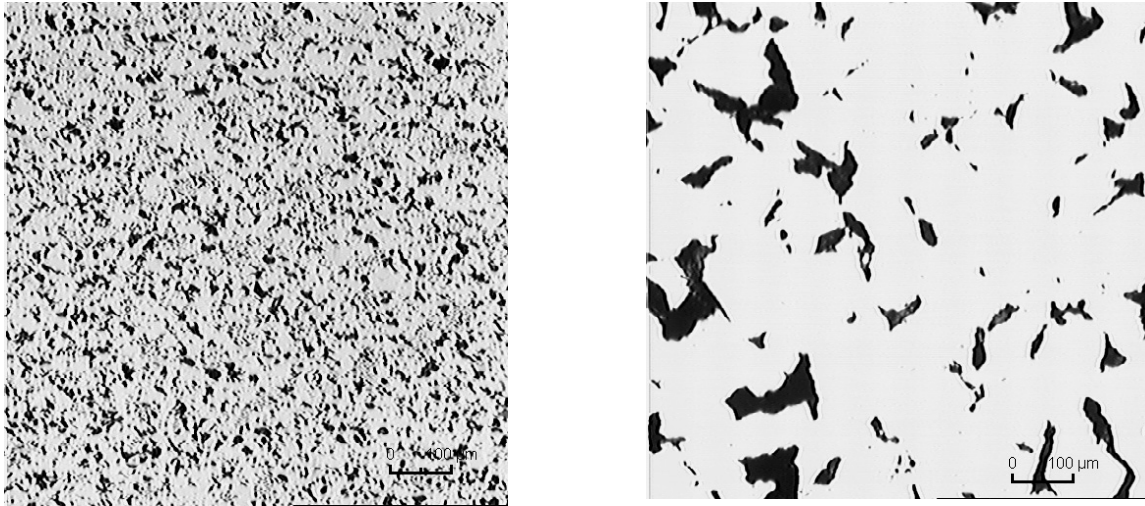


Abbildung 7.13:

Lichtmikroskopische Aufnahmen von Keramiken aus unterschiedlich gesiebten und gemischten Polymerpulver. Die Gesamtporosität war jeweils 11 %.

(links: $<32\ \mu\text{m}$, bei $340\ ^\circ\text{C}$ gepresst; rechts: zwischen 128 und $200\ \mu\text{m}$, bei $360\ ^\circ\text{C}$ gepresst)

Anteil an kleinen Partikeln gewählt wird. Verwendet man jedoch bei einer Partikelgrößenverteilung aus ausschließlich großen Partikeln eine höhere Presstemperatur von $360\ ^\circ\text{C}$ anstelle von $340\ ^\circ\text{C}$, so erhält man die gleiche Porosität wie bei der Verdichtung von ausschließlich kleinen Partikeln bei $340\ ^\circ\text{C}$. Bei allen Partikelverteilungen bildet eine Gesamtporosität von 11 % offensichtlich eine Grenze, da bei höheren Presstemperaturen die Proben bei der Pyrolyse unabhängig von der Partikelgrößenverteilung zu Rissbildung neigen. Es ist demnach nicht möglich, die Porosität durch Variation der Partikelgrößenverteilung unter einen Wert von 11 % zu reduzieren. Im Hinblick auf eine maximale Verdichtung stellt dieser Wert offensichtlich ein Optimum dar und wird im Folgenden als optimierte Porosität bezeichnet.

Das gewonnene Ergebnis, dass im Falle von Ceraset die von German beschriebene Reduzierung der Porosität der Keramik durch eine Variation der Partikelverteilung nicht möglich ist, kann dadurch erklärt werden, dass es sich in diesem Falle nicht um starre Partikel handelt, sondern diese während dem Pressvorgang plastisch deformiert werden. Die Verringerung der Dichte eines Grünlings durch die Optimierung der Polymerpartikelverteilung ist aus diesem Grund eher auf sehr harte Polymere wie zum Beispiel MW33 anzuwenden.

Obwohl die Porosität der beiden aus stark unterschiedlichen hergestellten Keramiken ($<32\ \mu\text{m}$ bzw. zwischen $128\ \mu\text{m}$ und $200\ \mu\text{m}$) die gleiche Porosität aufweisen, zeigen Schliffbilder erhebliche Unterschiede in der Mikrostruktur bezüglich der Porengröße (Abbildung 7.13).

Ein möglicher Einfluss der Partikelgröße auf weitere Eigenschaften wie die thermischen und mechanischen Resistenz wird in späteren Kapiteln behandelt (Abschnitt 7.2 und 7.3.1).

7.1.4. Pyrolyse

Der Vorgang der Pyrolyse wurde durch die Bestimmung der Porosität, der theoretischen Dichte, der Massen- und Volumenänderung charakterisiert. Dazu wurde bei 350 °C vernetztes und bei optimaler Presstemperatur von 290 °C verdichtetes Ceraset (Siebweite 128 µm) wurde mit 25 K/h bis zu unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen aufgeheizt. In Abbildung 7.14a ist der Verlauf der Porosität und der Massenänderung (TG) über die Temperaturerhöhung

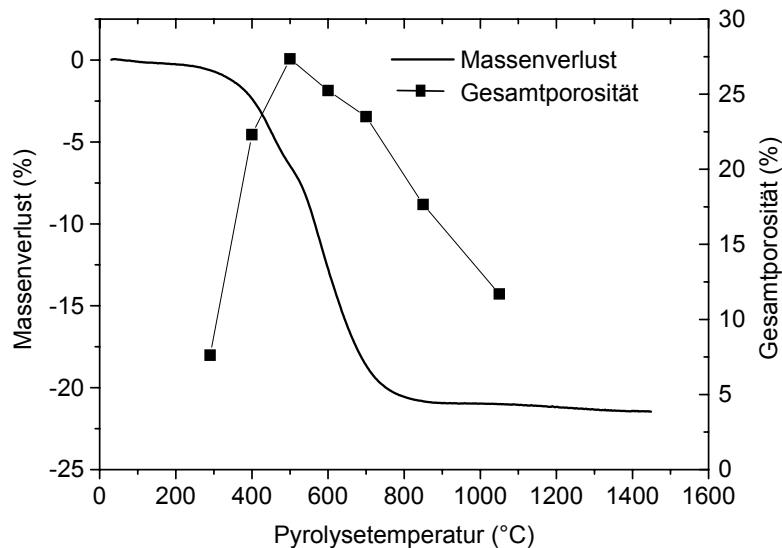


Abbildung 7.14a: Verlauf von Gesamtporosität und Masseverlust (TG) während der Pyrolyse (bei 350 °C vernetzt, Partikel <128 µm, bei 290 °C gepresst).

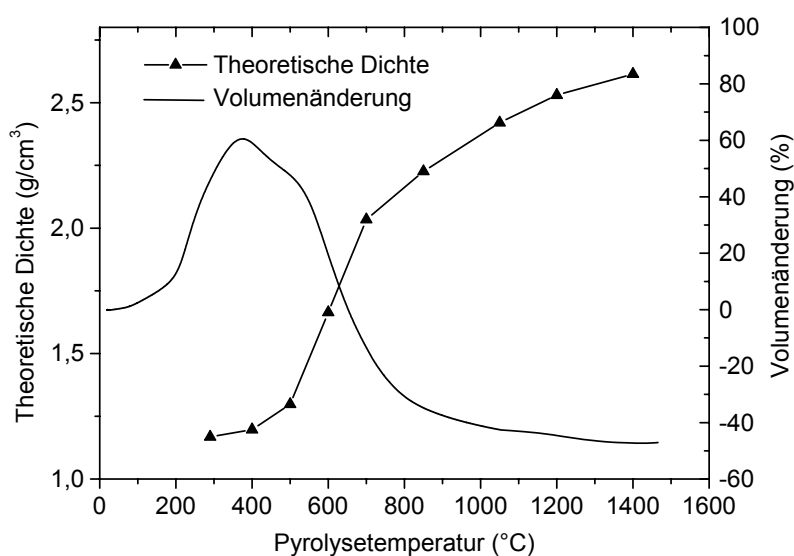


Abbildung 7.14b: Verlauf der theoretischen Dichte und der Volumenänderung während der Pyrolyse (bei 350 °C vernetzt, Partikel <128 µm, bei 290 °C gepresst).

aufgetragen. Ab der Warmpresstemperatur (290 °C) steigt die Porosität bis 500 °C stark an. Die Porosität nimmt dabei von 7 % auf 27 % zu. Diese Zunahme ist auf die entweichenden Pyrolysegase zurückzuführen, was sich in einer Abnahme der Masse widerspiegelt (TG). Ab 500 °C nimmt die Porosität wieder ab und beträgt bei 1050 °C 11 %. Diese Porositätsabnahme ist mit einer deutlichen Volumenabnahme verbunden, die mittels TMA-Messungen bestimmt wurde und in Abbildung 7.14b dokumentiert ist. Die Schrumpfung ist mit einer Erhöhung der Pulverdichte von 1,0 g/cm³ auf 2,6 g/cm³ verknüpft. Die Entwicklung der Porosität wird durch Volumen-, Masse- und Dichteänderung bestimmt. Dabei ha-

ben die Änderungen von Masse, Volumen und Dichte teils konträre Einflüsse auf den Verlauf der Porosität. Die Schrumpfung und die Zunahme der theoretischen Dichte ist mit einer Verringerung der Porosität verbunden, wohingegen der Masseverlust mit einer Erhöhung der Porosität einhergeht.

Die Abbildungen 7.15a-c zeigen rasterelektronische Aufnahmen der Bruchflächen von Proben, die bei der Pyrolyse zu unterschiedlichen Temperaturen aufgeheizt wurden. Vergleicht man Abbildung a des bei 290 °C verdichteten Grünlings mit dem der Abbildung b, der bis 400 °C aufgeheizt wurde, dann erkennt man einzelne Bereiche geringerer Dichte (Pfeile). Die Bruchfläche von Ceraset, das bei 1050 °C pyrolysiert wurde (Abbildung c), im Gegensatz zu Abbildung 7.15a abgebildeten Probe Porenkanäle.

Quecksilberdruckporosimetrische Untersuchungen ermöglichen weitere Einsicht in die Entwicklung der Porosität. Porenöffnungsradienverteilung.

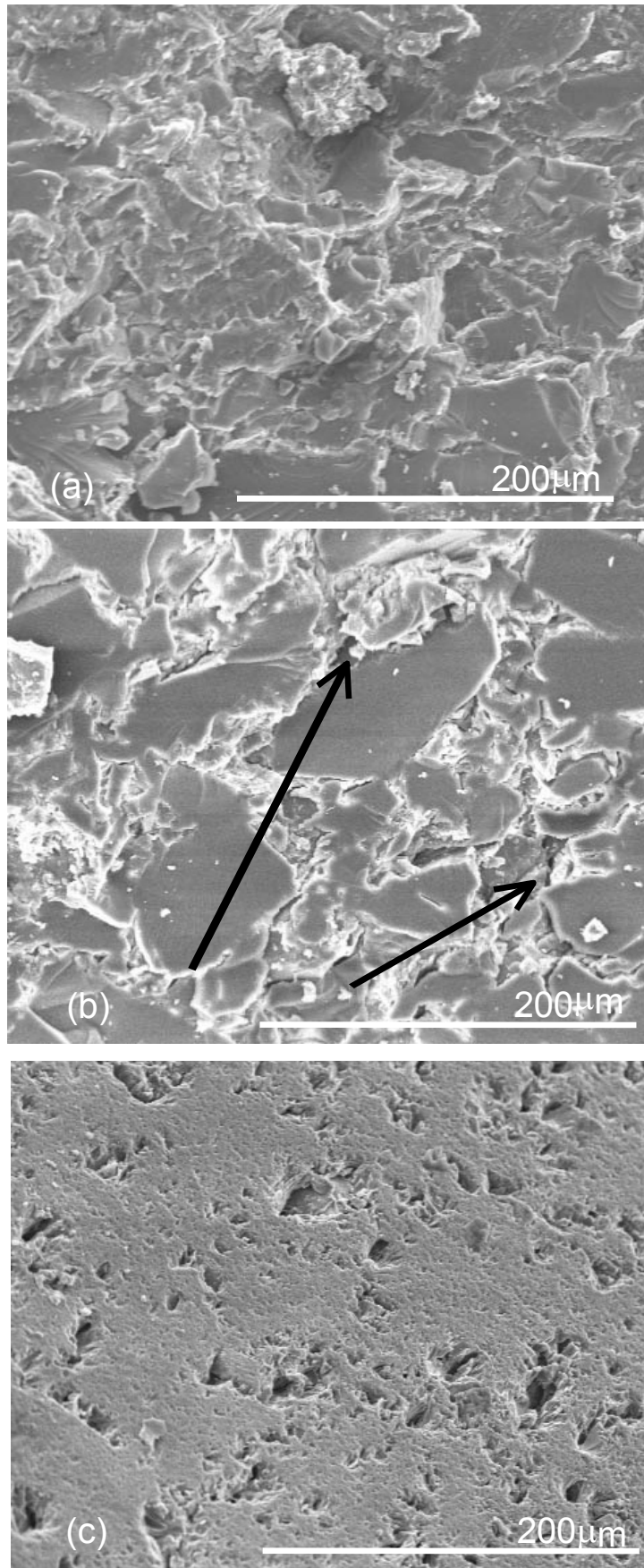


Abbildung 7.15a-c:

REM Aufnahmen von zu Temperaturen bis (a) 290 °C, (b) 400 °C (Pfeile deuten Bildung von Bereichen geringerer Dichte an) und (c) 1050 °C pyrolysierten Ceraset-Keramiken.

lungen von Grünlingen und Keramiken wurden ermittelt, die bei 380 °C vernetzt wurden und aus Pulver mit kleinen Teilchen (32 µm, bei 340 °C verdichtet) und solchen mit groben (zwischen 128 und 200 µm, bei 360 °C verdichtet) hergestellt wurden (gleiche Proben wie in 7.1.3). Bei beiden Grünlingen beträgt die Gesamtporosität 7 % und die geschlossene Porosität 1 %. Die Gesamtporosität beider Keramiken beträgt 11 % wobei beide keine geschlossene Porosität aufweisen. Im Grünkörper ist der Hauptanteil der Porosität bei einer Porengröße von 100 nm angesiedelt (siehe Abbildung 7.16). Porenöffnungsradien kleiner als 10 nm können jedoch nicht erfasst werden. Die Tatsache, dass unterschiedliche Polymerpartikelgrößen zu gleichen Porenöffnungsradienverteilungen im Grünzustand führen, wirft die Vermutung auf, dass beide Grünkörper sehr stark verpresst wurden und hauptsächlich Grenzflächen zwischen den Polymerpartikeln und sehr wenig Porenkanäle auftreten. Im Falle der kleinen Partikel werden jedoch mehr Grenzflächen geschaffen als bei großen Partikeln, da die Mikrostruktur viel feiner ausfällt. Betrachtet man die Entwicklung der Porengrößen vom Grünkörper zur Keramik, so ist ersichtlich, dass die Maxima der Porenöffnungsradien für kleine Partikel auf 300 nm und für große Partikel auf 3 µm anwachsen. Im Falle von kleinen Partikeln wird durch die große Grenzfläche die Diffusion der Gase der bei der Pyrolyse erleichtert, wohingegen bei großen Partikeln die Gasdiffusion vergleichsweise erschwert wird. Im letzteren Fall führt die Gasentweichung deshalb zu größeren Poren, was die unterschiedlichen Porenöffnungsradienverteilungen in den Keramiken erklären könnte.

Die Vergrößerung der Poren während der Pyrolyse ist auch bei einem Vergleich der Ab-

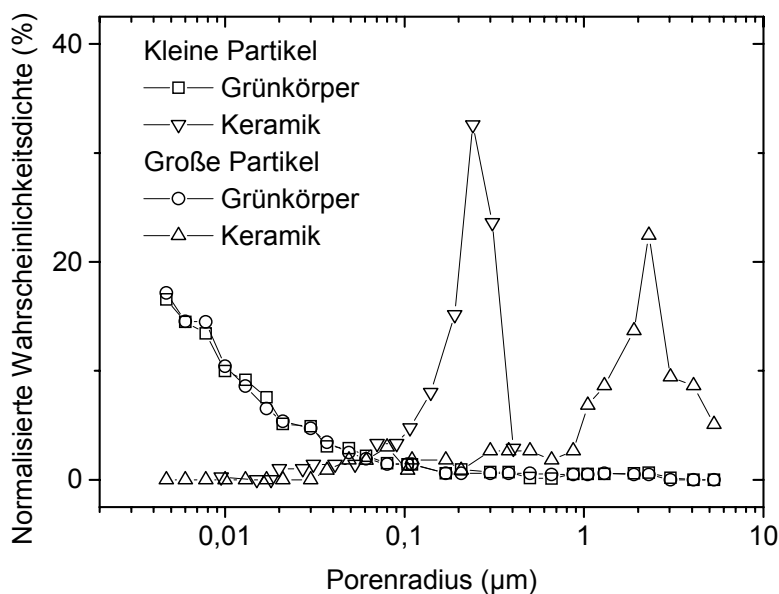


Abbildung 7.16: Porenöffnungsradien von unterschiedlich gesiebt und gemischten und bei optimaler Presstemperatur (340 °C und 360 °C) gepressten Polymerpulvern (bei 380 °C vernetzt).

bildungen 7.15a und 7.15c zu erkennen. In Abbildung 7.15a sind bei der vorliegenden Vergrößerung im Gegensatz zu Abbildung 7.15c keine Poren sondern allenfalls Grenzflächen zwischen den verpressten Polymerpartikeln zu erkennen. In Abbildung 7.15c treten jedoch aufgrund der entweichenden Pyrolyse-gase deutlich erkennbare Porenkanäle auf.

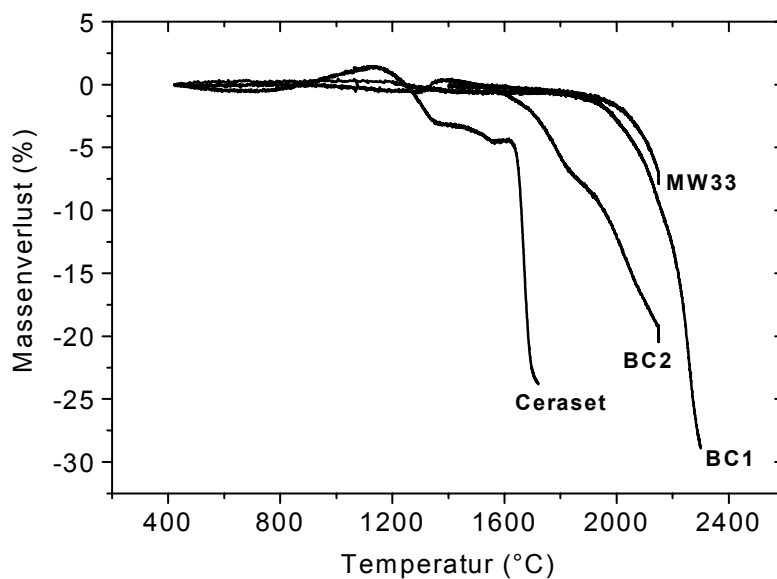
Betrachtet man die Poren-

öffnungsradialverteilungen der beiden keramisierten Proben, so sind bei beiden Partikelgrößen anteilmäßig wenig Porenöffnungsradialen kleiner als 30 nm im zu erkennen (Abbildung 7.16). Aus diesen Beobachtungen kann gefolgert werden, dass die Änderung der Porenöffnungsradialverteilungen vom Grünkörper zur pyrolysierten Keramik auf eine Vergrößerung bzw. auf die Neubildung von Poren zurückzuführen ist, wohingegen die ehemaligen Grenzflächen zwischen den Polymerpartikel weitgehend verschwinden (siehe Abbildung 7.15c). Dass die im Grünkörper vorhandenen Poren anwachsen, ist auch aus der Tendenz der Zunahme der Porosität von 7 % auf 11 % zu ersehen.

7.2. Thermische Eigenschaften

Die Hochtemperaturstabilität von borfreiem und hydroboriertem Ceraset wurde mithilfe von thermogravimetrischen Messungen untersucht.

In Abbildung 7.17. sind TG-Verläufe von den vier untersuchten Materialarten Ceraset, BC1 und BC2 und MW33 im pyrolysierten Zustand aufgetragen. Borfreies Ceraset zeigt bereits bei etwa 1500 °C eine Zersetzung und einen Masseverlust. Das borierte Ceraset BC2 mit etwa



4,6 Masseprozent Borgehalt besitzt eine etwas höhere Hochtemperaturstabilität.

BC1 mit etwa 6 Masseprozent Borgehalt besitzt eine ähnliche hohe Hochtemperaturstabilität wie die Keramiken aus MW33, bei denen eine Zersetzung erst bei 2000 °C erkennbar ist.

Abbildung 7.17:
Hochtemperaturstabilität von unvermahlenem Ceraset, BC1, BC2 und MW33 thermogravimetrisch (TG) ermittelt.

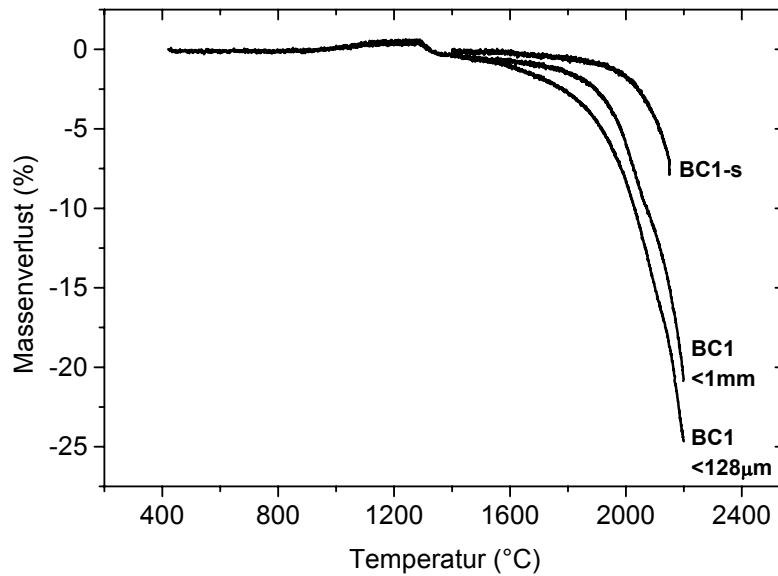


Abbildung 7.18:

Hochtemperaturstabilität von unvermahlenem BC1-s, aus Polymerpulvern $<128\ \mu\text{m}$ und zwischen $128\ \mu\text{m}$ und $1\ \text{mm}$ gepresstem BC1 thermogravimetrisch (TG) ermittelt.

Um den Einfluss des Herstellungsprozesses über die Verdichtung von Polymerpulvern auf die thermischen Hochtemperatureigenschaften zu untersuchen, wurden aus der Charge BC1 Formkörper mit Polymerpartikeln von kleiner $128\ \mu\text{m}$ und Formkörper mit Partikeln zwischen $128\ \mu\text{m}$ und $1\ \text{mm}$ uniaxial warmgepresst. Die Porosität beträgt in beiden Fällen etwa 20 %. Abbildung 7.18 zeigt

die TG-Verläufe von massiven BC1 nach der Synthese und Pyrolyse (BC1-s) und den beiden Formkörpern aus unterschiedlich fein gemahlenem BC1-Pulver. Man erkennt, dass die Hochtemperaturstabilität der Formkörper aus Pulver schlechter ist als für die massiven BC1-s. Vergleicht man die beiden TG-Kurven, so ist zu erkennen, dass die Hochtemperaturstabilität mit der Feinheit der eingesetzten Pulver abnimmt. Wie ein Vergleich der Abbildung 7.17 und 7.18 zeigt, weisen alle Proben aus BC1 eine bessere thermische Stabilität auf als unboriertes Ceraset. Für unboriertes Ceraset wurde kein Einfluss des Aufmahlens auf die thermische Stabilität gefunden.

7.3. Hochtemperaturverformung

7.3.1. Abhängigkeit der Druckkriechverformung von den Herstellungsbedingungen

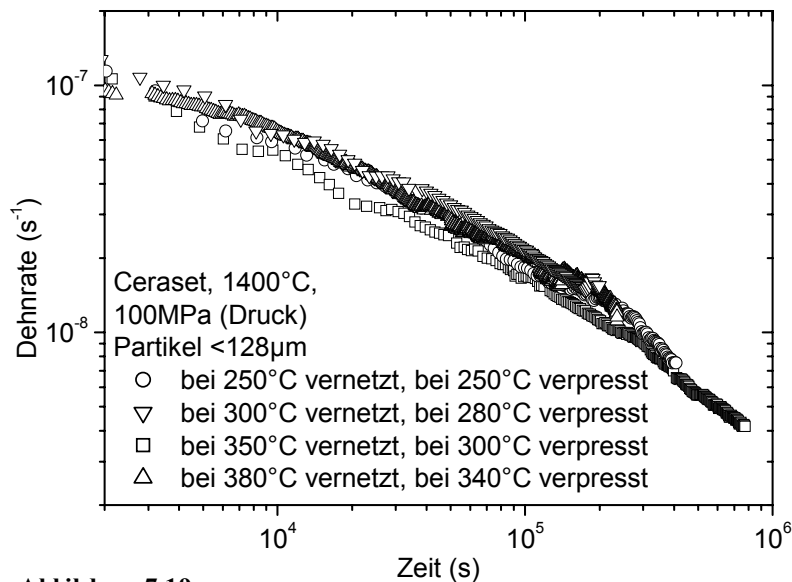


Abbildung 7.19:

Dehnraten bei 1400 °C und 100 MPa von verschieden vernetztem Ceraset. Die Partikelgröße betrug <128 µm und die Presstemperatur war jeweils optimiert (Porosität 11 %).

de dabei konstant gehalten (kleiner als 128 µm). Die Warmpresstemperatur wurde so gewählt, dass bei jeder Vernetzungstemperatur ein optimal verdichteter Pressling mit einer Porosität von 11 % erhalten wurde, so dass auch so dass auch die Porosität konstant war. Die Pyrolyse-

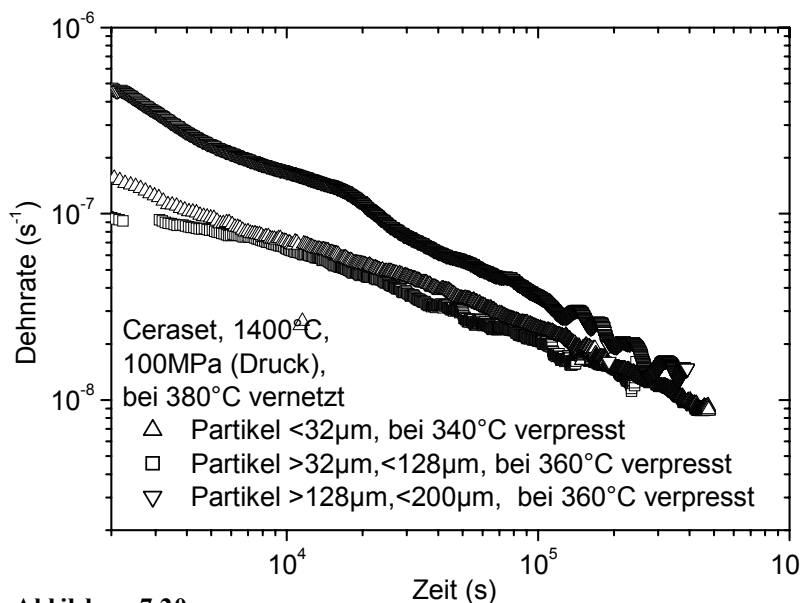


Abbildung 7.20:

Dehnraten bei 1400 °C und 100 MPa von mit unterschiedlichen Partikelgrößen hergestelltem Ceraset. Die Vernetzungstemperatur betrug 380 °C und die Porosität 11 %.

In Kapitel 7.1. wird der Einfluss jedes Herstellungsparameters auf die Dichte der Formkörper beschrieben. Im folgenden Abschnitt soll nun der Einfluss der Herstellungsbedingungen auf die Hochtemperaturverformung untersucht werden. Zunächst wird die Abhängigkeit der Kriechverformung von der Vernetzungstemperatur untersucht. Die Partikelgröße wur-

de jeweils 1050 °C. Die Druckkriechversuche wurden alle unter Standardbedingungen (1400 °C, 100 MPa, Luft) durchgeführt. Um einen direkten Vergleich des Verformungsverhaltens zu erhalten, werden die Dehnraten über der Zeit in doppelt logarithmischer Auftragung dargestellt. Abbildung 7.19 zeigt deutlich, dass unter den ge-

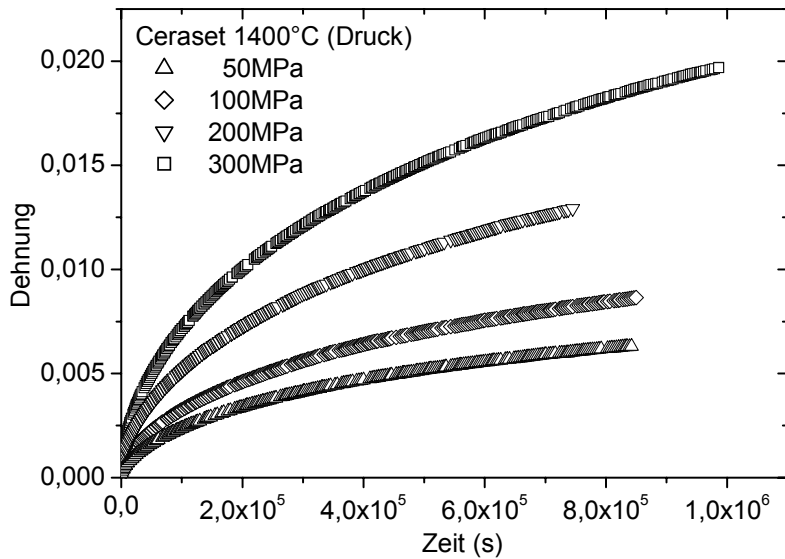


Abbildung 7.21:

Druckdehnung von Ceraset bei 1400 °C für verschiedene Spannungen.

nannten Bedingungen der zeitliche Verlauf der Dehnrates unabhängig von der Vernetzungstemperatur ist. Die Kriechrate erreicht in dem untersuchten Zeitraum keinen konstanten Wert. Dies bedeutet, dass nur primäres und kein sekundäres, stationäres Kriechen vorliegt, wie es bei anderen Materialien wie z.B. bei gesinterten Siliciumnitrid gefunden wird [95Bod]. Diese

Beobachtung ist ein erstes Anzeichen dafür, dass strukturelle Veränderungen im Material während des Kriechversuches vorgehen müssen.

Zur Untersuchung des Einflusses der Partikelgröße auf das Verformungsverhalten wurden die zu verpressende Pulverchargen auf drei Fraktionen (Teilchen kleiner 32 µm, zwischen 32 µm und 128 µm und zwischen 128 µm und 200 µm) aufgeteilt. Es wurden wiederum alle Proben so verdichtet, dass die Porositäten der pyrolysierten Keramikformkörper etwa

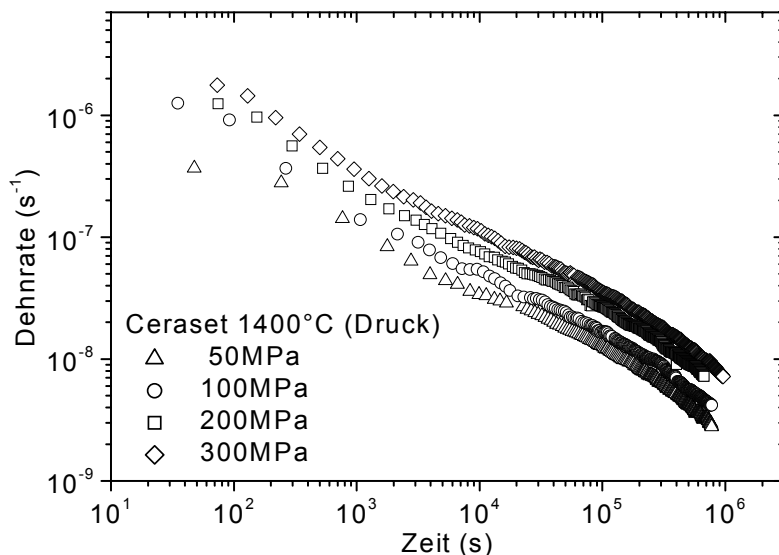


Abbildung 7.22:

Dehnraten unter Druck bei 1400 °C und verschiedenen Spannungen von 50 bis 300 MPa.

11 % betrug. Abbildung 7.20 zeigt die zeitlichen Verläufe der Dehnrates dieser Keramiken beim Kriechen unter den oben aufgeführten Standardbedingungen. Die beiden kleinen Pulvergrößen führen zu einem ähnlichen Ergebnis, wohingegen im Fall der größten Partikel eine Verschlechterung der Kriechresistenz zu verzeichnen ist.

7.3.2. Zeit- und Spannungsabhängigkeit des Druckkriechverhaltens

Für die Versuche zur Untersuchung der Spannungs-, Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Druckverformung wurden alle Proben aus einer Tablette entnommen. Ceraset wurde 4 h bei 350 °C vernetzt, mit einer Maschenweite von 128 μm gesiebt, 0,5 h bei 280 °C warmgepresst und bei 1050 °C für 2 h pyrolysiert. Um eine weitere Pyrolyse während der Kriechversuche zu vermeiden, wurde die Tablette einem Auslagerungsschritt bei 1400 °C unter Argonatmosphäre für 5 h unterzogen. Die Spannungsabhängigkeit wurde bei 1400 °C durchgeführt und die Spannungen zwischen 50 MPa und 300 MPa variiert. In Abbildung 7.21 sind die erhaltenen Dehnungen über die Zeit aufgetragen, wobei die Versuchszeiten bis zu $1 \cdot 10^6$ s betragen. Abhängig von den angelegten Spannungen werden nach Messzeiten von einigen hunderttausend Sekunden sehr geringe Gesamtverformungen zwischen ein und zwei Prozent gemessen. Die daraus berechneten Dehnraten sind in doppelt logarithmischer Darstellung in Abbildung 7.22 aufgetragen. Es wird deutlich, dass die Dehnraten im Laufe der Kriechversuche unabhängig vom Druck um zwei Größenordnungen abnehmen. Auch hier tritt kein stationäres Kriechen auf. Vergleicht man den Verlauf der Dehnraten bei verschiedenen Zeiten in Abhängigkeit

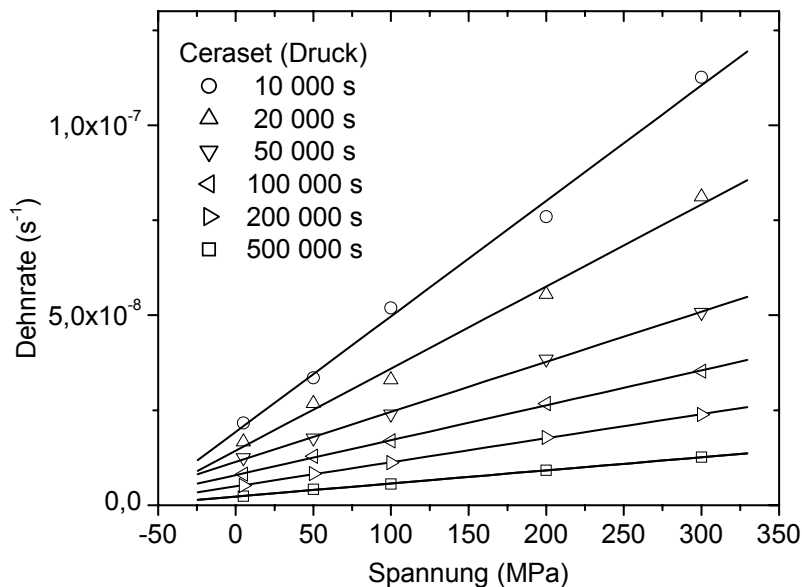


Abbildung 7.23:
Dehnraten in Abhängigkeit von der Spannung bei verschiedenen Zeiten.

Spannung (Abbildung 7.23), wird deutlich, dass zwischen Dehnraten und angelegter Spannung ein linearer Zusammenhang besteht. Auffällig ist, dass die Geraden nicht durch den Nullpunkt gehen. Dies bedeutet, dass auch ohne eine von außen angelegte Spannung eine Verformung der Probe auftritt.

Folgende Überlegungen machen die Untersuchung der Querverformung nötig: Dadurch, dass eine freie Schrumpfung auftritt, kann davon ausgegangen werden, dass diese auch in lateraler Richtung auftritt. Dieser lateralen Schrumpfung müsste bei einer Scherdehnung unter Druckspannung eine laterale Ausdehnung der Kriechprobe überlagert sein. Daher wurde die Gesamtverformung der Proben gemessen. In Tabelle 7.1 sind die axialen und lateralen Verformungen aller Versuche aufgetragen. Die Gesamtdehnungen in den lateralen Richtungen wurde durch das Vermessen der Dicke vor und nach dem Kriechversuch bestimmt. Es wird deutlich, dass die Verringerungen der Probenabmessungen in den lateralen Richtungen um etwa eine Größenordnung kleiner ist als in axialer Richtung oder sogar Ausdehnungen gemessen wurden. Dabei ist aber zu beachten, dass sich bei den Kriechversuchen an den Seitenflächen der Probe Oxidschichten bildeten, deren Dicke nach einer Dauer von 850 000 s bei 1400 °C etwa 4 µm betragen. Selbst wenn man die Probenabmessungen um deren Betrag reduziert, ist die Verformung in axialer Richtung erheblich größer als in den lateralen Richtungen.

Fehler ±0,0010	Gesamtdehnung Länge	Gesamtdehnung Breite	Gesamtdehnung Dicke
1400 °C, 5 MPa, 805 000 s	0,0030	-0,0043	-0,0030
1400 °C, 50 MPa, 774 000 s	0,0050	0,0006	0,0000
1400 °C, 100 MPa, 293 000 s	0,0034	-0,0012	0,0006
1400 °C, 200 MPa, 672 000 s	0,0120	0,0012	-0,0006
1400 °C, 300 MPa, 958 000 s	0,0200	-0,0024	-0,0012

Tabelle 7.1:
Gesamtdehnungen unter Druck in axialer und in den lateralen Richtungen. (Negatives Vorzeichen bedeutet eine Ausdehnung)

Demnach wirkt in lateraler Richtung eine positive Verformung der Schrumpfung entgegen. Es kann also bei allen Kriechversuchen davon ausgegangen werden, dass neben der freien Schrumpfung eine Scherdeformation auftritt. Eine Abhängigkeit der lateralen Verformung von der angelegten axialen Spannung ist aufgrund der geringen Verformungen und der großen

Streuung nicht zu erkennen. Durch die annähernde Konstanz des Querschnitts bleibt der maximale Fehler der berechneten und während des Kriechversuchs nicht korrigierten Spannungen sehr klein.

7.3.3. Temperaturabhängigkeit des Druckkriechverhaltens

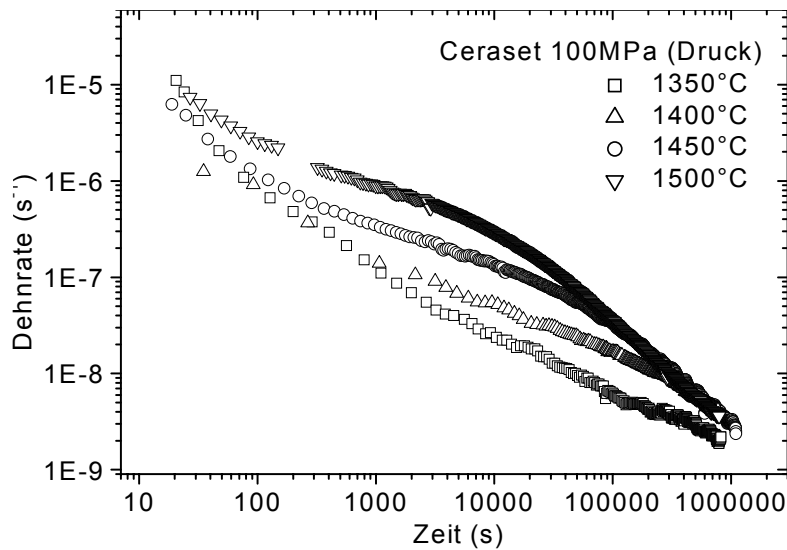


Abbildung 7.24:
Dehnraten unter Druck bei einer Spannung von 100 MPa und verschiedenen Temperaturen zwischen 1350 °C und 1500 °C.

Die Kurven bei verschiedenen Temperaturen keinen parallelen Verlauf. Es zeigt sich bei kleinen Zeiten eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Dehnraten, die aber bei längeren Versuchszeiten kleiner wird. Wiederum ist bei keinem Fall ein stationärer Kriechbereich aufzufinden.

Zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur wurde diese bei konstanter Spannung (100 MPa) zwischen 1350 °C und 1500 °C variiert. Abbildung 7.24 zeigt die zeitabhängigen Dehnraten in doppelt logarithmischer Darstellung. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Untersuchung der Spannungsabhängigkeit zeigen die Kriechkurven bei verschiedenen Temperaturen keinen parallelen Verlauf. Es zeigt sich bei kleinen Zeiten eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Dehnraten, die aber bei längeren Versuchszeiten kleiner wird. Wiederum ist bei keinem Fall ein stationärer Kriechbereich aufzufinden.

7.3.4. Zeit- und Temperaturabhängigkeit der freien Schrumpfung

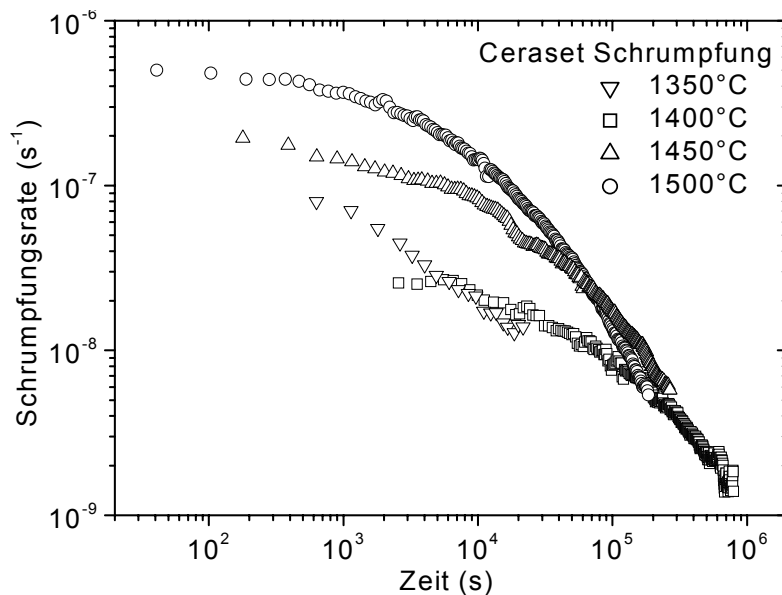


Abbildung 7.25:
Schrumpfungsraten bei verschiedenen Temperaturen zwischen 1350 °C und 1500 °C.

Die Tatsache, dass die spannungsabhängige Verformung temperaturabhängig ist, lässt vermuten, dass die freie Schrumpfung von amorphen Precursorkeramiken ebenfalls dieses Verhalten aufweist. Daher wurde die Schrumpfung in der Kriechmaschine mit einer sehr kleinen Spannung (5 MPa, wird zum Halten der Probe benötigt) gemessen. Abbildung 7.25 zeigt die Schrumpfungsraten in

axialer Richtung bei verschiedenen Temperaturen. Es ist ein ähnliches Verhalten wie bei Versuchen mit großer Lastspannung zu erkennen. Je höher die Versuchstemperatur gewählt wurde, desto größer waren die anfänglichen Schrumpfraten. Zu großen Zeiten hin wird die Schrumpfrate aber nahezu unabhängig von der Temperatur. Selbst nach langen Versuchsdauern von einer Million Sekunden ist der Vorgang der Schrumpfung nicht abgeschlossen.

7.3.5. Anelastisches Verhalten unter Druckbeanspruchung

Um herauszufinden, ob wie in früheren Versuchen [01Chr] auch bei der hier untersuchten Materialien ein anelastisches Verhalten auftritt, wurde folgender Vergleich durchgeführt: Eine erste Kriechprobe wurde etwa 200 000 s bei 1400 °C ohne angelegte Spannung in der Kriechmaschine ausgelagert. Anschließend wurde ein Kriechversuch bei 100 MPa und gleicher Temperatur durchgeführt, wobei die Auslagerungszeit zur Versuchsdauer hinzugerechnet wurde. Eine zweite Kriechprobe wurde unter gleichen Bedingungen von Anfang an unter Druckspannung verformt. Abbildung 7.26 zeigt das Kriechverhalten beider Proben. Zwei Erkenntnisse können aus diesem Versuch gewonnen werden: Erstens erreicht die anfangs nur ausgelagerte Probe nach etwa 100 000 s unter Last annähernd die gleichen Kriechraten wie die von Anfang an belastete Probe. Demnach ist die Hochtemperaturverformung ausschließlich von der Vorgeschichte der thermischen Behandlung, jedoch nicht von vorausgehenden Beanspruchung durch eine angelegte Druckspannung abhängig. Dieses Verhalten wird bei Newton'schem Fließen erwartet. Die zweite Beobachtung besteht darin, dass die Dehnraten

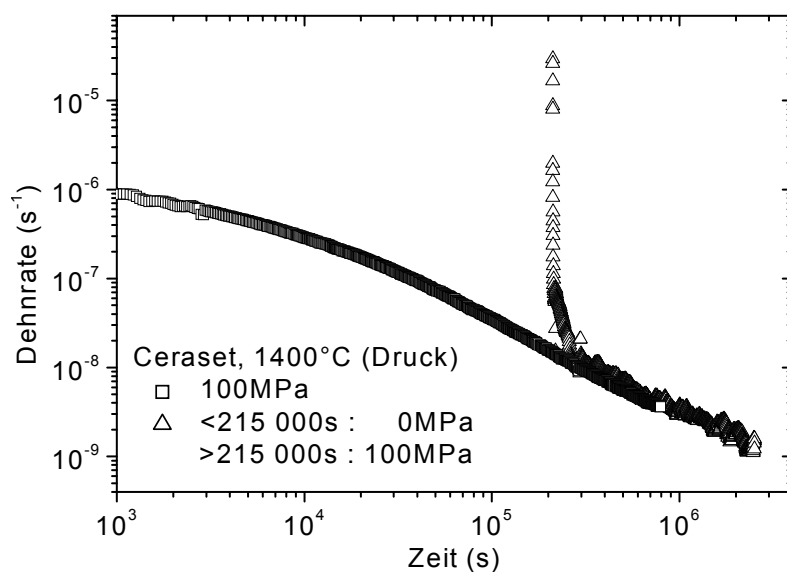


Abbildung 7.26:
Vergleich von Kriechversuchen bei 1400 °C und verschiedenen Spannungsbelastungen.

der ausgelagerten Probe am Anfang ihrer Verformung sehr viel höher sind als bei der schon am Anfang verformten Probe. Diese Abweichung wird mit der Zeit kleiner. Es handelt sich hierbei demnach um eine nach der Belastung zeitlich relaxierende Verformung, die als anelastische Verformung definiert werden kann [01Chr].

7.3.6. Zeit- und Spannungsabhängigkeit des Biegekriechverhaltens

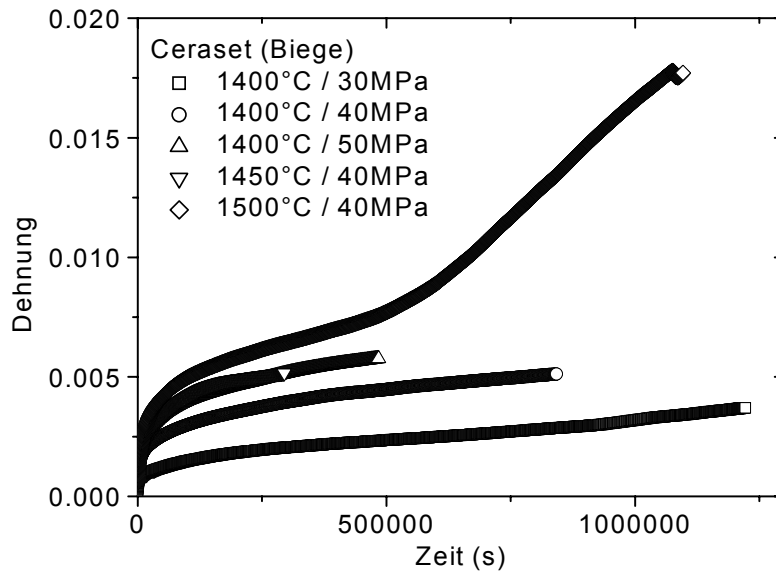


Abbildung 7.27:
Dehnungen unter Biegebeanspruchung bei Spannungen zwischen 30 und 50 MPa und verschiedenen Temperaturen zwischen 1400 °C und 1500 °C.

Im Hinblick auf die Untersuchung des Einflusses von Zugbelastungen auf das Kriechen wurden erste Biegekriechversuche angestellt und die Ergebnisse mit parallel laufenden Druckkriechversuchen verglichen. Beide Versuchsarten wurden unter konstanten Spannungen zwischen 30 MPa und 50 MPa und konstanten Temperaturen zwischen 1400 °C und 1500 °C durchgeführt. Um den Einfluss der Herstellungsbedingungen zu eliminieren, wurden sowohl die Druck- als auch die Biegekriechproben aus einer Tablette hergestellt. Dazu wurde das Polymer Ceraset bei 380 °C und 1,5h Haltezeit vernetzt, zu Pulver <128 µm vermahlen, bei 360 °C für 0,5 h warmgepresst und bei 1050 °C und einer Haltezeit von 4 h pyrolysiert. Die Porosität betrug 10 %.

In Abbildung 7.27 sind die Dehnungen der Biegeproben unter verschiedenen Bedingungen dargestellt. Grundsätzlich treten auch unter Biegebeanspruchung bei höheren angelegten Spannungen höhere Dehnungen auf. Im Fall der Biegeversuche bei 1400 °C und 30 MPa bzw. 1500 °C und 40 MPa zeigt sich für große Zeiten eine teilweise starke Zunahme der Verformung. Hier stellt sich also ein tertiärer Kriechbereich ein, bei dem das Material lokales Versagen aufweist. In diesen Fällen ist mit einem Auftreten von Kavitäten oder subkritischem Risswachstum an bereits im Gefüge vorhandenen Fehlern zu rechnen. In Abbildung 7.28 sind Aufnahmen von stark verformten Biegeproben dargestellt.

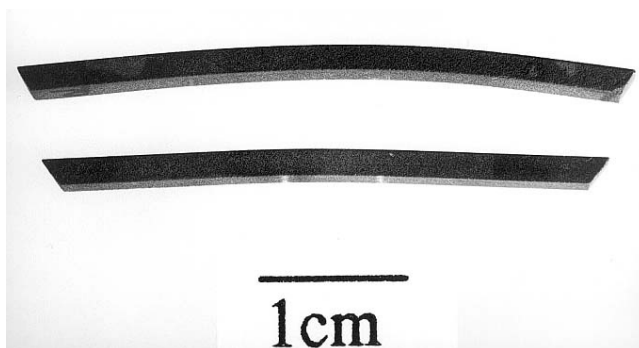


Abbildung 7.28:
Aufnahme zweier Biegeproben verformt im 20/ 7 Auflager bei 40 MPa und 1450 °C für 300 000 s (unten) und bei 40-60 MPa und 1400 °C für 1 200 000 s (oben).

In diesen Fällen ist mit einem Auftreten von Kavitäten oder subkritischem Risswachstum an bereits im Gefüge vorhandenen Fehlern zu rechnen. In Abbildung 7.28 sind Aufnahmen von stark verformten Biegeproben dargestellt.

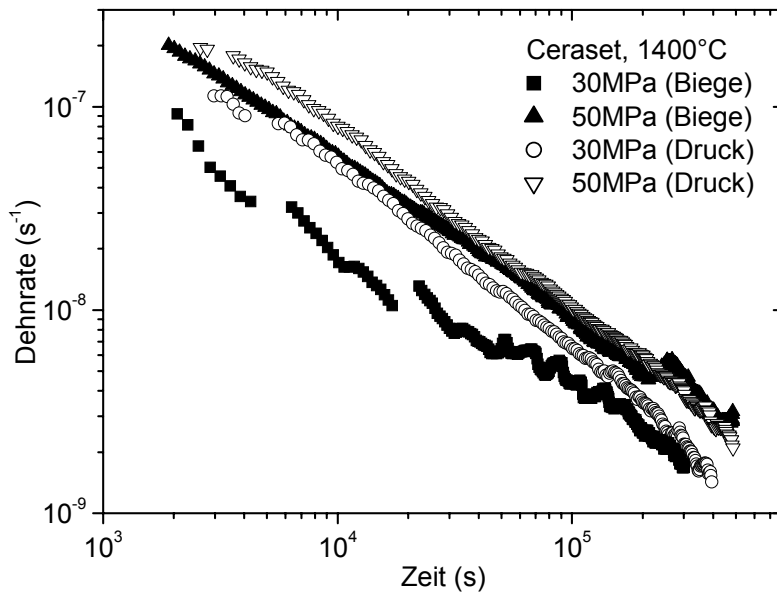


Abbildung 7.29:
Vergleich der Dehnraten unter Biege- und Druckverformung bei 30 und 50 MPa und einer Temperatur von 1400 °C.

der Annahme der Verwendung von beweglichen Rollen hat die Schrumpfung keinen Einfluss auf die Messung der Durchbiegung auf der Druckseite über Taststifte.

Betrachtet man den Verlauf der Dehnraten, stellt sich insbesondere beim Versuch unter Biegebeanspruchung bei 30 MPa aufgrund der geringen Spannung eine große Streuung ein. Aufgrund der geringen Bruchfestigkeiten der grobkörnigen und porösen Proben konnten keine höheren Spannungen als 50 MPa angelegt werden [84Ric, 98Zim]. Bei den Biegekriechversuchen zeigt sich ein analoges zeitliches Verhalten wie bei den Druckkriechversuchen: Die Dehnraten fallen im Verlauf von einer Million Sekunden um etwa zwei Größenordnungen.

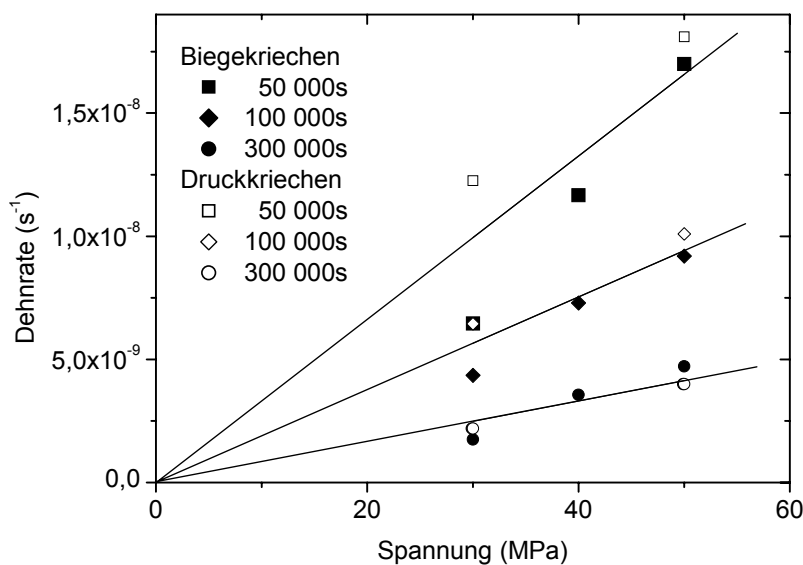


Abbildung 7.30:
Vergleich der Dehnraten unter Biege- und Druckbeanspruchung (schrumpfungskorrigiert) in Abhängigkeit von der Spannung bei verschiedenen Zeiten.

Abbildung 7.29 zeigt einen Vergleich der Dehnraten von Druck- und Biegekriechversuchen bei 1400 °C und 30 MPa bzw. 50 MPa. Im Falle von Druckkriechversuchen sind die Dehnraten bereits schrumpfungskorrigiert. Beim Durchführen von Biegeversuchen besteht der Vorteil darin, dass keine Separation der Schrumpfung von der Gesamtdehnung nötig ist. Unter

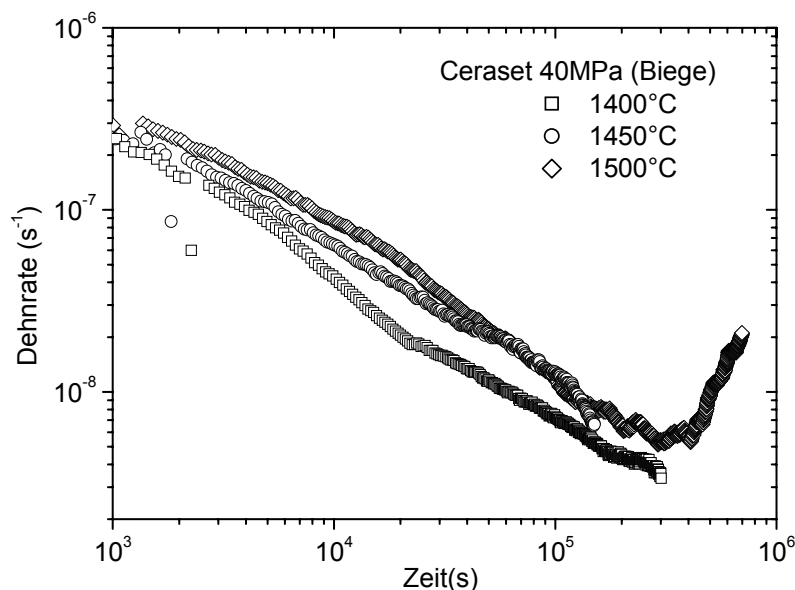
Wiederum stellt sich kein sekundärer Kriechbereich ein. Der tertiäre Kriechbereich bei dem Biegeversuch bei 30 MPa ist nicht dargestellt. Betrachtet man jeweils die Dehnraten bei gleichen Bedingungen unter Druck- und Biegedeformation, so sind die Werte für Zeiten größer 10^5 s vergleichbar, während Abweichungen für kleinere Versuchszeiten auftreten.

Durch die Bestimmung der Dehnraten bei bestimmten Zeiten wird analog zu Kapitel 7.3.2 die Spannungsabhängigkeit untersucht. In Abbildung 7.30 ist diese Bestimmung für das oben beschriebene Probenmaterial durchgeführt. Vergleicht man wiederum den Fall von Druck- und Biegekriechen, erkennt man weitgehendst eine Überlappung der Dehnraten vor allem für große Zeiten (Bei Druckbeanspruchung Schrumpfung korrigiert). Im Falle des an der Grenze der Auflösbarkeit durchgeführten Biegeexperiments bei 30 MPa zeigt sich eine größere Differenz zwischen beiden Belastungsarten. Auch besteht wenig Übereinstimmung bei Zeiten bis 50 000 s, die in den Bereich der anelastischen Deformation fallen. Bei allen Versuchsreihen wurde ein linearer Verlauf der Kriechraten in Bezug auf die Spannung angepasst, wobei ein Verlauf durch den Ursprung und somit eine Separation der freien Schrumpfung gefordert wird.

7.3.7. Temperaturabhängigkeit des Biegekriechverhaltens

Abbildung 7.31 stellt Biegekriechversuche bei 40 MPa und Temperaturen von 1400 °C, 1450 °C und 1500 °C dar. Insgesamt ist ein unstetigerer Verlauf unter Biegebeanspruchung als unter Druckbeanspruchung zu vermerken. Dies liegt möglicherweise an Reibungen an den Auflagerrollen und an den Messtastern. Durch das kleine Auflager von 20mm / 7mm und relativ kleinen Spannungen ist die Streuung insgesamt höher.

Es ist ersichtlich, dass sich bei höheren Temperaturen höhere Dehnraten einstellen.



Bei allen Temperaturen ist wiederum ein Absinken der Dehnraten mit der Zeit erkennbar. Im Falle des Versuches bei 1500 °C ist ab etwa $4 \cdot 10^5$ s in doppelt logarithmischer Auftragung ein linearer Anstieg der Dehnraten erkennbar, welcher den tertiären Kriechbereich widerspiegelt.

Abbildung 7.31:

Dehnraten unter Biegebelastung bei einer Spannung von 100 MPa und verschiedenen Temperaturen zwischen 1400 °C und 1500 °C.

7.3.8. Lage der neutralen Faser unter Biegebeanspruchung

Um die Verformung unter Zugspannung während eines Biegekriechversuches zu bestimmen, wurde ein Versuch unternommen, die neutrale Faser zweier Biegeproben zu ermitteln [90Che]. Dabei wurde ein Abbild der polierten Seitenflächen vor und nach dem Biegekriechversuch durch ein digitales Zusammensetzen lichtmikroskopischer Aufnahmen erstellt. Bei den kriechverformten Proben wurde zuvor die Oxidschicht abpoliert. In regelmäßigen Abständen parallel zur Zugseite wurden die Gesamtdehnungen für verschiedene Abstände von der Zugseite ermittelt. Zuvor wurde im Falle des Abbildes der kriechverformten Probe die freie als homogen angenommene Schrumpfung korrigiert, indem an sechs verschiedenen Stellen die Dicke des Biegebalkens vor und nach dem Versuch lichtmikroskopisch vermessen wurde. Abbildung 7.32 deutet einen Ausschnitt einer Überlagerung von einer ungebogenen und gebogenen Seitenfläche (Schrumpfung korrigiert) an.

Die Biegeversuche wurden mit zwei Balken durchgeführt, die aus einer Tablette herausgesägt und geschliffen wurden. Die Herstellung erfolgte über eine Vernetzung von Ceraset bei 300 °C / 1,5h, Mahlen und Sieben zu Pulvern mit Partikel <128 µm, Verpressen bei

270 °C / 0,5 h und Pyrolyse bei 1050 °C / 4 h. Die Versuchsbedingungen waren: 850 000 s Versuchszeit bei 1400 °C und 30 MPa bzw. 700 000 s Versuchszeit bei 1400 °C und 40 MPa. Die Gesamtdehnung der Fasern ist für beide Proben in Abhängigkeit vom Abstand zur Zugseite in Abbildung 7.33a bzw. b dargestellt. In Abbildung 7.33b ist eine höhere Streuung der gemessenen Dehnung zu erkennen, was auf folgende Gründe zurückgeführt wird: Erstens wurde die Oxidschicht der Probe nach dem Kriechversuch mit einem größeren Poliermittel entfernt, was ein erschwertes Auffinden identischer Gefügausschnitte vor und nach dem Kriechversuch bedeutete. Zweitens wurden eine größere Anzahl an lichtmikro-

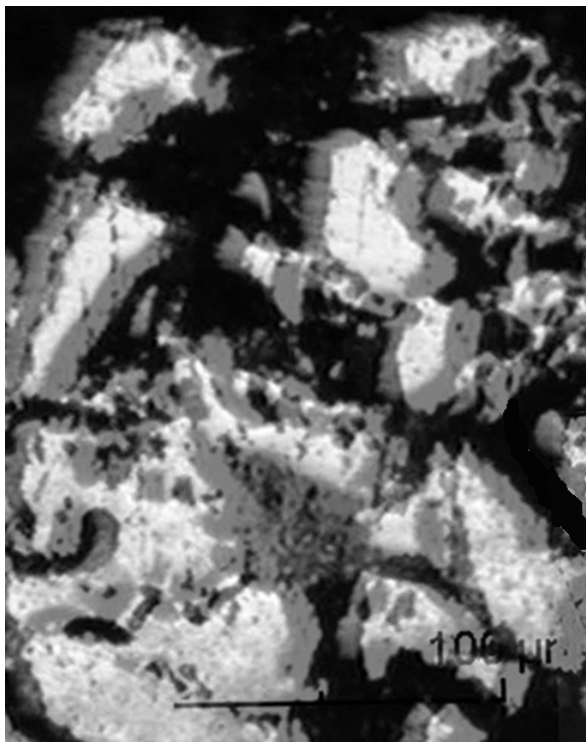


Abbildung 7.32:
Überlagerung von Lichtmikroskopischen Aufnahmen eines Ausschnitts einer polierten Druckseite von nicht kriechverformter und kriechverformter (schrumpfungskorrigierten) Biegeprobe.

skopischen Bildern höherer Auflösung verwendet, was zwar die Gesamtauflösung des zusammengesetzten Bildes steigerte, jedoch Folgefehler durch das erforderliche Überlappen der Bilder mit sich brachte.

Fasst man die Ergebnisse der lichtmikroskopischen Untersuchungen zusammen, so kann aus der Tatsache, dass an der Faser in der Mitte der Probe im Rahmen der Messgenauigkeit keine Dehnung gemessen wurde, geschlossen werden, dass im Falle beider Proben diese die neutrale Faser darstellt.

Da sich die neutrale Faser in der Mitte der Probe befindet, ist das Auftreten einer Kavitationszone nicht zu erwarten. Auch Rissbildung konnte nach dem Kriechversuch nicht festgestellt werden.

In der Literatur und zur Separation des Parameters A_z aus Gleichung (5.4) von der Zeit wird zur Bestimmung der neutralen Faser gefordert, dass sich die Probe beim Abbrechen des Kriechversuches im stationären Kriechbereich befindet. Im Falle von Precursorkeramiken ist bis zu Kriechzeiten von über einer Million Sekunden kein stationäres Kriechen gefunden worden. Die lichtmikroskopische Bestimmung der neutralen Faser ist dennoch legitim, da für alle Versuche ein Spannungsexponent von eins gefunden wurde und somit keine Verschiebung der neutralen Faser in der Biegeprobe während des Versuches zu erwarten ist, sieht man von dem Eintreten eines tertiären Bereichs, wie in einigen Versuchen beobachtet, ab. Dies betrifft jedoch nicht die Biegeproben in Abbildung 7.33. Die Lage der neutralen Faser in der Mitte der Probe für zwei Versuche mit unterschiedlich angelegten Spannungen und verschiedenen langen Versuchszeiten bestätigt die Unabhängigkeit der neutralen Faser von den Kriechbedingungen.

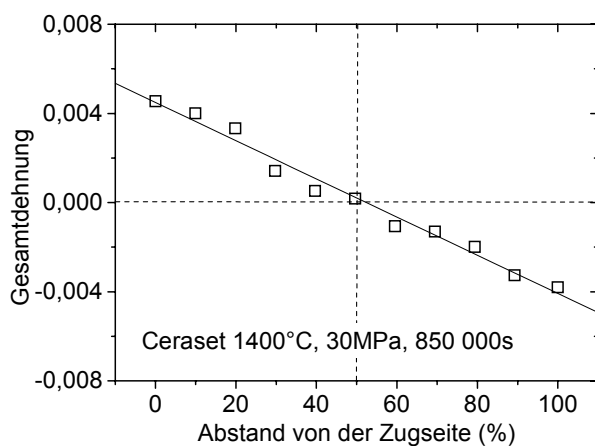


Abbildung 7.33a:
Bestimmung der neutralen Faser einer Biegeprobe verformt bei 30 MPa und 1400 °C für 850 000 s.

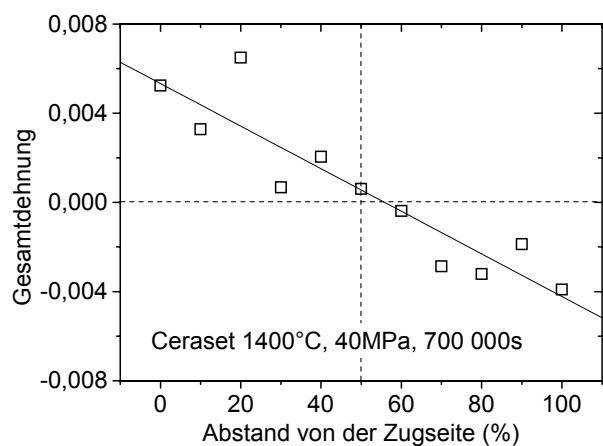


Abbildung 7.33b:
Bestimmung der neutralen Faser einer Biegeprobe verformt bei 40 MPa und 1400 °C für 700 000 s.

7.3.9. Entwicklung der Dichte und Porosität während des Kriechens

Um zu untersuchen, ob die freie Schrumpfung durch eine mögliche Eliminierung der Porosität oder durch eine Zunahme der Matrixdichte verursacht wird, wurde die theoretische Dichte und die Gesamtporosität an ungekrochenen und zwei unterschiedlich lang gekrochenen Biegeproben bestimmt. Die Porosität lässt sich aus dem Verhältnis der theoretischen Dichte zur Rohdichte errechnen. In Tabelle 7.2 ist diese Untersuchung dokumentiert. Aufgrund der geringen Größe der Biegestäbchen ist vor allen im Fall der Porosität von einer großen Messungengenauigkeit auszugehen. Außerdem ergibt sich ein weiterer nicht zu eliminierender Fehler durch die stattgefundenen Oxidation auch im Inneren der Probe an den Wänden der Porenkanäle. Es lässt sich jedoch eindeutig erkennen, dass die Porosität unter der Kriechbeanspruchung im Bereich der Streuung konstant bleibt. Eine Verdichtung der Makroporen ist bei einer Gesamtdeformation von 1 – 2 % während des Kriechexperiments auch nicht zu erwarten.

Auslagerungszeit (s) bei 1400°C	Theoret. Dichte (g/cm ³)	Gesamtporosität (%)
0s	2.44	11
580 000	2.49	8
850 000	2.51	12

Tabelle 7.2:
Theoretische Dichte und Gesamtporosität für Biegekriechproben gekrochen bei 1400 °C und verschiedenen Zeiten.

Im Gegensatz dazu ist aber eine messbare Zunahme der theoretischen Dichte nach dem Kriechversuch zu verzeichnen. Aus diesem Grund wird davon ausgegangen, dass die freie Schrumpfung nicht durch eine Elimination der Porosität hervorgerufen wird, sondern vielmehr durch die ansteigende Dichte der amorphen Matrix.

7.3.10. Oxidation und Kristallisation

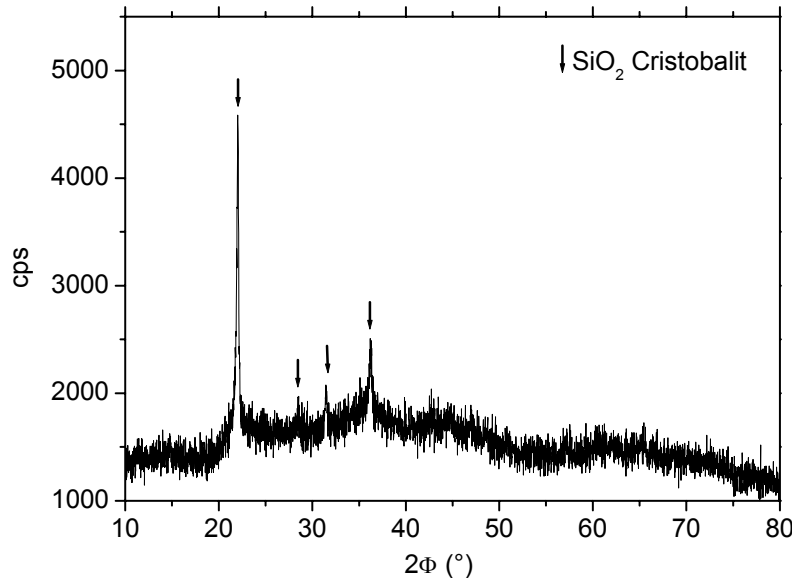


Abbildung 7.34:
Röntgenpulverdiffraktogramm einer Probe nach dem Druckkriechversuch bei 1400 °C und einer Versuchsdauer von 830 000 s.

Alle im Kriechversuch gemessenen Proben wurden mithilfe von Röntgenuntersuchungen bezüglich einer eventuell auftretenden Kristallisation untersucht. Es wird in allen Fällen ausschließlich Siliciumoxid größtenteils in der Form von Cristobalit gefunden (Abbildung 7.34). Rasterelektronische Aufnahmen am Beispiel einer bei 1400 °C und 800 000 s gekochenen Probe bestätigen eine Oxidschicht von etwa 4 µm an der Außenfläche der Kriechprobe (Fig. 7.35a) und Oxidschichten innerhalb der Probe an den Wänden des offenen Porensystems (Fig. 7.35b). EDX Messungen bestätigen, dass im Innern der Probe unmittelbar unter der Oxidschicht kein Sauerstoffgehalt gefunden wird. Dies bedeutet, dass die Oxidschicht eine Schutzwirkung gegen weitere Oxidation ausübt.

Untersucht man die Matrix im Inneren der Probe im Detail mithilfe von TEM-Untersuchungen, so erkennt man in Dunkelfeldaufnahmen (Fig. 7.36a) homogen verteilte Nanokristalle. Aus Elektronenbeugungsaufnahmen (Abbildung 7.36b) ergibt sich, dass nur α -

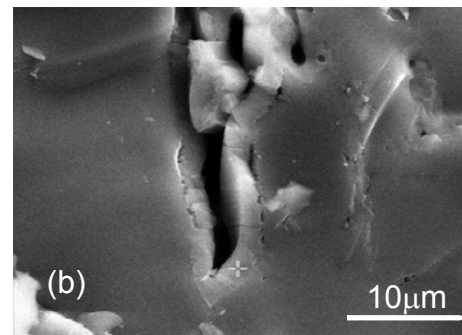
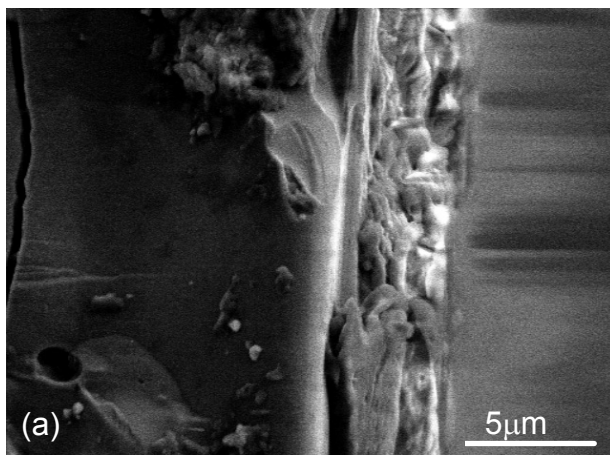


Abbildung 7.35 :
REM-Aufnahmen einer Oxidschicht einer bei 1400 °C und 800 000 s gekochenen Druckkriechprobe (a) auf der Aussenseite und (b) im Inneren von Porenkanälen.

Siliciumnitrid-Kristalle aber keine Siliciumcarbid-Kristalle vorhanden sind. Es besteht die Vermutung, dass die passivierende Oxidschicht die Kohlenstoffaktivität reduziert und die Entstehung von α -Siliciumcarbid-Kristalle über die Festkörperreaktion nach Gleichung (5.1) verhindert [01bCai]. Hochauflösende transmissionselektronische Aufnahmen (Fig. 7.35c) beweisen, dass die gekrochenen Proben nur teilweise kristallisiert sind. Es werden grundsätzlich drei Phasen gefunden: Turbostratischer Kohlenstoff (Dreiecke) und nanokristallines α -Siliciumnitrid wird von einer amorphen Matrix umgeben.

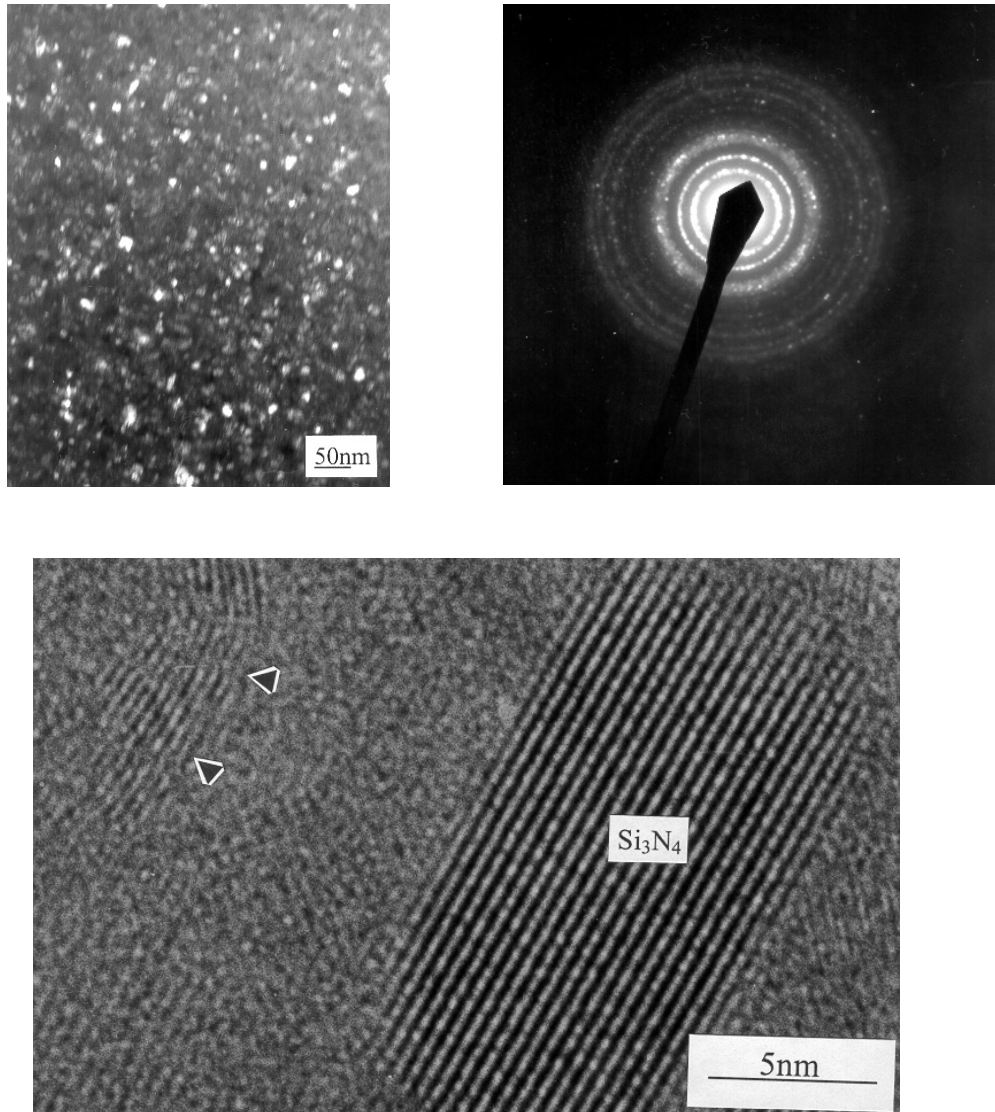


Abbildung 7.36:

- (a) Dunkelfeldaufnahme, (b) Elektronenbeugungsdiffraktogramm und
(c) HRTEM Aufnahme der Matrix einer bei 1400 °C und 850 000s gekrochenen Druckkriechprobe.

7.4. Bruchmechanisches Verhalten

7.4.4. Rissfortschrittmessungen

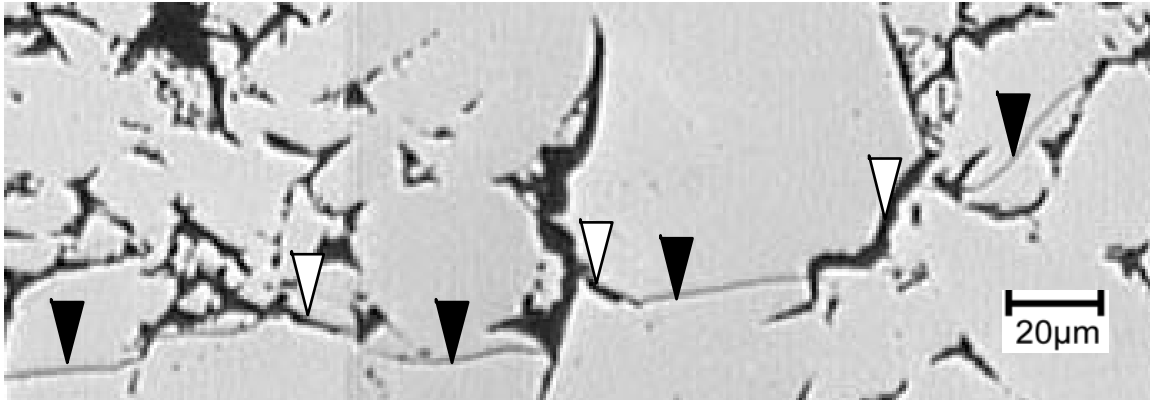


Abbildung 7.37:

Rissverlauf in einer aus Polymerpartikeln $< 128 \mu\text{m}$ hergestellten DCB-Probe. Der Riss verläuft abwechselnd in Poren und Grenzen (helle Dreiecke) und durch die Partikel (dunkle Dreiecke).

Bruchzähigkeitsmessungen an Formkörpern aus Precursorkeramiken wurden mit der Double-Cantilever-Beam (DCB) Methode durchgeführt. Die verwendeten Proben wurden über die Pulverroute hergestellt, wobei der Einfluss der Herstellungsbedingungen auf den Verlauf der Bruchzähigkeit untersucht wurde. Eine Probenreihe aus Ceraset mit grober Mikrostruktur wurde 2 h bei 380°C vernetzt, zu Pulvern der Größe $< 128 \mu\text{m}$ vermahlen, 0,5 h bei 340°C

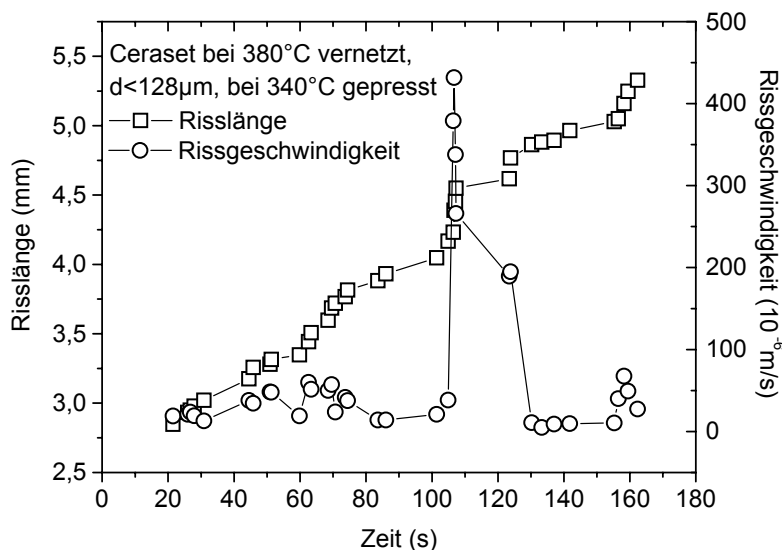


Abbildung 7.38:

Verlauf der Risslänge und der Rissgeschwindigkeit während eines DCB-Versuchs mit Precursorkeramiken hergestellt aus Pulvern $< 128 \mu\text{m}$.

uniaxial verpresst und 4 h bei 1050°C pyrolysiert. Eine zweite Serie mit feinerer Mikrostruktur wurde bei 300°C vernetzt, zu Pulvern der Größe $< 20 \mu\text{m}$ vermahlen, bei 300°C uniaxial verdichtet und 4 h bei 1050°C pyrolysiert. Die Porosität der Proben aus beiden Messreihen beträgt 11 %.

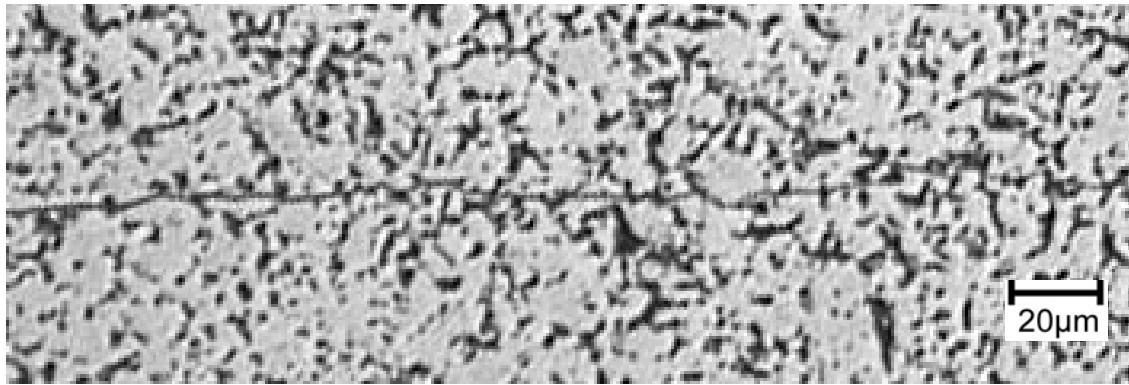


Abbildung 7.39:

Rissverlauf in einer mit einer Polymerpartikelgrösse von $<20\ \mu\text{m}$ verdichteten DCB-Probe.

Abbildung 7.37 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme der Rissausbreitung an der Oberfläche der Probe hergestellt aus Polymerpartikeln $<128\ \mu\text{m}$. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Riss nicht geradlinig verläuft, sondern Rissablenkungen auftreten. Betrachtet man die Mikrostruktur der Precursorkeramiken hergestellt aus groben Partikeln, so sind einerseits dichte amorphe Bereiche ersichtlich, die die ehemaligen Polymerteilchen widerspiegeln, und andererseits Poren und Grenzenflächen, die vermutlich auf die Partikelgrenzen beim Pressen zurückzuführen sind. Der Riss wird teilweise an den noch zu erkennenden Teilchen abgelenkt bzw. verläuft in den Poren und Partikelgrenzen (helle Dreiecke). Die Poren und Korngrenzen sind länglich, rissähnlich geformt, so dass sie einen bevorzugten Risspfad anbieten.

Andererseits werden die Teilchen an anderen Stellen durchtrennt (dunkle Dreiecke).

Ein Einfluss der Mikrostruktur auf den Rissverlauf in porösen Precursorkeramiken

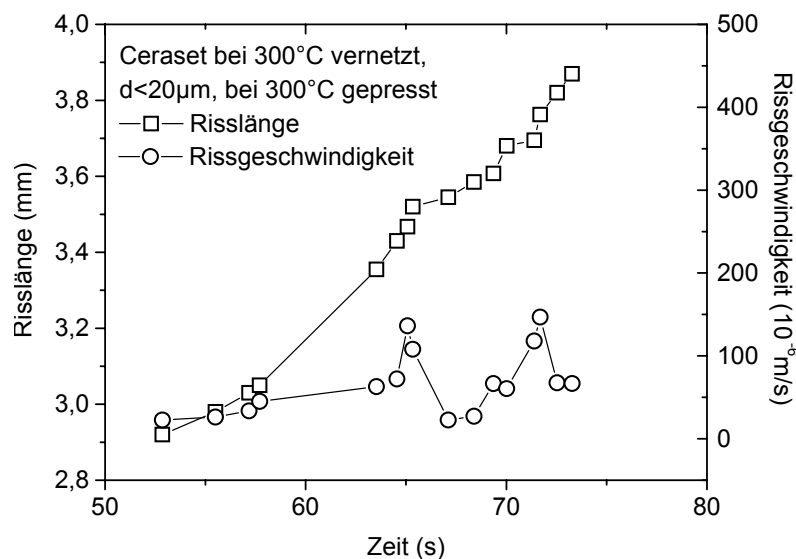


Abbildung 7.40:

Verlauf der Risslänge und der Rissgeschwindigkeit während eines DCB-Versuchs mit Precursorkeramiken hergestellt aus Pulvern $<20\ \mu\text{m}$.

zeigt sich auch im Verlauf der Rissgeschwindigkeiten über der zurückgelegten Risslänge. In Abbildung 7.38 ist ein stetiges Ansteigen der Risslänge mit der Zeit zu beobachten. Die dargestellte Rissgeschwindigkeit zeigt keinen konstanten Wert. Am deutlichsten ist ein Ansteigen der Rissgeschwindigkeit bei einer Zeit von ca. 100 s zu erkennen. Hier ist der Anstieg der

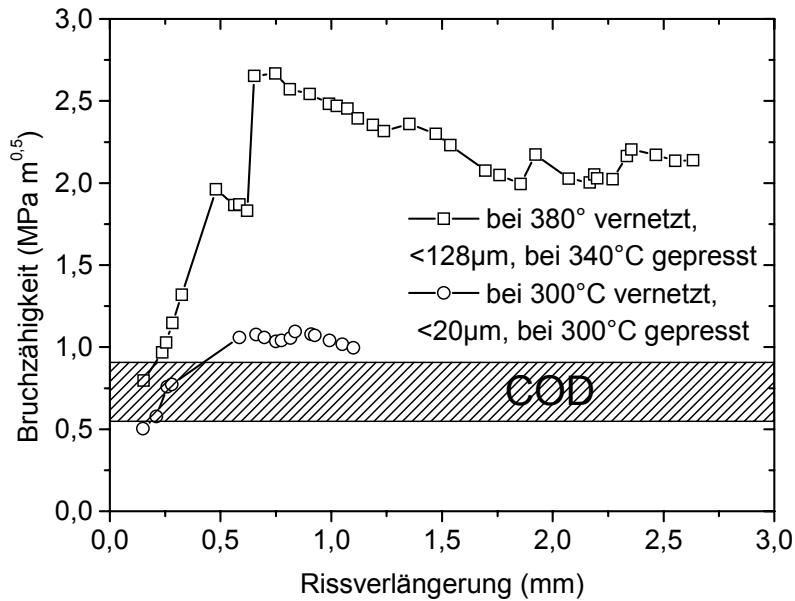


Abbildung 7.41:

R-Kurvenmessung durch DCB-Versuche mit Precursor-keramiken hergestellt aus Pulvern $<128\ \mu\text{m}$ und $<20\ \mu\text{m}$. Der schraffierte Bereich deutet den Bereich der intrinsischen Bruchzähigkeit an, der aus COD-Kurven ermittelt wurde.

tur sichtbar. Eine genauere Betrachtung des Rissverlaufes lässt jedoch auch Rissablenkungen analog zum groben Material erkennen. Eine Betrachtung des Verlaufes der Rissgeschwindigkeiten zeigen ebenso Geschwindigkeitsspitzen, die jedoch moderater ausfallen als bei der Probe mit grober Mikrostruktur (Abbildung 7.40).

Abbildung 7.41 zeigt die berechneten Bruchzähigkeiten beider Proben nach Gleichung (6.3). Die Elastizitätsmodule und die Poissonzahlen wurden aus der Resonanzfrequenz der zu Biegestäben nachbearbeiteten DCB-Proben zu 120 GPa bzw. 0,22 ermittelt. Der letztere Wert wurde anhand einer scheibenförmigen Probe bestimmt. Betrachtet man den Verlauf der Bruchzähigkeiten für die Probe mit der groben Mikrostruktur (Vierecke), so zeigt sich ein deutliches R-Kurvenverhalten. Dieses R-Kurvenverhalten ist ein weiterer Hinweis auf einen bruchzähigkeitssteigernden Mechanismus hervorgerufen durch die Mikrostruktur dieser Materialien. Ein Anstieg der Bruchzähigkeit von etwa 0,8 auf etwa $2,3\ \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ nach einer Risslänge von 1 mm ist zu verzeichnen. Das Maximum in der R-Kurve kann vom lokalen Überwinden eines Kornes durch den Riss herrühren.

Die Bruchzähigkeit als Funktion der Risslänge für die feine Mikrostruktur ist durch Kreise dargestellt. Auch in diesem Fall zeigt sich ein R-Kurven-Verhalten. Inwieweit die R-Kurve ihr Plateau früher erreicht als die Probe mit grober Mikrostruktur kann aufgrund der begrenzten Datenmenge nicht ausgesagt werden. Aufgrund der feinen Mikrostruktur ist ein früheres Erreichen des Plateaus bei diesem Material anzunehmen. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Plateauwert bei der Probe mit feinerer Mikrostruktur viel kleiner ist als bei dem Ma-

Rissgeschwindigkeit auf das plötzliche Überwinden einer Barriere, z.B. eines großen Partikels, zurückzuführen.

Abbildung 7.39 zeigt einen Ausschnitt aus der lichtmikroskopischen Aufnahme des Rissverlaufes in einer Probe, die aus Polymerpartikeln $<20\ \mu\text{m}$ hergestellt wurde. In diesem Fall ist ein vergleichsweise gerader Verlauf des Risses aufgrund der deutlich feineren Mikrostruktur

terial mit grober Mikrostruktur. Dies ist mit der geringeren Rissablenkung und -überbrückung bei dem Material mit feiner Mikrostruktur in Einklang zu bringen.

7.4.5. Rissöffnungsprofile

Mithilfe von DCB-Messungen konnten die Bruchzähigkeiten der durch den Pulverprozess hergestellten Formkörper aus polymeren Vorstufen bestimmt werden. Es erwies sich jedoch als sehr schwierig, die K_{Ic} -Werte für sehr kurze Risse mit dieser Methode zu bestimmen. Insbesondere ist die intrinsische Bruchzähigkeit, die dem Anfangswert der R-Kurve entspricht, mit dieser Methode nicht zu ermitteln. Außerdem konnte die Bestimmung der Bruchzähigkeit der amorphen Matrix ohne Einfluss der Porosität mit der DCB-Methode nicht durchgeführt werden.

Eine Methode, die intrinsische Bruchzähigkeit zu bestimmen, beinhaltet die Bestimmung der Rissöffnung in der Nähe einer Risspitze. Um einen Einfluss der Mikrostruktur der Probe zu verhindern, wurden sehr kurze Risse von etwa 30-50 μm auf polierten, dichten ehemaligen Polymerkörnern mithilfe von Mikrohärteteindrücken erzeugt. Dabei wurde die Kraft des Härteeindrucks auf 3 N beschränkt, um ein Auftreffen des Rissystems auf Poren zu verhindern. Der erzeugte Riss, der an der Ecke des Härteeindrucks entsteht, wurde mithilfe von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen hoher Auflösung vollständig aufgezeichnet. Die Einzelbilder wurden elektronisch zusammengesetzt. In regelmäßigen Abständen von der Risspitze wurde die Öffnung des Risses bestimmt. Um einen direkten Vergleich der Bruchzähigkeit

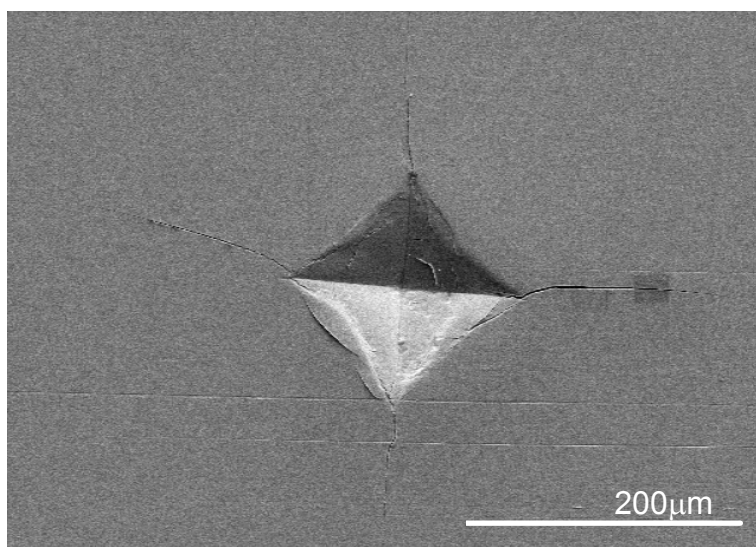


Abbildung 7.42:
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Rissystems, erzeugt durch einen Mikrohärteteindruck von 3 N.

der DCB-Messungen und COD-Untersuchungen herzustellen, wurde für die Härteeindrücke die DCB-Probe mit grober Mikrostruktur verwendet (Polymerpartikel $<128 \mu\text{m}$). Durch die Kenntnis der Rissöffnung in Abhängigkeit zum Abstand zur Risspitze kann die intrinsische Bruchzähigkeit durch folgende parabolische Riss-

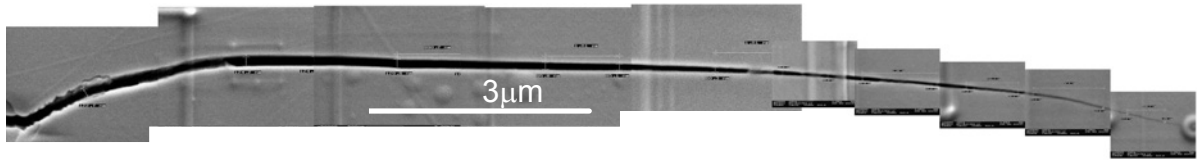


Abbildung 7.43:

Zusammensetzung von REM-Bildern zu einer vollständigen Darstellung des Rissöffnungsprofils für einen Eindruckriss in einer Ceraset-Keramik.

öffnungsfunktion errechnet werden [97Sei]:

$$u = \frac{K_{\text{tip}}}{E'} \sqrt{\frac{8x}{\pi}} + Y x^{\frac{5}{2}}. \quad (7.1)$$

K_{tip} stellt die intrinsische Bruchzähigkeit, $2u$ die Rissöffnung, x die Distanz zur Risspitze, E' den Elastizitätsmodul für den ebenen Dehnungszustand und Y eine Konstante dar. Der erste Term beschreibt die Rissöffnung unmittelbar an der Risspitze, wohingegen der zweite empirische Term den Einfluss des Spannungsfeldes um den Mikrohärteeindruck berücksichtigt. Der Elastizitätsmodul wurde in diesem Fall zur Vermeidung des Einflusses von Poren über Nanoindrücke zu 178 ± 12 GPa ermittelt.

In Abbildung 7.42 ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme mit einer Gesamtansicht eines Härteeindrucks und des erzeugten Rissystems in einem dichten Korn gezeigt. Eine genauere Darstellung des Öffnungsprofils wurde durch ein Zusammensetzen einzelner, mit einer höheren Auflösung aufgenommener REM-Bilder von Rissausschnitten erreicht (Abbildung 7.43). In

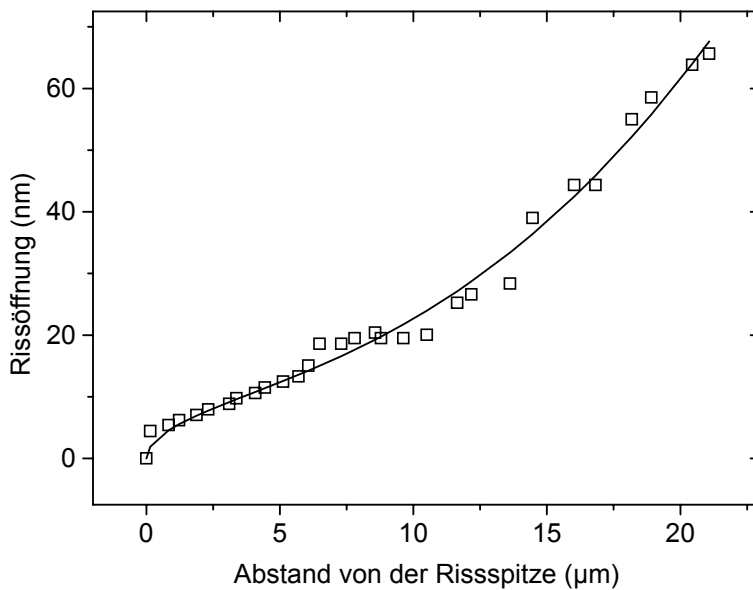


Abbildung 7.44:

Anpassung der parabolischen Funktion nach Gleichung (3.3.6) an die durch REM-Bilder ermittelte Rissöffnung in Abhängigkeit vom Abstand zur Risspitze.

Abbildung 7.44 ist die Vermessung am Beispiel eines Rissöffnungsprofils gezeigt. Gleichung (7.1) gibt den Kurvenverlauf in zufriedenstellender Weise wieder. Wie oben erwähnt, beschreibt der erste Term in Gleichung (7.1) das Rissöffnungsprofil in unmittelbarer Nähe der Risspitze und ist somit ausschlaggebend für die Bestimmung der

intrinsischen Bruchzähigkeit. Anhand von drei Rissöffnungsprofilen, die durch unterschiedliche Härteeindrücke erzeugt wurden, wurden folgende Werte für die intrinsische Bruchzähigkeit bestimmt: $0,89 \pm 0,10$, $0,67 \pm 0,11$ und $0,81 \pm 0,13$ MPa $\sqrt{\text{m}}$. Der Durchschnitt ergibt eine Bruchzähigkeit der amorphen Matrix von $0,79 \pm 0,11$ MPa $\sqrt{\text{m}}$. Dieser Wert liegt deutlich unterhalb des Plateauwertes der R-Kurve aus den DCB-Messungen an Proben mit grober Mikrostruktur. Der Bereich der Werte der intrinsischen Bruchzähigkeiten ist in Abbildung 7.41 durch die schraffierte Fläche angedeutet. Die Messungenauigkeiten der intrinsischen Bruchzähigkeiten sind relativ hoch, da aufgrund der geringen Größe der dichten Flächen nur kurze Risse erzeugt werden konnten und zusätzlich zu dem Fehler der Fittprozedur (Anpassung nach kleinstem Fehlerquadrat) der Fehler bei der Bestimmung des Elastizitätsmoduls durch Nanoindrücke hinzukommt.

8. Diskussion

8.1. Abhängigkeit der Materialeigenschaften von den Herstellungsbedingungen

8.1.1. Dichte und Porosität

Während im experimentellen Teil dieser Arbeit jeder Parameter zur Herstellung von Formkörpern aus Precursoren einzeln charakterisiert wird, werden nun alle Parameter im Gesamten diskutiert. Dabei wird in diesem Abschnitt ausschließlich auf die Optimierung der Dichte eingegangen.

Die niedrigste Porosität, die durch die Optimierung der Parameter zur Herstellung von keramischen Formkörpern aus dem Polysilazan Ceraset erhalten wird, beträgt 11 %. Sie stellt einen Kompromiss zwischen möglichst dichten Materialien und genügend offener Porosität dar, über die ein Entweichen der Pyrolysegase erfolgen kann, ohne dass es zur Bildung von Rissen aufgrund von einem Überdruck in geschlossenen Poren kommt. Diese minimale Porosität ist aber nicht ausschließlich mit einer einzigen Kombination von bestimmten Herstellungsparametern zu erreichen. Wenn z.B. die Vernetzungstemperatur erhöht wird, kann durch eine Erhöhung der Presstemperatur derselbe Porositätswert eingestellt werden. Ebenso ist es möglich, durch eine Verringerung der Partikelgröße bei niedrigeren Presstemperaturen zu verdichten. Ein Gesamtüberblick aller variierten Herstellungsparameter und die dadurch erzielte Dichte der Keramiken ist in Tabelle 2.1 gegeben.

Durch die Variation der Herstellungsparameter können die Porenkanäle im Grünkörper unterschiedlich gestaltet werden. Unterschiedliche Viskositäten des Polymers während des Warmpressens, eingestellt durch verschiedene Vernetzungen oder Presstemperaturen, führen zu unterschiedlicher Verformbarkeit der Partikel und beeinflussen dadurch die Porenöffnungsradienverteilung der Grünkörper. Darüber hinaus können die Porenöffnungsradien durch die Variation der Partikelgrößenverteilungen verändert werden. Da die optimale erzielbare Porosität einer Keramik jedoch immer um 11 % liegt und diese grundsätzlich mit einem Grünkörper der Porosität von 7 % erreicht wird, kann sich die Porenöffnungsradienverteilung nicht auf eine Verminderung der Porosität auswirken. Ob ein Grünkörper während der Pyrolyse zu Rissbildung neigt, wird demnach hauptsächlich von der Größe des für die entweichenden Gase zur Verfügung stehenden Porenvolumens, aber nicht von der absoluten Porengröße bestimmt. Im Grünzustand werden im Falle von optimal verpressten Grünkörpern sehr

kleine Porenöffnungsradien gemessen, die den Grenzflächen zwischen den Partikeln zugeordnet werden können. Die Größe der in der Keramik erhaltenden Poren hängt wahrscheinlich von der Verteilung der Grenzflächen zwischen den Polymerpartikeln ab. Bei kleineren Polymerpartikeln besteht die Vermutung, dass die Pyrolysegase aufgrund der höheren Oberfläche besser aus dem Grünkörper entweichen können als bei großen Partikeln. Dadurch entstehen bei kleinen Partikeln eine große Anzahl kleiner Porenkanäle und bei großen Partikeln eine geringere Anzahl großer Porenkanäle. Da die ehemaligen Polymerpartikel im Schliffbild der Keramik vollständig dicht und rissfrei sind (siehe Abbildung 7.13), scheinen die Diffusionswege für die Gase aus den Partikeln bis zu einer Größe von etwa 200 μm auszureichen.

Die Tendenz zum Zerbersten des Grünlings während der Pyrolyse ist abhängig von der Menge der entweichenden Gase und dem Gesamtvolumen der Poren bei einer gewissen Temperatur. Der maximale Gasdruck der möglich ist, bei dem der Grünling nicht zerbricht, kann durch den Pressdruck und eine damit verbundene Festigkeitssteigerung des Grünkörpers erhöht werden. Mithilfe der warmisostatischen Presse können die Pressdrücke im Vergleich zur uniaxialen Verdichtung auf ein fünffaches erhöht werden, da der Pressdruck im Falle des uniaxialen Verfahrens durch die Festigkeit der Graphitstempel limitiert wird. Die Verwendung der isostatischen Presse hat zur Folge, dass sogar völlig dicht gepresste Grünkörper während der Pyrolyse nicht zerbersten. Jedoch bilden sich im Inneren Hohlräume im Millimeterbereich, die zu einer sehr inhomogenen Porosität führen. Im Falle der warmisostatischen Verdichtung wird deutlich, dass durch eine drastische Erhöhung des Druckes beim Warmpressen die Porosität der Keramik nicht verringert werden kann. Abbildung 7.10 dokumentiert gleiche minimal erreichbare Porositäten sowohl für das uniaxiale als auch für das isostatische Warmpressen. Bei beiden Pressverfahren ist demnach der Verbleib einer Restporosität im Grünling unabdingbar.

Neben einer zu starken Verdichtung können auch inhomogene Spannungsverteilungen beim Warmpressen zu Rissbildung im Grünkörper führen. Im Falle des uniaxialen Pressens treten Risse aufgrund von Schrumpfung während des Pressvorgangs auf. Vor allem im Falle des Polymers MW33, das eine höhere Schrumpfung aufweist als Ceraset, tritt eine Kraftkomponente zu den Presswänden hin auf und führt zu Rissbildungen parallel zur Pressrichtung. Ein erster Fortschritt wurde mithilfe von gewölbten Stempeln erreicht, mit welchen ein quasi-isostatischer Spannungszustand herbeigeführt wird [01Chrb]. Dies schränkt jedoch die Gestalt der Pressform und damit des Formkörpers ein. Mithilfe der warmisostatischen Presse kann das Auftreten einer inhomogenen Spannungsverteilung innerhalb der Pressform weitgehend eliminiert werden, was zu sichtbar größeren Abmessungen von rissfreien Proben führt.

Aufgrund der großen Anzahl der in Kapitel 7.1. für Ceraset untersuchten Herstellungsparameter wird deutlich, dass jeder einzelne Parameter nur iterativ bestimmbar ist und daher der ganze Herstellungsprozess individuell für jeden Precursor neu optimiert werden muss. Folgende Aussagen können jedoch als allgemeingültig angesehen werden:

- Die Viskosität des Polymers während des Warmpressens ist so einzustellen, dass ein Grünkörper mit einer definierten offenen Porosität, im Fall von Ceraset etwa 7 %, erzeugt wird. Sie kann durch den Vernetzungsgrad und die Warmpresstemperatur variiert werden. Die Partikelgröße und auch gezielte Abweichungen von der Teilchengrößen-Normalverteilung spielen in diesem Fall keine Rolle, da die minimierte Porosität der Keramik nicht von der Porenöffnungsradienverteilung abhängt. Das Einstellen von bimodalen Partikelgrößen kann aber für eine Erniedrigung der minimalen Porosität des Grünlings im Falle von sehr stark vernetztem und dadurch spröden Polymeren hilfreich sein.
- Eine homogene Spannungsverteilung beim Warmpressen, wie sie durch warmisostatische Verdichtung annähernd erreicht wird, erniedrigt die Mikro- und Makrorissbildung und führt zu homogeneren Gefügen. Dadurch lassen sich größere Formkörper herstellen.
- Während der Pyrolyse ist es nicht zu vermeiden, dass aufgrund des Entweichens von Pyrolysegasen die Porosität steigt (bei Ceraset etwa von 7 % auf 11 %) und die Porenöffnungsradien zunehmen. Die Porosität wird sehr stark von den drei Parametern Volumen-, Masse- und Dichteänderung beeinflusst, die während der Pyrolyse teilweise konträre Auswirkungen besitzen.

8.1.2. Hochtemperaturstabilität

Thermogravimetrische Untersuchungen (Kapitel 7.2.) zeigen, dass bei unboriertem Ceraset ab einer Temperatur von etwa 1450 °C ein Masseverlust zu verzeichnen ist. Thermodynamische Berechnungen sagen voraus, dass sich Siliciumnitrid nach Gleichung (5.1) ab einer Temperatur von 1483 °C und einem Stickstoffpartialdruck von 1 bar und vorhandenem freiem Kohlenstoff mit Siliciumcarbid und gasförmigen Stickstoff im Gleichgewicht steht. Abbildung 7.17. zeigt, dass der Einbau von Bor diese Reaktion zu höheren Temperaturen verschiebt. TEM Aufnahmen belegen, dass Bor zusammen Stickstoff und freiem Kohlenstoff turbostratische Schichten bildet, in die teilweise separierten Phasen aus amorphem Siliciumnitrid und amorphem Siliciumcarbid eingebettet sind. Wie in Kapitel 5.4.1. erläutert besteht die Vermutung, dass der Einbau des freien Kohlenstoffs in die BNC_x-Schicht dessen Aktivität

herabsetzt und die Zersetzungsreaktion nach Gleichung (5.1) zurückdrängt [96JaI, 98Sei, 00Weib, 01Sei]. Im Falle des hydroborierten Cereset BC2 ist im Gegensatz zu BC1 und MW33 der Borgehalt möglicherweise zu gering, um diese Zersetzungsreaktion hinreichend zu behindern [00Mül].

Betrachtet man die unterschiedliche Hochtemperaturbeständigkeit von massiven nach der Synthese direkt pyrolisierten Keramik mit Formkörpern aus aufgemahlene Pulvern, zeigt sich zusätzlich, dass eine Unterdrückung der Zersetzung von Siliciumnitrid durch die BNC_x -Phase ein kinetischer Effekt sein muss. Mithilfe von BET-Untersuchungen wurde als einziger Unterschied zwischen den drei verwendeten BC1-Proben die Grenzfläche zwischen den ehemaligen Polymerpartikel erfasst, die durch die Größe der Teilchen bestimmt wird. Je feiner die Polymerpulver gemahlen wurden, desto schlechter ist auch die Hochtemperaturstabilität. Demnach stellen innere Grenzflächen eine Angriffsfläche dar, die die Zersetzung von Siliciumnitrid erleichtert. Zern et al. finden mithilfe von TEM-Untersuchungen, dass nach Auslagerungen von Si-B-C-N-Keramiken zwischen 1700 und 1800 °C für 2 h in einer Stickstoffatmosphäre die Randzone der Probe bis zu einer Tiefe von etwa 10 µm kein Bor mehr vorhanden ist [01Zer]. Demnach ist bei Formkörpern mit großen inneren Grenzflächen dort eine ähnliche Reduktion des Borgehaltes zu erwarten und damit der thermischen Stabilität zu erklären.

8.1.3. Hochtemperaturverformung

Aus Abbildung 7.19 wird deutlich, dass die Vernetzungsbedingungen keinen Einfluss auf den Verlauf der Dehnraten für die gesamte Zeit bis zu 10^6 s haben. Aus diesem Grund kann eine Verschlechterung der Kriechbeständigkeit aufgrund von Grenzflächen zwischen den ehemaligen Polymerteilchen ausgeschlossen werden. Die Haftung der Polymerpartikel nach dem Warmpressen stellt sich demnach für alle Vernetzungen als ausreichend für die pyrolisierte Keramik heraus. Aufgrund der annähernd identischen Elementarverteilungen der Polymere nach unterschiedlichen Vernetzungen kann auch die Kriechverformung des amorphen Netzwerks als wenig sensibel bezüglich einer Variation der Vernetzung angesehen werden.

Betrachtet man den Einfluss der Partikelgröße auf das Verformungsverhalten (Abbildung 7.20) ist eine Zunahme der Dehnraten ab einer Partikelgröße von 128 µm zu erkennen. In diesem Falle wirkt sich die grobe Mikrostruktur aus großen Teilchen, Partikelgrenzen und Porenkanälen negativ auf das Kriechverhalten aus. Das Aufmahlen der Polymere hat demnach ab einer Pulvergröße von 128 µm einen negativen Einfluss auf die Kriechbeständigkeit.

Zusammenfassend lässt sich schließen, dass sich analog zu der minimierten Porosität von 11 % eine reproduzierbare optimierte Kriechbeständigkeit definieren lässt, die mit unterschiedlichen Parametersätzen erreichbar ist, solange man Partikelgrößen unter 128 μm verwendet.

8.1.4. Bruchfestigkeit

Es ist bekannt, dass die Biegefestigkeit sehr stark von den Herstellungsbedingungen abhängt [84Ric, 98Zim]. Die Biegefestigkeit wird durch den größten Fehler innerhalb des gesamten Formkörpers bestimmt. Bei diesem Fehler handelt es sich z.B. um Risse oder Poren im Gefüge. In Kapitel 7.1.4. werden die Porenöffnungsradien als umso größer charakterisiert, je größer

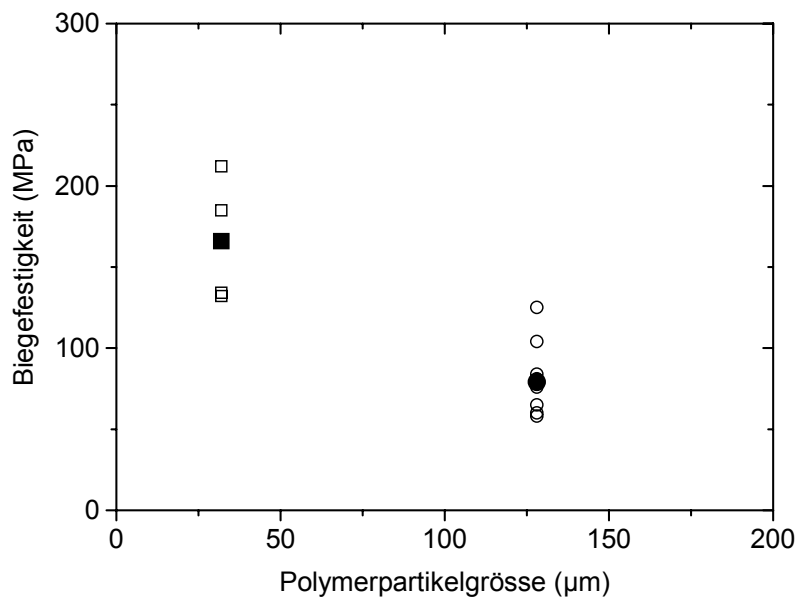


Abbildung 8.1:
Biegefestigkeit in Abhängigkeit der Polymerpartikelgrößen.

Die Polymerpartikelgrößen gewählt wurden. Dies bestätigt die Bestimmung der Biegefestigkeiten bei Raumtemperatur anhand von Biegestäbchen (3-Punkt Mini-Biegeauflager 10 mm Rollenabstand) hergestellt aus Polymerpartikeln $<32 \mu\text{m}$ und aus solchen zwischen 32 und 128 μm . In Abbildung 8.1 ist ersichtlich, dass die Biegefestigkeit mit steigender Teilchengröße sinkt.

8.1.5. Bruchzähigkeit

In Kapitel 7.4. wird mithilfe von Rissfortschrittsmessungen die Bruchzähigkeiten von zwei unterschiedlich hergestellten Formkörpern aus Precursorkeramiken (Ceraset) untersucht. Beide Proben zeigen einen ausgeprägten R-Kurveneffekt (Abbildung 7.41), der sich jedoch deutlich voneinander unterscheidet. Beide lichtmikroskopischen Aufnahmen von Ausschnitten der Rissverläufe beweisen, dass der Riss teilweise durch längliche Poren oder Grenzflächen zwischen ehemaligen Polymerteilchen abgelenkt wird. Im Falle des Formkörpers aus Polymer-

partikeln $< 20 \mu\text{m}$ fallen diese Gefügeelemente viel kleiner aus, weshalb der Riss einen geradlinigeren Verlauf zeigt (Abbildungen 7.36, 7.38). Diese Beobachtungen lassen die naheliegende Folgerung zu, dass der R-Kurveneffekt von der Mikrostruktur herrührt, die an poröse polykristalline Keramiken erinnert. Der R-Kurveneffekt wird erstmals an polykristallinem Aluminiumoxid [87Swa] gemessen, bei welchem Rissablenkung an den Korngrenzen und Verhakungen der Körner zwischen beiden Rissflanken auftreten. Eine zweite Möglichkeit besteht, dass die R-Kurve eine intrinsische Eigenschaft der Polymerkeramik ist. In diesem Falle ist aber von sehr viel kleineren Hindernisse (phasenseparierte Cluster) auszugehen und es wäre ein ähnlicher R-Kurven-Verlauf für beide Probenchargen zu erwarten gewesen, da die thermische Vorbehandlung identisch war. Der endgültige Beweis kann erst durch Versuche von Proben ohne innere Grenzflächen erbracht werden, die z.B. durch Pyrolysieren von gegossenen Formkörpern hergestellt werden können. Gegossene Materialien sind jedoch nur mit einer sehr limitierten Dicke von unter $0,5 \text{ mm}$ zu erzielen, da das Entweichen der Pyrolyse-gase bei dickwandigeren Teilen Probleme bereitet. Für die Zukunft würden sich als Messmethode für die Ermittlung der Bruchzähigkeit dieser Materialien Thermoschockuntersuchungen an dünnen Plättchen anbieten [91Sch].

Zusätzlich zu der vorgenommenen Variation der Partikelgrößen der beiden Proben ist ein Einfluss der unterschiedlichen Vernetzungsbedingungen nicht auszuschließen. Aufgrund der niedrigeren Vernetzungstemperatur bei der Probe mit feinerer Mikrostruktur ist es möglich, dass die Bindungsstärke zwischen den ehemaligen Polymerpartikelgrößen aufgrund einer höheren Reaktivität größer ist und daher die Plateauwerte der R-Kurve niedriger sind. Wegen der eindeutig unterschiedlichen Rissverläufe durch die Mikrostruktur ist dieser Einfluss jedoch als untergeordnet einzuschätzen.

Werden die aus DCB- und COD-Messungen gewonnenen Ergebnisse kombiniert (Abbildung 7.41), erweist sich der Datenbereich der intrinsischen Bruchzähigkeitswerte als geeigneter Startwert für die R-Kurve, in diesem Fall für die Kurve der Probe aus Polymerpartikeln $< 128 \mu\text{m}$. Die gewonnenen Daten zeigen deutlich, dass die vorhandene Mikrostruktur aus Poren und Partikelgrenzen eine Steigerung der Bruchzähigkeit mit sich bringt. Diese ist umso größer, je gröber die Mikrostruktur und je schwächer die Bindung zwischen den benachbarten Partikeln ist.

8.1.6. Elastizitätsmodul

Für die Berechnung der Bruchzähigkeiten über Verfahren, die auf Rissöffnung beruhen, ist die Bestimmung des Elastizitätsmoduls nötig. Hierbei zeigt ein Vergleich des Elastizitätsmoduls, der lokal an dichten Stellen über Nanoindrücke ermittelt wurde, und dem Elastizitätsmodul der porösen Formkörper, berechnet aus der Eigenfrequenz von Biegebalken, dass die poröse Mikrostruktur der Formkörper den Elastizitätsmodul deutlich erniedrigt. Im Fall der DCB-Proben sinkt der Elastizitätsmodul von einem Wert von 178 GPa für das dichte Material auf etwa 125-130 GPa bei einer Porosität von etwa 11 %. Hierbei hat die Größe der Polymerpartikel keinen Einfluss auf den Elastizitätsmodul, sondern nur die Form und der Volumenanteil der Poren. Die aus Polymerpulvern hergestellten Precursorkeramiken weisen längliche Poren auf, die teilweise in Risse übergehen (Abbildung 7.37).

Der Zusammenhang zwischen Mikrostruktur und Elastizitätsmodul kann mithilfe von Berechnungen über die Methode der finiten Elemente nachvollzogen werden. Dabei wird ein Ausschnitt (100 x 100 Pixel) des Gefüges digital eingelesen, eine uniaxiale Dehnung auferlegt, die dadurch entstehende Spannung berechnet und aus dem Verhältnis von Spannung zu Dehnung der Elastizitätsmodul bestimmt. Abbildung 8.2 zeigt ein Beispiel für die Deformation und die Spannungsverteilung in einer porösen Precursorkeramik (dunkle Stellen deuten große Spannungen an). Abbildung 8.3 vergleicht gemessene und simulierte Werte, die auf den Elastizitätsmodul eines dichten Materials normiert sind. Es zeigt sich als naheliegender Ansatz ein linearer Zusammenhang zwischen Dichte und Elastizitätsmodul.

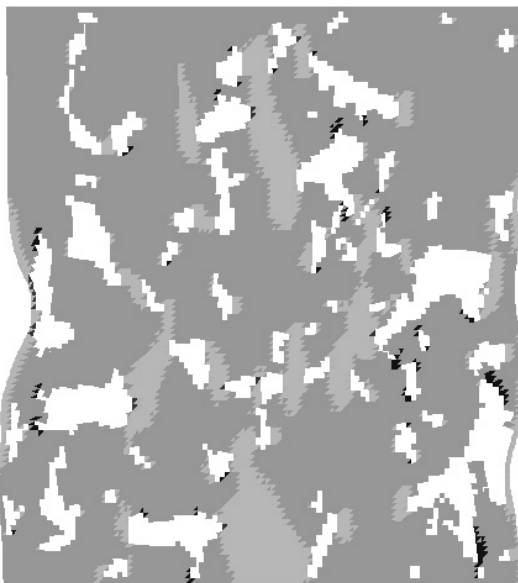


Abbildung 8.2:
Deformation und Spannungsverteilung in einem digitalen Abbild eines Gefügeausschnitts berechnet mit finiter Element Rechnung.

Dieses Verhalten wird auch für andere Materialien wie z.B. poröses gesintertes Aluminiumoxid ermittelt [94Lam, 00Fli]. Einen drastischer Einfluss der Porosität auf den Elastizitätsmodul wird auch bei Si-C-Al-O-Precursorkeramiken ermittelt, wobei neben der Porosität ein Einfluss der Kontaktflächen der gepressten Polymerpartikel angenommen wird. Diese Kontaktfläche und dadurch der Elastizitätsmodul des gesamten Formkörpers ist umso größer, je geringer die Ver-

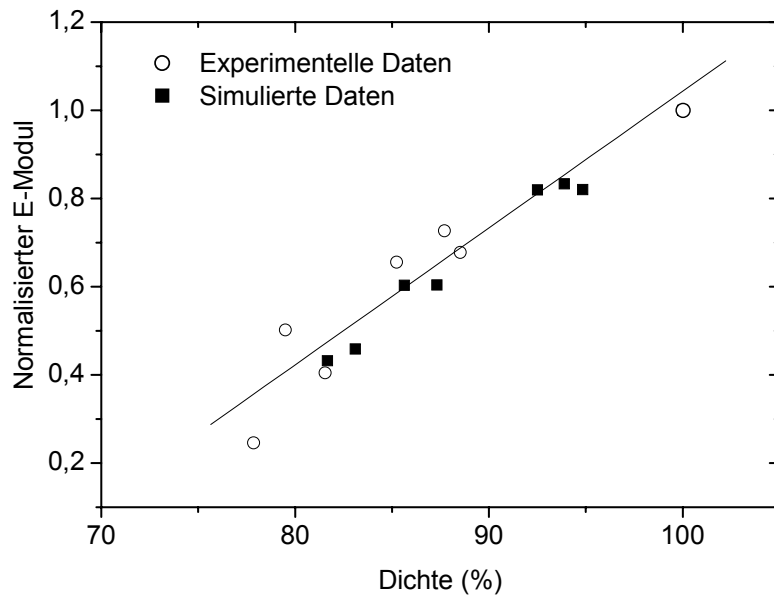


Abbildung 8.3:
Vergleich zwischen simulierten und experimentellen Daten für den Elastizitätsmodul als Funktion der Dichte.

netzung des Polymers ist [99Sor]. Der sogenannte „Effektive-Medium-Ansatz“ berücksichtigt den Streckungsgrad der Poren auf die Funktion des Elastizitätsmoduls in Abhängigkeit von der Dichte. Dabei fällt die Absenkung des Elastizitätsmoduls um so höher aus, je größer dieser Streckungsgrad ist [89Kre].

8.1.7. Schlussfolgerungen

In den vorhergegangenen Kapiteln wird gezeigt, dass viele Eigenschaften von Formkörpern aus Precursorkeramiken stark von Herstellungsparametern abhängen. Dabei wird die Polymerpartikelgröße als Parameter mit dem größten Einfluss auf die Eigenschaften der Precursorkeramiken erkannt, wobei diese sehr unterschiedlich sein kann. In Tabelle 8.1 sind alle in Kapitel 8.1. beschriebenen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Partikelgröße zusammengefasst. Dabei ist zu erkennen, dass große Partikel einen positiven Einfluss auf die Hochtemperaturstabilität und die Bruchzähigkeit aufweisen, jedoch einen negativen auf das Hochtemperaturdruckkriechverhalten und die Biegefestigkeit. Auf die minimierte Porosität hat die Partikelgröße keinen Einfluss. Auf den Elastizitätsmodul hat nur die Höhe der Porosität eine Auswirkung. Es muss daher individuell abgestimmt werden, welche Eigenschaft für bestimmte Anwendungen eine höhere Wichtigkeit besitzen. Eine gleichzeitige Maximierung aller Eigenschaften kann nicht durchgeführt werden.

Ceraset Polymerpartikelgröße (μm)	Matrix	*<20 <32	>32 <128	>128 <200 **<1000
Porosität (%)	0	11	11	11
Masseverlust von BC1 bei 2200 °C (%)	5,4		18,7	**15,0
Dehnrate nach 100 000 s (Druck) (s^{-1})		$2,44 \cdot 10^{-8}$	$2,08 \cdot 10^{-8}$	$3,63 \cdot 10^{-8}$
Biege- festigkeit (MPa)		166 ± 39	79 ± 23	
Bruchzähigkeit COD bzw. R - Kurvenplateau (MPa $\sqrt{\text{m}}$)	0,8	*1,0	2,5	
E-Modul Nanoind. bzw. Biegeresonanz (GPa)	178	*130	125	

Tabelle 8.1:

Zusammenfassung aller beschriebenen Eigenschaften von Precursorkeramiken wie Porosität, Hochtemperaturstabilität, Hochtemperaturkriechverhalten, Biegefestigkeit, Bruchzähigkeit und Elastizitätsmodul in Abhängigkeit von der Polymerpartikelgröße.

Aufgrund der Vielzahl von Herstellungsparametern wird der Einfluss der Vernetzung auf die in Tabelle 8.1 genannten Eigenschaften nicht detailliert untersucht. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die Vernetzungsbedingungen nur einen untergeordneten Einfluss ausüben, da die chemische Zusammensetzung der pyrolysierten Keramiken bei verschiedenen Vernetzungen nur geringfügig variiert. Für die den zeitlichen Verlauf der Dehnraten (Abbildung 7.19) wird jedenfalls aufgezeigt, dass die Variation der Vernetzung keine bedeutende Rolle spielt.

8.2. Modellierung der Hochtemperaturverformung

8.2.1. Das Freie-Volumen-Modell

Für die Analyse der Hochtemperaturverformung von Precursorkeramiken im System Si-C-N wird das Freie-Volumen-Modell verwendet. Dieses Modell wird schon seit langem sehr erfolgreich auf metallische Gläser [59Coh] und inzwischen auch auf Precursorkeramiken [00Chr] erfolgreich angewandt. Amorphe Materialien zeigen strukturelle Veränderungen bei Auslagerungen, die sich unter anderem in der Änderung der Dehnrates während der Kriechversuche widerspiegeln.

Im Freien-Volumen-Modell wird die strukturelle Änderung auf ein Ausheilen von Flussdefekten zurückgeführt. Diese Flussdefekte können durch Dichtefluktuationen in der amorphen Matrix erklärt werden, wobei eine Änderung der Konzentration an Flussdefekten mit einer Änderung des freien Volumens einhergeht.

Die Scherrate $\dot{\gamma}$ beim Anlegen einer Spannung lässt sich wie folgt berechnen:

$$\dot{\gamma} = \frac{c_f \gamma_0 v_0 k_s}{\Omega}, \quad (8.1)$$

wobei c_f die Anzahl an Flussdefekten pro mittlerem Atomvolumen Ω , γ_0 die lokale Verformung eines Flussdefekts, v_0 das Volumen eines Defekts und k_s die Sprungfrequenz eines Flussdefekts unter dem Einfluss einer angelegten Spannung bezeichnet.

Die Menge an Flussdefekten ist mit dem freien Volumen eines Atoms v_f und dem kritischen Volumen pro Atom v^* verknüpft

$$c_f = \exp\left(\frac{\xi v^*}{v_f}\right) \quad (8.2)$$

mit ξ als ein Geometriefaktor in der Größenordnung von 1.

Die Sprungfrequenz eines Flussdefekts unter einer angelegten Spannung hat die Form:

$$k_s = k_f \sinh\left(\frac{\tau_0 v_0}{kT}\right) \cong k_f \frac{\tau \gamma_0 v_0}{kT}, \quad (8.3)$$

wobei k die Boltzmannkonstante und T die Temperatur ist. Die letzte Näherung kann für kleine Spannungen $\tau < \frac{kT}{\gamma_0 v_0}$ durchgeführt werden.

Die spannungsunabhängige Sprungfrequenz k_f ist thermisch aktiviert:

$$k_f = \nu_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right). \quad (8.4)$$

Q ist eine Aktivierungsenergie, die der Energie der Vernichtung, Erzeugung und Wanderung eines Flussdefektes entspricht. Die Frequenz ν_0 liegt in der Größenordnung der Debeyefrequenz. Auf eine Unterscheidung der Vorgänge Vernichtung, Erzeugung und Wanderung im Rahmen einer komplexen Modellierung wird hier verzichtet.

Die Scherviskosität ist das Verhältnis zwischen angelegter Spannung und der Scherrate. Die Kombination von Gleichung (8.1) und (8.3) ergibt:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{kT\Omega}{c_f k_f (\gamma_0 v_0)^2}. \quad (8.5)$$

In dieser Formulierung ist ein direkter Zusammenhang der Viskosität und der Zahl von Flussdefekten c_f gegeben. In der Literatur wurde die am besten anwendbare Differentialgleichung für die Änderung von c_f während einer Auslagerung folgendermaßen formuliert [92Dui]:

$$\frac{dc_f}{dt} = -k_f c_f (c_f - c_0) \cong -k_f c_f^2. \quad (8.6)$$

Dabei stellt c_0 ein Gleichgewichtswert dar, der bei sehr langer Auslagerungszeit erreicht werden kann. Dieser Gleichgewichtswert ist thermisch aktiviert und daher temperaturabhängig. Wenn c_f sehr viel kleiner als der Gleichgewichtswert c_0 ist, kann die Differentialgleichung wie oben formuliert vereinfacht werden.

Die vereinfachte Gleichung besitzt folgende Lösung:

$$c_f^{-1} = c_{f_0}^{-1} - k_f t. \quad (8.8)$$

c_{f_0} bezeichnet die Anzahl an Flussdefekten zu Beginn der Temperaturbehandlung.

Wenn man Gl. (8.5) mit Gl. (8.4) und (8.8) verknüpft, ergibt sich die Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Viskosität:

$$\eta = \frac{kT\Omega}{v_0 c_{f_0} (\gamma_0 v_0)^2} \exp\left(\frac{Q}{kT}\right) + \frac{kT\Omega}{(\gamma_0 v_0)^2} t. \quad (8.9)$$

Diese Gleichung ist nur anwendbar, wenn $\gamma_0 v_0$ annähernd temperaturunabhängig ist. Es wurde gezeigt [86Beu], dass diese Annahme für metallische Gläser berechtigt ist, wenn weit unterhalb der Glasübergangstemperatur gemessen wird. Aus Gleichung (8.9) wird ersichtlich, dass für den zeitlichen Verlauf der Viskosität ein linearer Zusammenhang vorausgesagt wird. Der lineare Zusammenhang tritt solange auf, bis sich c_f dem Gleichgewichtswert c_0 nähert. Dann kann auch für amorphe Materialien ein sekundärer Kriechbereich auftreten.

In Kapitel 7.3.4 wird beschrieben, dass zusätzlich zur Scherdeformation eine freie Schrumpfung bei amorphen Precursorkeramiken gemessen wurde. Diese kann mit dem freien Volumen Modells erklärt werden, da bei einer Wärmebehandlung eine Änderung des freien Volumens v_f pro Atom auch die makroskopische Größe eines Formkörpers beeinflusst.

Die Änderung des makroskopischen Volumens kann im Rahmen des Freien-Volumen-Modells unter Zuhilfenahme von Gleichung (8.2) beschrieben werden. Umgeformt ergibt sich:

$$\Delta v_f = \gamma v^* \left(\frac{1}{\ln(c_{f_0}^{-1})} - \frac{1}{\ln(c_f^{-1})} \right). \quad (8.10)$$

Die Anzahl an Defekten c_f korreliert mit der Newton'schen Viskosität η (Gl. (8.5)):

$$\Delta v_f = \gamma v^* \left(\ln^{-1} \left(\frac{\eta_0 k_f (\gamma_0 v_0)^2}{kT\Omega} \right) - \ln^{-1} \left(\frac{\eta k_f (\gamma_0 v_0)^2}{kT\Omega} \right) \right). \quad (8.11)$$

Die im Hochtemperaturkriechversuch gemessene Schrumpfrate $\dot{\epsilon}_s$ und die Viskosität hängen daher wie folgt voneinander ab:

$$|\dot{\epsilon}_s| = \frac{1}{3} \Delta \dot{v}_f = \frac{\gamma v^*}{3\eta} \frac{\dot{\eta}}{\left(\ln \left(\frac{k_f (\gamma_0 v_0)^2}{kT\Omega} \right) + \ln \eta \right)^2}. \quad (8.12)$$

Aus Gleichung (8.12) wird deutlich, dass das Freie-Volumen-Modell in der Lage ist, die freie Schrumpfung und die plastische Verformung mit demselben Satz von Parametern zu beschreiben und einen Zusammenhang der spannungsunabhängigen und spannungsabhängigen Verformung herzustellen, die aus Sicht des Modells durch dieselben Mechanismen (Änderung der Anzahl an Flussdefekten c_f) hervorgerufen werden.

8.2.2. Zeitabhängigkeit der Viskosität unter Druckbeanspruchung

In Kapitel 7.3.2. wird in Bezug auf die Hochtemperaturverformung unter Druck ein Spannungsexponent von 1 ermittelt. In diesem Falle liegt ein viskoses Kriechverhalten vor, das mit

der Newton'schen Viskosität

$$\eta(t) = \frac{\sigma}{3\dot{\epsilon}(t)} \quad \text{beschrieben}$$

werden kann (Gleichung (5.5)). Um diese zu bestimmen ist es erforderlich, die Scherdeformation von der Schrumpfung zu separieren. Die Schrumpfungsversuche wurden durch Druckkriechversuche bei einer Spannung von 5 MPa Spannung simuliert (Abb. 7.25). Der Verlauf

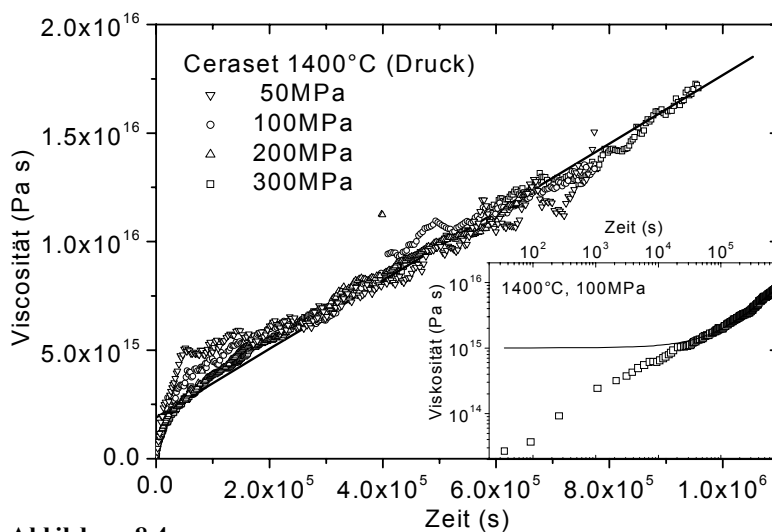


Abbildung 8.4: Newtonsche Viskosität bei Spannungen zwischen 50 und 300 MPa und einer Temperatur von 1400 °C. Der Schrumpfungsanteil wurde von der spannungsabhängigen Verformung abgezogen.

der Schrumpfung kann im Rahmen des Freien-Volumen-Modells durch Gleichung (8.12) angepasst werden, wobei als Näherung der Term

$$\dot{\varepsilon}_s(t) = \frac{a' \dot{\eta}(t)}{\eta(t)} = \frac{a''}{\eta_0 + mt} \quad (8.13)$$

verwendet wurde (a' , a'' , m und η_0 sind Konstanten).

Abbildung 8.4 zeigt die berechneten Viskositäten für unterschiedliche Spannungen zwischen 50 und 300 MPa in Abhängigkeit der Kriechzeit in linearer Auftragung. Der Verlauf der Viskositäten für alle Spannungen ist nahezu identisch, was zu erwarten ist, da die Newtonsche Viskosität als spannungsunabhängig definiert ist. Es ist ein Anstieg der Viskosität nach einer Million Sekunden um zwei Dekaden von etwa 10^{14} MPa s auf 10^{16} MPa s zu verzeichnen. Der Verlauf der Viskosität zeigt einen linearen Zusammenhang in Bezug auf die

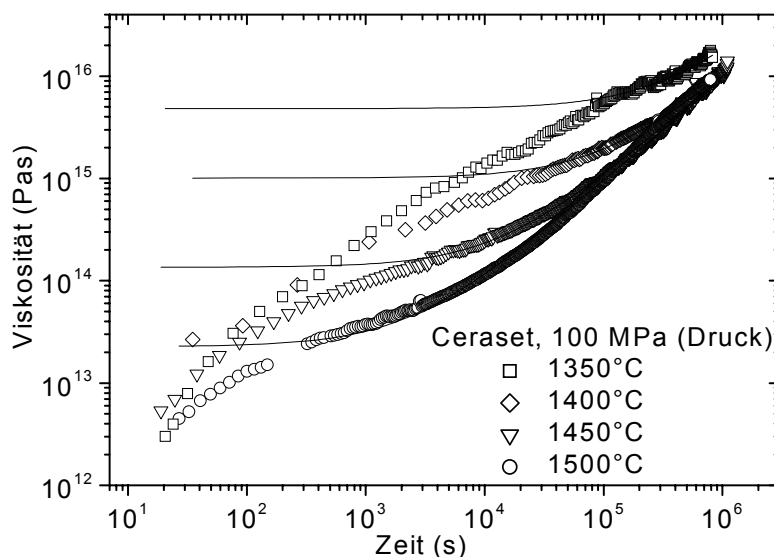


Abbildung 8.5: Newtonsche Viskositäten bei einer Spannung von 100 MPa und verschiedenen Temperaturen zwischen 1350 °C und 1500 °C (Schrumpfungskorrigiert).

Zeit, welcher im Rahmen des Freien-Volumen-Modells nach Gl. (8.9) vorausgesagt wird. Nur im Bereich sehr kleiner Zeiten ist eine Abweichung von diesem linearen Zusammenhang sichtbar (siehe Inset). Dieses Verhalten wird in späteren Kapiteln beschrieben. Trotz einer Versuchszeit von über einer Million Sekunden ist keine Abweichung vom linearen Verlauf der Viskosität zu erkennen. Dies lässt darauf schließen, dass sich das Material noch weit entfernt von einem metastabilen Gleichgewicht befindet und ein möglicher Glasübergang des Materials weit oberhalb der Versuchstemperatur vermutet werden muss.

8.2.3. Temperaturabhängigkeit der Viskosität unter Druckbeanspruchung

Zusätzlich wurden die Viskositäten bei verschiedenen Temperaturen von 1350 °C bis 1500 °C und einer Spannung von 100 MPa berechnet. Bei jeder Temperatur wurde die zugehörige

Schrumpfung abgezogen (Abbildung 7.25). Die Verläufe der Viskosität über der Kriechzeit sind in doppelt logarithmischer Auftragung in Abbildung 8.5 aufgetragen. Es zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur. Am Anfang der Versuche ist für alle Temperaturen auch eine hier durch die logarithmische Darstellung deutlich sichtbare Abweichung der linear angepassten Werte von den Messwerten sichtbar. Dabei zeigt sich für niedrigere Messtemperaturen eine zu längeren Zeiten hin anhaltende Abweichung. Um die gemäß dem Freien-Volumen-Modell vorhergesagte Temperaturabhängigkeit der Viskosität zu überprüfen, wurden die Viskositäten mit Gleichung (8.9) ausgewertet. Da die Temperaturabhängigkeit der Viskosität für kleine Zeiten stärker ist als für große Zeiten wird die Überprüfung der Temperaturabhängigkeit des y-Achsenabschnitts η_0 der linearen Fittfunktion $\eta = \eta_0 + mt$ durchgeführt. Dabei stellt η_0 die approximierete Anfangsviskosität zu Beginn des Kriechversuches dar. Der Parameter η_0 zeigt unter anderem eine exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur:

$$\eta_0(T) \sim T \exp\left(\frac{Q}{kT}\right). \quad (8.14)$$

Die von dem linearen Verlauf der Viskosität beobachteten Abweichungen zu Beginn des Versuches sind auf eine anelastische Verformung zurückzuführen [Chr01]. Sie wurden daher bei den Anpassungen nicht berücksichtigt.

In Tabelle 8.2 sind die angepassten Parameter für alle Messtemperaturen dargestellt. Um den obigen Zusammenhang (8.14) zu überprüfen, wird η_0 / T in logarithmischer Auftragung über die inverse Temperatur aufgetragen (Abbildung 8.6). Da sich ein linearer Zusammenhang ergibt, kann auch die Temperaturabhängigkeit im Rahmen des Freien-Volumen-Modells in adäquater Weise beschrieben werden. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden in Abbildung (8.6) kann die Aktivierungsenergie für die Vernichtung, Erzeugung und Bewegung von Flussdefekten berechnet werden. Es ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 820 ± 40 kJ/mol. Ein analoger

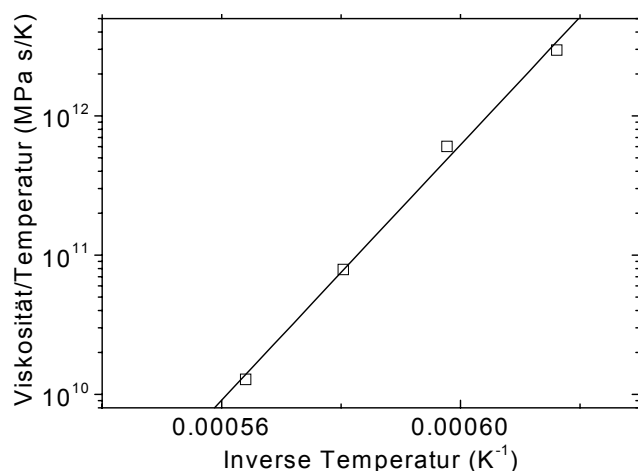


Abbildung 8.6:
Bestimmung der Aktivierungsenergie der newtonschen Verformung unter Druck nach Gleichung (8.14).

Zusammenhang ergibt, kann auch die Temperaturabhängigkeit im Rahmen des Freien-Volumen-Modells in adäquater Weise beschrieben werden. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden in Abbildung (8.6) kann die Aktivierungsenergie für die Vernichtung, Erzeugung und Bewegung von Flussdefekten berechnet werden. Es ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 820 ± 40 kJ/mol. Ein analoger

Scherdeformation		
Fitparameter	$\eta_0(T)$ (MPa s)	m (MPa)
1350 °C	4.82E15	1.36E10
1400 °C	1.01E15	9.41E9
1450 °C	1.36E14	9.84E9
1500 °C	2.27E13	9.43E9
Aktivierungsenergie	880±40 kJ/mol	

Wert von $0,6 \pm 0,1$ MJ/mol wird auch für die Aktivierungsenergie von Si-B-C-N-Keramiken bestimmt [00Chr]. Der Parameter m zeigt keine sichtbare Abhängigkeit von der Temperatur.

Tabelle 8.2:

Fitparameter für die plastische Verformung für Spannungen von 100 Mpa und Temperaturen zwischen 1350 °C und 1500 °C.

8.2.4. Zusammenhang zwischen Schrumpfung und Viskosität

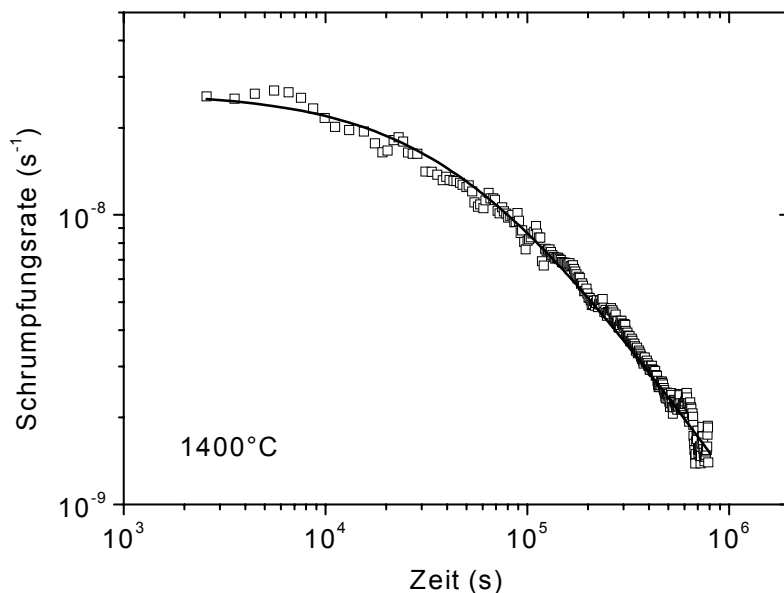


Abbildung 8.7:

Beschreibung der freien Schrumpfung durch die Newton'sche Viskosität nach Gleichung (8.12).

Sind die Parameter η_0 und $\dot{\gamma}$ für die zeitlichen Entwicklung der Viskosität bekannt, so kann der Zusammenhang zwischen Schrumpfung und Viskosität gemäß Gleichung (8.12) angegeben werden. Als Beispiel wurde diese Funktion mit den gewonnenen Parametern für die Viskosität aus vorhergehendem Kapitel für den Fall 1400 °C / 100 MPa an die

Schrumpfungsdaten angepasst. In Abbildung 8.7 ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen originalen und angepassten Daten zu erkennen.

Die Bestimmung des Parametersatzes $k_f (\gamma_0 v_0)^2 / \Omega$ und γv^* aus Gleichung (8.12) ist nicht eindeutig möglich. Es existieren mehrere Datenpaare für Anpassungsfunktionen wie in Abbildung 8.7 eingetragen, die graphisch nicht unterscheidbar sind. Nichtsdestotrotz kann zusätzlich zur Abhängigkeit der Viskosität von der Zeit auch die Abhängigkeit der freien

Schrumpfung von der Zeit und der Viskosität plausibel im Rahmen des Freien-Volumen-Modells beschrieben werden.

8.2.5. Zeit- und Spannungsabhängigkeit der Anelastizität unter Druckbeanspruchung

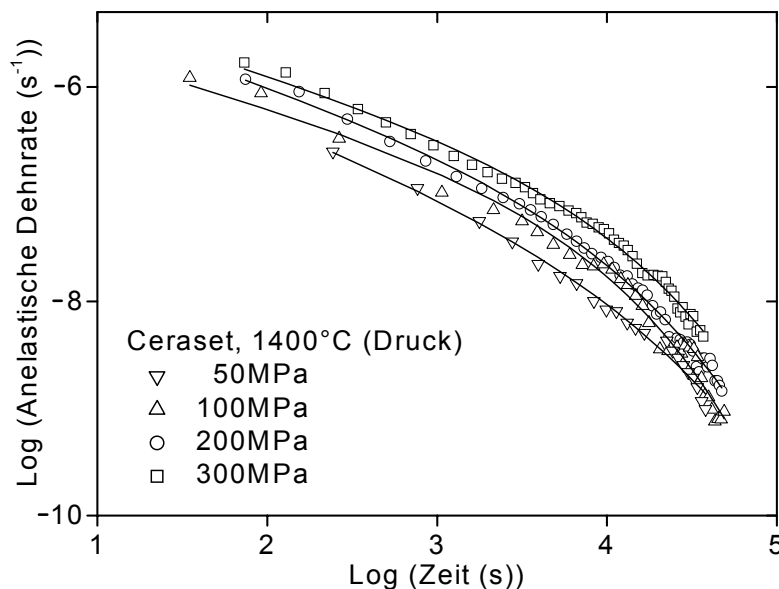


Abbildung 8.8: Anelastische Dehnraten bei 1400°C und verschiedenen Spannungen zwischen 50 und 300 MPa.

In den vorausgegangenen Kapiteln ist gezeigt, dass die Dehnung von Precursorkeramiken in einen spannungsunabhängigen Anteil, der freien Schrumpfung der Probe und einen linear von der Spannung abhängigen Anteil separiert werden kann. Betrachtet man die Viskositäten in Abbildungen 8.4 und insbesondere 8.5, ist jedoch für kleine Kriechzeiten von bis 10^4 s oder 10^5 s

je nach Prüftemperatur eine Abweichung von der linearen Anpassungsfunktion zu erkennen. Daher ist auf einen weiteren Verformungsanteil zu schließen. In Kapitel 7.3.5. wird Mithilfe von zwei unterschiedlich beanspruchten Kriechproben diese Anfangsverformung auf eine nach der Belastung abnehmende Dehnrates durch reversible anelastische Verformung zurückgeführt. Um diese Verformung quantitativ zu erfassen, wurde die Schrumpfrates und die plastische Verformungsrate von den Rohdaten subtrahiert. Die Ergebnisse sind für Kriechversuche bei 1400°C und Spannungen von 50 MPa bis 300 MPa in doppelt logarithmischer Darstellung in Abbildung 8.8 dargestellt. Wiederum verlaufen die Dehnrates für alle Spannungen parallel und sie verringern sich innerhalb von etwa 40 000 s um etwa drei Dekaden.

Die Spannungsrelaxation wird bereits seit über 150 Jahren erfolgreich von Kohlrauschs empirische Formel beschrieben. Mittlerweile werden neben mechanischen Relaxationsdaten auch dielektrische Daten für eine Vielzahl, überwiegend glasartiger Materialien erfolgreich mit diesem Ansatz erklärt [847Koh].

Es wird eine rückstellende Antwortfunktion $\varepsilon(t)$ definiert, die folgender Differentialgleichung genügt:

$$d\varepsilon(t)/dt = -\psi(t) \varepsilon(t), \quad (8.15)$$

wobei die Zeitabhängigkeit der Funktion $\psi(t)$ formuliert ist als

$$\Psi(t) \sim t^{-(1-\beta)}, 0 < \beta < 1. \quad (8.16)$$

Die analytische Lösung führt zu der Kohlrausch-William-Watts (KWW) Exponentialfunktion für die anelastische Dehnung $\varepsilon_{an}(T, t)$ [70Wil]

$$\varepsilon_{an}(T, t) = \varepsilon_0 \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_{rel}(T)}\right)^\beta\right) \quad (8.17)$$

mit einer temperaturabhängigen Relaxationszeit

$$\tau_{rel}(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{Q_{an}}{RT}\right) \quad (8.17b)$$

und den Anpassparametern ε_0 und β . Der Exponent β der KWW-Funktion, der sogenannte Streching-Exponent, beschreibt für Werte kleiner als eins ein Relaxationsverhalten mit mehreren Relaxationszeiten, einem Relaxationsspektrum. Bei einem Streching-Exponent gleich eins wird das Relaxationsverhalten von einer diskreten Relaxationszeit und damit einer diskreten Aktivierungsenergie beschrieben.

Die anelastische Dehnrate kann durch Differenzierung von Gleichung (8.17) ermittelt werden:

$$\dot{\varepsilon}_{an}(T, t) = \frac{\varepsilon_0 \beta}{t} \left(\frac{t}{\tau_{rel}(T)}\right)^\beta \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_{rel}(T)}\right)^\beta\right). \quad (8.18)$$

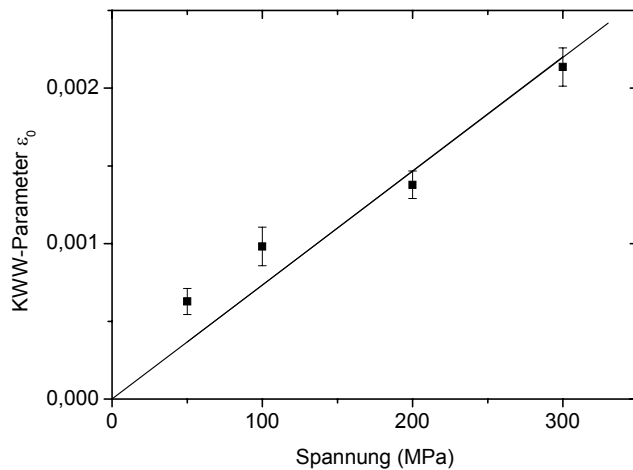


Abbildung 8.9:
Abhängigkeit des KWW-Parameters ϵ_0 von der angelegten Spannung.

Diese Funktion wurde an die Datensätze für die anelastische Dehnrates bei verschiedenen angelegten Spannungen gemäß Abbildung 8.8 angepasst. Es ist eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu erkennen. Die KWW-Funktion ist daher geeignet, das anelastische Verhalten von Precursorkeramiken gut zu beschreiben. Die gewonnenen Parameter ϵ_0 , τ_{rel} und β sind in Tabelle 8.3 für alle angelegten Spannungen enthalten.

Während die Parameter τ_{rel} und β eine geringe und keine systematische Abhängigkeit von der Spannung aufweisen, ist ein Einfluss der Spannung auf den Vorfaktor ϵ_0 klar zu erkennen. Dies erscheint sinnvoll, da die Form der Kurve für alle Spannungen bleibt aber eine Verschiebung bzgl. der y-Achse in Abbildung 8.8 festzustellen ist. In Abbildung 8.9 ist der Vorfaktor ϵ_0 in Abhängigkeit der Spannung aufgetragen. Ein linearer Zusammenhang zwischen ϵ_0 und der Spannung geht aus der Anpassung einer Geraden durch den Ursprung hervor. Analog zur plastischen Dehnung wird ein Spannungsexponent von eins ermittelt. Damit ergibt sich:

$$\epsilon_0 = \epsilon_a \sigma. \quad (8.19)$$

8.2.6. Temperaturabhängigkeit der Anelastizität unter Druckbeanspruchung

Auf gleiche Weise wie bei der Variation der Spannung (Abbildung 8.8) wurden die angepassten Funktionen der freien Schrumpfrates und der plastischen Verformungsrates von den Originaldaten der Kriechversuche für 1350 °C bis 1500 °C subtrahiert. Die Verläufe der anelastischen Dehnrates sind in Abbildung 8.10 dargestellt. Die angepassten KWW-Funktionen zeigen auch hier eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Im Gegensatz zu den Messungen bei verschiedenen Spannungen verlaufen die Dehnrates für verschiedene Temperaturen nicht zeitlich parallel. Bei Variation der Temperatur zeigen die Parameter ϵ_0 und β keine systematische Änderung, wohl aber die Relaxationszeit τ_{rel} (Tabelle 8.3), für die gemäß Gleichung (8.17b) ein Einfluss durch thermische Aktivierung erwartet wird. Um den Zusammenhang der Relaxationszeit mit der Temperatur zu überprüfen, wird τ_{rel} logarithmisch über der

inversen Temperatur aufgetragen (Abbildung 8.11). Aus der linearen Regression lässt sich

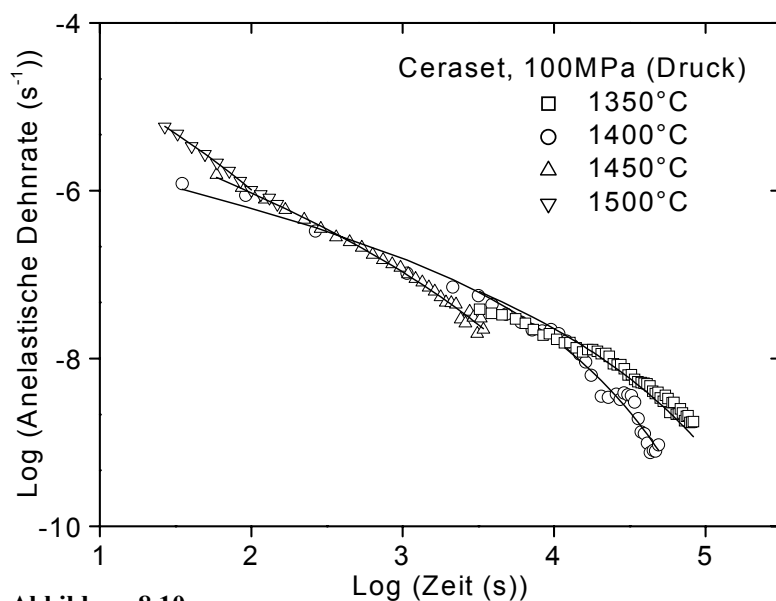


Abbildung 8.10:
Anelastische Dehnraten bei einer Spannung von 100 MPa und verschiedenen Temperaturen zwischen 1350 °C und 1500 °C.

Anelastische Deformation			
Fitparameter	$\varepsilon_0(\sigma)$	$\Gamma(T)$ (s)	β
1400 °C, 50 MPa	2,14E-3	4148	0,43
1400 °C, 100 MPa	1,38E-3	3978	0,55
1400 °C, 200 MPa	9,82E-4	3718	0,49
1400 °C, 300 MPa	6,28E-4	5210	0,52
1350 °C, 100 MPa	1,27E-3	9411	0,49
1400 °C, 100 MPa	9,82E-4	3978	0,55
1450 °C, 100 MPa	7,69E-4	509	0,39
1500 °C, 100 MPa	1,35E-3	8	0,35
Aktivierungsenergie	1,1±0,3 MJ/mol		

Tabelle 8.3:
Fitparameter für die Anelastische Verformung für Spannungen zwischen 50 und 300 MPa und Temperaturen zwischen 1350 °C und 1500 °C.

eine Aktivierungsenergie von $1,1 \pm 0,3$ MJ/mol bestimmen.

Der Mittelwert des Stretching-Exponenten für alle Versuche beträgt $(0,47 \pm 0,07)$. Der Stretching-Exponent β , der die Krümmung der KWW-Funktion beeinflusst, zeigt eine deutliche Streuung. Dies ist über die Ungenauigkeit durch zwei aufeinanderfolgende Subtraktionsschritte durch die Anpassungsfunktionen der Schrumpfung und

viskosen Verformung zu erklären. Darüber hinaus liegen für höhere Temperaturen immer weniger Messdaten vor, da die plastische Verformung zu höheren Temperaturen zunimmt und sich schon bei kürzeren Versuchszeiten nicht mehr klar von der anelastischen Dehnrates separieren lässt. Die Erkenntnis, dass β nicht systematisch von der Temperatur abhängt, lässt darauf schließen, dass in diesem Temperaturbereich keine Änderung der Art der Verformungsmechanismen auftritt.

Der Wert der Aktivierungsenergie stellt aufgrund des Stretching-Exponenten kleiner eins ei-

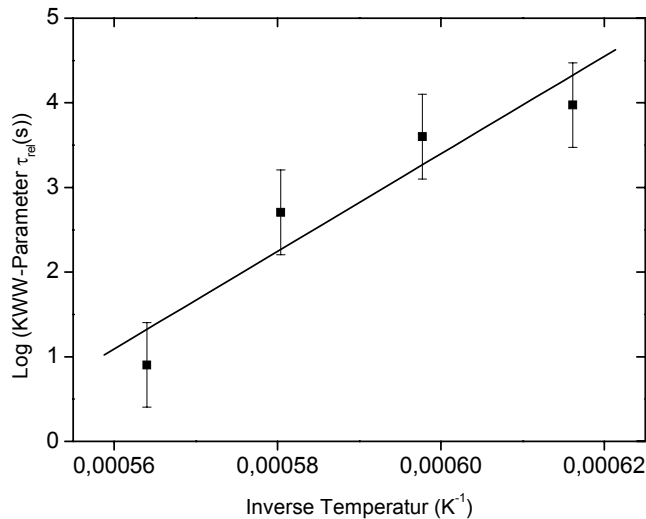


Abbildung 8.11:
Bestimmung der Aktivierungsenergie der Anelastischen Deformation nach Gleichung (8.17b).

nen gemittelten Wert dar. Die Aktivierungsenergie liegt in der gleichen Größenordnung wie die Aktivierungsenergie für die viskose Verformung. An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass die Definition einer diskreten Aktivierungsenergie für die Erzeugung, Vernichtung und Bewegung von Flussdefekten im Rahmen des Freien-Volumen-Modells ebenfalls nur eine Näherung eines Energiespektrums darstellen kann, da in diesem Falle von einer Aktivierung von

Dichtefluktuationen ausgegangen wird, die aus einer Vielzahl von Atomen bestehen.

Aufgrund des umfangreichen Datenmaterials in der Literatur bietet sich ein Vergleich der gewonnenen Ergebnisse mit anderen Materialien an. Für den Stretching-Exponent werden Werte von $\beta = 0,60$ für amorphes $\text{Ni}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}$ [92Tei], $\beta = 0,43$ für C_{60} [92Che], $\beta = 0,42$ für amorphes Silicium [87Kak] und $\beta \cong 0,4 - 0,6$ für eine Vielzahl von Polymeren [93Böh] gefunden. Es ist auffallend, dass die genannten Werte von β für Gläser vorwiegend um die Werte 0,4 und 0,6 liegen. Aus diesem Grund versucht Phillips [94Phi, 95Phi], den Stretching-Exponenten im Rahmen des sogenannten Trap-Modells zu erklären [82Gra]. Dieses Modell deutet die Relaxation von Teilchen im Einflussbereich einer gemittelten Verteilung von absorbierenden Senken. Diese Teilchen können in größeren senkenfreien Gebieten längere Zeit nach dem KWW-Gesetz diffundieren, wobei der Stretching-Exponent definiert ist als

$$\beta = d / (d + 2) \quad (8.20)$$

und d die Dimensionalität d angibt. Das Trap-Modell ist im Anhang näher beschrieben.

Nimmt man eine 3-dimensionale Verteilung an, so ergibt sich ein Stretching-Exponent von $\beta = 0,6$. Betrachtet man die in der Literatur experimentell bestimmten Werte für β , hätte man eine weitgehende Übereinstimmung für eine Klasse von Materialien. Die Werte um 0,4 würden aber nicht mit dieser Dimensionalität erfasst werden. Aus diesem Grund wird eine effektive Dimensionalität d_{eff} definiert [96Phi]:

$$d_{\text{eff}} = \{d\} - d^c \quad (8.21)$$

Die Relaxation der diffundierenden Teilchen in Traps findet grundsätzlich im 3-dimensionalen Raum mit $\{d\} = 3$ statt. Ein sogenanntes Abschirmen von Plasmonen kann jedoch den Aktionsraum auf eine konfigurable Dimensionalität $d' < 3$ projizieren. Im Falle von $\beta \cong 0,4$ werden als aktive Kräfte langreichweitige Coulomb-Kräfte vorgeschlagen, die mit den kurzreichweitigen kovalenten Kräfte konkurrieren und die Diffusion aufgrund der Tendenz der diffundierenden Teilchen zur Ladungsneutralität hemmen. Da im Falle der Kriechexperimente von relativ langen Relaxationszeiten von einigen hundert Sekunden diskutiert wird, können die Coulomb-Kräfte zu längeren Zeiten hin über die kurzreichweitigen und sehr viel stärkeren kovalenten Kräfte dominieren und die Relaxation abschwächen. Phillips errechnet für die Materialklassen $\beta \cong 0,4$, bei der langreichweitige Kräfte dominieren, eine konfigurable Dimensionalität von $d' = 3/2$, welche zu $\beta = d_{\text{eff}} / (d_{\text{eff}} + 2) = 0,43$ führt. Der erhaltene Wert von $0,47 \pm 0,07$ zeigt im Rahmen der Ungenauigkeit eine Übereinstimmung von Modell und Experiment.

8.2.7. Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Viskosität unter Biegebeanspruchung

In den Kapiteln 7.3.6 bis 7.3.8 wird ein analoges Verhalten der Dehnraten als Funktion der Zeit unter Druck- und Biegebeanspruchung gefunden. Die berechneten Newton'schen Viskositäten zeigen auch im Falle des Biegekriechens eine lineare Zunahme mit der Zeit wie es im Freien-Volumen-Modell vorhergesagt wird. Analog zu den Druckkriechversuchen wird nach

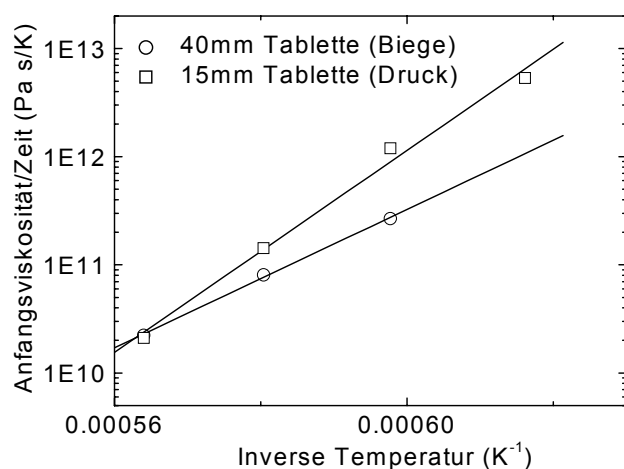


Abbildung 8.12: Bestimmung der Aktivierungsenergie unter Biegebeanspruchung nach Gleichung (8.14) und ein Vergleich unter Druckbeanspruchung.

Gleichung (8.14) der angepasste Anfangswert η_0 dividiert durch die Temperatur in logarithmischer Darstellung über der inversen Temperatur aufgetragen (Abbildung 8.12). Auch im Falle der Biegeverformung ist Gleichung (8.14) durch einen linearen Verlauf erfüllt. Die errechnete Aktivierungsenergie für die Biegeverformung ergibt sich zu 610 ± 20 kJ/mol. Dieser Wert ist kleiner als der Wert unter Druckbeanspruchung.

Es muss an dieser Stelle jedoch vermerkt werden, dass es sich bei der Bestimmung der Aktivierungsenergien um unterschiedlich hergestellte Tabletten handelt und somit ein Einfluss der Herstellungsbedingungen zu erwarten ist. Darüber hinaus wurde ein Versuch bei 1350 °C nicht durchgeführt. Die Bestimmung der Aktivierungsenergie unter Druckbeanspruchung aus demselben Material wie die Biegeproben konnte aus Materialmangel und aus zeitlichen Gründen nicht durchgeführt werden, da es für jede Versuchstemperatur unter Druckbeanspruchung zusätzlich zum Kriechversuch einer Schrumpfungsmessung bedarf.

8.2.8. Vergleich von Druck- und Zugbeanspruchung

Im allgemeinsten Fall gilt für Druck-, Zug- und Biegebeanspruchung:

$$\dot{\varepsilon}_{d,z,b}(t, T, \sigma) = A_{d,z,b}(t, T) \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^{n_{d,z,b}} + \dot{\varepsilon}_s(t, T) + \dot{\varepsilon}_{an}(t, T, \sigma). \quad (8.22)$$

In den vorausgehenden Abschnitten wird für amorphe Si-C-N-Precursorkeramiken die Formulierung der Kriechverformung nach (8.22) für die Druck- und Biegeverformung durch Gleichungen (8.9), (8.12) und (8.18) konkretisiert.

Im Falle der Biegeverformung hat die freie, homogene Schrumpfung keinen Einfluss auf die Dehnung. Bei der Biegeverformung wird die anelastische Verformung nicht untersucht.

Sowohl für den Spannungsexponenten unter Druck- als auch unter Biegebeanspruchung wird der Wert eins ermittelt. Unter dieser Voraussetzung gilt zusätzlich für den Spannungsexponenten unter Zug $n_{d,b} = n_z = 1$. Abbildung 7.28 zeigt einen annähernd parallelen Verlauf der Dehnraten unter Druck- und Biegespannung mit der Zeit für gleiche Messbedingungen. Zusätzlich sind die Dehnraten vor allem für große Zeiten im Bereich der Streuung annähernd gleich. Im Bereich von kleinen Versuchszeiten tritt anelastisches Verhalten auf.

Des Weiteren liegt im Fall der Biegeversuche die neutrale Faser in der Mitte der Probe, was eine Symmetrie zwischen Zug- und Druckanteil nahe legt. Kavitäten und Risse werden auf der polierten Seitenfläche der Biegeproben nicht aufgefunden. All diese Faktoren führen zu dem Schluss $A(t)_{d,b} = A(t)_z$. Die Werte der Aktivierungsenergien von Druck- und Biegekriechverformung liegen in derselben Größenordnung. Die Differenz könnte auf unterschiedliche Probenherstellung zurückgeführt werden. Die Ähnlichkeit der Aktivierungsenergien unter Druck- und Biegeverformung lässt auf eine analoge Aktivierungsenergie unter Zugbe-

anspruchung und daher auf dieselben Verformungsmechanismen wie unter Druck schließen, $A(T)_{d,b} = A(T)_z$.

All diese Ergebnisse führen zu dem Schluss, dass unter den gemessenen Bedingungen keine Veränderung der Kriechverformung unter Zug erkennbar ist.

Abschließend muss angemerkt werden, dass die Symmetrie zwischen Druck- und Zugverformung und das Ausbleiben einer Kavitationszone aufgrund der geringen Bruchfestigkeit der Biegeproben nur für Drücke bis 50 MPa nachgewiesen ist. Es ist möglich, dass für höhere Spannungen eine Abweichung vom Newtonschen Verhalten zu beobachten ist. Diese Abweichung kann unter Zug und Druck bei verschiedenen Spannungen beginnen. Für Druckkriechversuche wird keine Abweichung vom Newtonschen Verhalten bis zu Spannungen von 300 MPa gefunden. Abweichungen von der Symmetrie können auch während des Kriechversuches auftreten, wie am Beispiel der zwei erwähnten Biegekriechversuche, bei denen ein tertiärer Kriechbereich und ein beginnendes Versagen der Probe auftritt. Der Anstieg der Kriechverformung kann dabei durch unterkritische Rissausbreitung, ausgehend von vorhandenen oder durch die aufgebrachte Spannung sich bildenden Fehlern, verursacht werden [89Mun]. Aufgrund der vorhandenen porösen Mikrostruktur konnte eine Rissbildung jedoch nicht experimentell nachgewiesen werden.

8.2.9. Zusammenhang zwischen Viskosität und Diffusivität

Um weiteren Aufschluss über die Verformungsmechanismen von Precursormaterialien zu erlangen, wird in diesem Kapitel der Zusammenhang zwischen Viskosität und Diffusivität geprüft. Unter der Annahme einer zufälligen Bewegungen der Defekte kann die Diffusivität nach Spaepen [81Spa] beschrieben werden als

$$D = \frac{a_D c_D v_D k_D \lambda_D^2}{\Omega} \quad (8.23)$$

a_D ist eine dimensionslose Konstante, c_D die Anzahl an diffundierenden Defekten pro mittlerem Atomvolumen Ω , v_D das Volumen des Defekts, k_D die Sprungfrequenz des Defektes und λ_D die Sprungweite.

Diesem Ausdruck steht nun die Ableitung der Viskosität aus der Bewegung von Flussdefekten gemäß Gleichung (8.5) gegenüber. Es bleibt zu überprüfen, welche Defekte für die Diffusion bzw. viskoses Fließen verantwortlich sind.

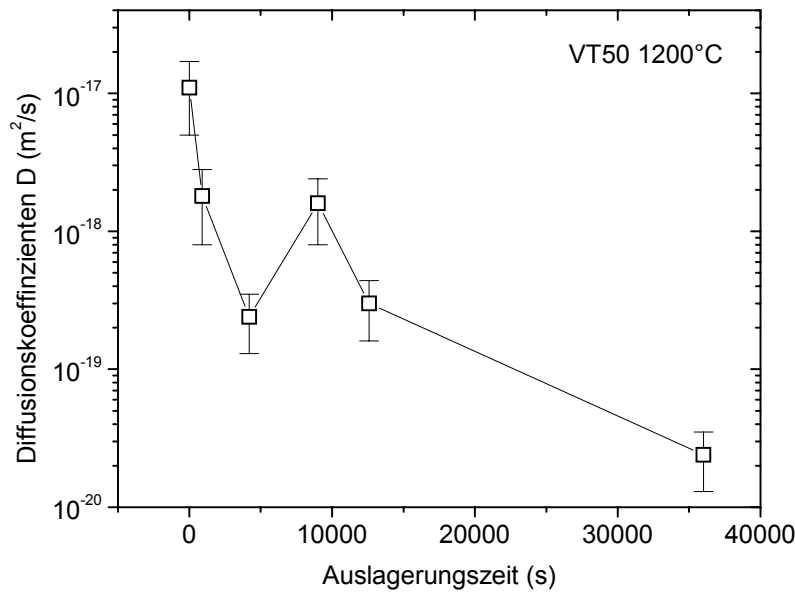


Abbildung 8.13:
Diffusionskoeffizienten von Ge in VT50 in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer bei einer Temperatur von 1200 °C.

Die einfachste Möglichkeit besteht darin, dass ein und derselbe Defekttypus sowohl Diffusion wie viskose Verformung kontrolliert. Diese Annahme verfolgt das in vorangegangenen Kapiteln angewandte Freie-Volumen-Modell [81Spa]. Dies bedeutet, dass in den Gleichungen (8.5) und (8.23) $c_D = c_f$, $k_D = k_f$, $\lambda_D = \lambda$, $\gamma_0 = 1$, $v_0 = v_D \approx \lambda^3$ eingesetzt werden

kann. Unter dieser Bedingung führt eine Verknüpfung von Gleichung (8.5) mit (8.23) zur sogenannten Stokes-Einstein-Beziehung:

$$\eta D = a_D \frac{kT}{\lambda} \quad (8.24)$$

$L = \lambda$ wird dabei in dieser Gleichung als die charakteristische Länge bezeichnet.

Experimentelle Untersuchungen über metallische Gläser zeigen, dass die Stokes-Einstein-Beziehung nicht erfüllt wird [88Lim]. Während eine umgekehrt proportionale Beziehung zwischen Viskosität und Diffusionskoeffizient erwartet wird, zeigen Messungen an Fe-Ni/B-Legierungen, dass der Diffusionskoeffizient rasch einem Sättigungswert zustrebt [85Hor]. Die Viskosität steigt jedoch weiter linear an [80Tau].

Um den bei den metallischen Gläsern auftretenden zeitlichen Zusammenhang zwischen Diffusivität und Viskosität zu interpretieren, wird als Kriechmechanismus das vor allem bei der Hochtemperaturverformung von Polykristallen verwendete Modell des Nabarro-Herring-Kriechens vorgeschlagen [48Nab, 50Her]:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{3\pi \sigma D v_A}{kT b^2} \quad (8.24)$$

Im Gegensatz zu (8.23) ist das Volumen eines Defekts das Atomvolumen v_A und b die Kristallitgröße.

Diese Gesetzmäßigkeit führt zu folgendem Zusammenhang zwischen Viskosität und Diffusivität:

$$\eta D = \frac{1}{3\pi} \frac{kTb^2}{v_A}. \quad (8.25)$$

wobei in diesem Falle die charakteristische Länge gleich $L = v_A / b^2$ ist. Kornwachstum führt zu einer Verlangsamung der Kriechverformung. Das Kornwachstum in polykristallinen Werkstoffen wird in der Regel durch folgendes Gesetz beschrieben:

$$\langle b \rangle^m - \langle b_0 \rangle^m = B t. \quad (8.26)$$

Der Exponent liegt zwischen 2 und 3 [76Cot]. Limoge et al. führten nun den Versuch durch, die sinkenden Kriechraten bei metallischen Gläsern analog zum Kornwachstum bei Polykristallen durch Domänenwachstum zu beschreiben. Dabei wird eine gute Übereinstimmung experimenteller Befunde mit Gleichung (8.24) gefunden.

Für Precursorkeramiken liegen leider nur wenige Diffusionsdaten für unterschiedlich lange ausgelagerte Proben vor. Abbildung 8.13 zeigt den Koeffizienten der Diffusion von

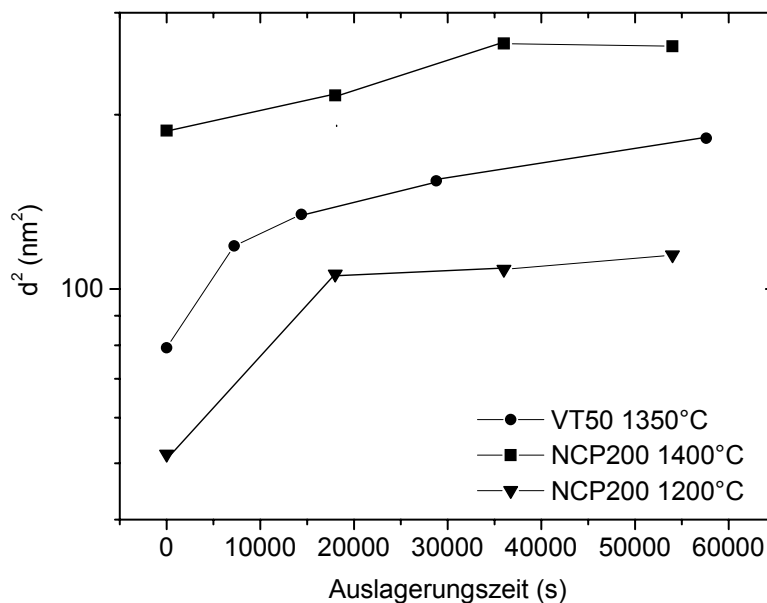


Abbildung 8.14:

Quadrat der Domänengrößen bei VT50 und NCP200 gemessen durch Kleinwinkelröntgenbeugung in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer bei Temperaturen zwischen 1200 °C und 1400 °C.

Germanium in der Si-C-N-Keramik aus VT50 in Abhängigkeit der Auslagerungszeit bei der relativ niedrigen Temperaturen von 1200 °C bis zu einer Auslagerungszeit von 40 000 s [01Mat]. Germanium besitzt die gleiche Wertigkeit wie Silicium und ist chemisch sehr ähnlich, weshalb von einer Leerstellendiffusion ausgegangen werden kann. Während dieser Zeitspanne

sinkt der Diffusionskoeffizient von etwa 10^{-17} auf annähernd 10^{-20} m²/s. Es ist unklar, ob ein Sättigungswert erreicht wird. Der Anstieg des Diffusionskoeffizienten bei etwa 10 000 s ist reproduzierbar und liegt nicht im Bereich der Streuung. Aufgrund der lückenhaften Informationen kann die Gültigkeit der Stokes-Einstein-Beziehung für Precursorkeramiken weder bestätigt noch verifiziert werden.

Um die Plausibilität des Nabarro-Herring-Kriechens für die Hochtemperaturverformung von Precursor-Keramiken zu überprüfen, werden Daten über das Wachstum von Domänen in Si-C-N-Keramiken herangezogen [Sch98]. Diese Daten werden über Kleinwinkel-Röntgenbeugung und Neutronenbeugung gewonnen. Wie schon in Kapitel 5.4.1 erwähnt, ist aus Abbildung 8.14 zu entnehmen, dass die Phasenseparation nach einigen Stunden bei allen Auslagerungstemperaturen weitgehendst abgeschlossen ist. Ein Fit der Wachstumskinetik von Domänen nach Gleichung (8.26) führt zu einem Exponent n zwischen 10 und 20. Dieser Wert übersteigt trotz einer hohen Ungenauigkeit aufgrund der begrenzten Datenmenge deutlich die bei Polykristallen und bei amorphen Gläsern gefundenen Exponenten. Ein Exponent von zwei hätte einen linearen Verlauf der quadrierten Domänengröße mit der Zeit zur Folge (Abbildung 8.14). Da die Domänengröße in Precursorkeramiken rasch auf einen Sättigungswert zustrebt, während die Viskosität weiter ansteigt, erweist sich der Nabarro-Herring-Mechanismus nicht als potentielle Erklärung.

Anhang: Das Trap-Modell

Das Trap-Modell wird in dieser Arbeit angewendet, um dem Stretching-Exponent der KWW-Funktion, die anelastische Verformung bei Lastwechsel in Kriechexperimenten von Precursormaterialien beschreiben kann, eine physikalische Bedeutung zuzuordnen. Dieses Modell beschreibt die Diffusion einer Teilchensorte C in einem d-dimensionalen Raum, die von zufällig verteilten Senken S absorbiert werden kann [82Gra].

Es wird eine Mittelung aus allen möglichen Verteilungen $\rho_C(r,t)$ der Teilchen C gebildet

$$n_C(r,t) = \langle \rho_C(r,t) \rangle_S \quad (\text{A1})$$

wobei diese wiederum von der gemittelten Wahrscheinlichkeitsverteilung der Senken $n_S(r) = \langle \rho_S(r) \rangle_S$ beeinflusst wird.

Grassberger et al. [82Gra] modellieren eine Sphäre mit dem Radius R. Die gemittelte Wahrscheinlichkeitsverteilung der Teilchen C innerhalb dieser Sphäre ist als $n'_C(r,t)$ bezeichnet. Bei einem zusätzlichen Einbringen von Senken in die Sphäre kann die Wahrscheinlich-

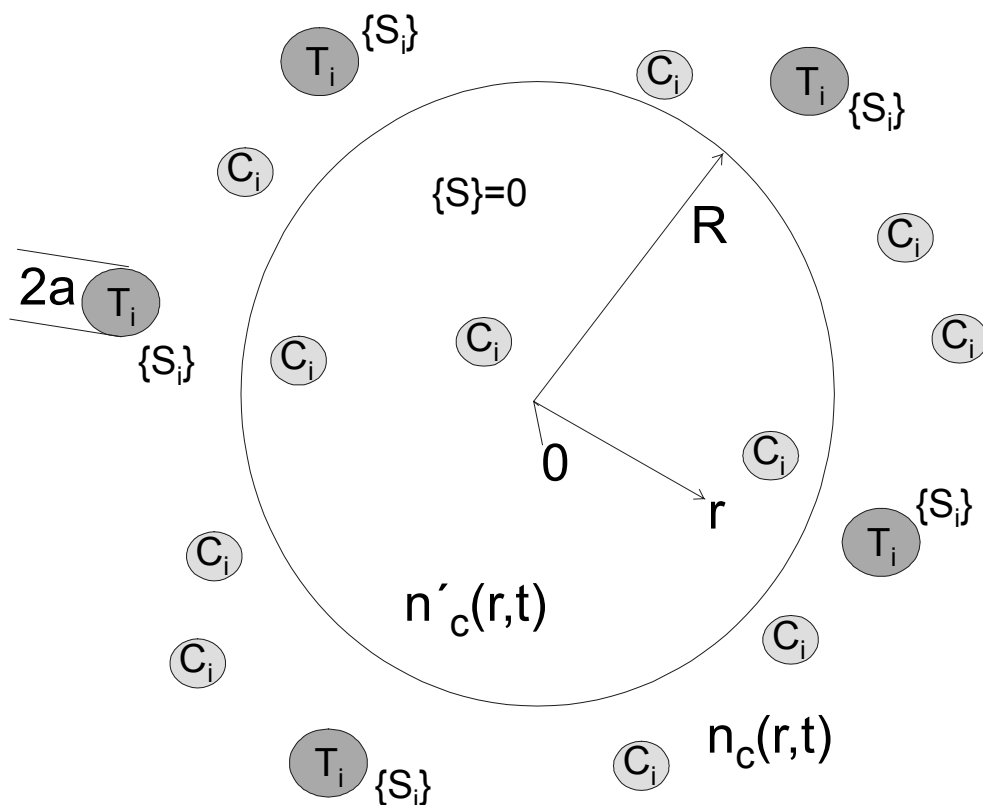


Abbildung A1:
Verteilungen von Teilchen C und Senken T in einer Sphäre des Radius R nach dem Trap-Modell.

keitsverteilung aufgrund der Absorption nur abnehmen. Motivation ist nun eine Modellierung einer perfekt absorbierenden Sphäre, bei welcher es keinem diffundierenden Teilchen möglich ist, die Sphäre zu verlassen.

Nummeriert man die Lagen der Senken mit $\{S_i\}$ und die Verteilungen der Senken mit $P\{S_i\}$, kann aus obigen Überlegungen formuliert werden:

$$n_c(r, t) > n_c'(r, t) = \sum_{\{S_i\}} n_c'(r, t | \{S_i\}) \cdot P\{S_i\}. \quad (\text{A2})$$

Obige Ungleichung trägt der Annahme Rechnung, dass die Verteilung innerhalb der perfekt absorbierenden Sphäre immer kleiner als außerhalb sein muss.

Nun wird als zweite Extrembedingung angenommen, dass für obige Summe aller Verteilungen von Senken $P\{S_i\}$ durch nur eine Verteilung beschrieben wird, und zwar eine mittlere Verteilung bestehend aus keiner Senke $P\{0\}$. Wird eine Lösung dieses Randproblems gefunden, so gilt obige Ungleichung auch für Verteilungen mit mehr Senken. Diese Annahmen simulieren also den Fall, dass Teilchen nicht sofort von Senken absorbiert werden, sondern dass eine ungehinderte Diffusion in senkenfreien Gebieten für eine längere Zeit möglich ist. Eine Skizze der Sphäre unter diesen Annahmen ist in Abbildung A1 gegeben.

Für sie zufällige Verteilung von Senken wird eine Poissonverteilung angenommen:

$$P_k = \frac{\bar{N}^k}{\kappa!} e^{-\bar{N}}. \quad (\text{A3})$$

mit κ als Anzahl der Senken in einem beliebigen Volumen v gefunden werden sollen, wobei $\bar{N} = \langle \rho_s \rangle_s v$ das Durchschnittsvolumen darstellt.

Für eine Wahrscheinlichkeit $P(0)$ des Auffindens von keiner Senke in der Sphäre gilt:

$$P(0) = \exp(-n_s v_d (R + a)), \quad (\text{A4})$$

wobei a der Radius der Senke und v_d das Volumen der d -dimensionalen Sphäre ist,

$$v_d(R) = C_d R^d, C_d = \frac{2\pi^{d/2}}{d\Gamma(d/2)}. \quad (\text{A5})$$

Gleichung (A4) und (A5) in Gleichung (A2) eingesetzt führt zu:

$$n_c(r, t) > n_c'(r, t | \{S\} = 0) \cdot \exp(-C_d n_s (R + a)^d). \quad (\text{A6})$$

Der Wert $n_c'(r, t | \{S\} = 0)$ stellt als Randbedingung die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Partikel C dar, die am Ursprung bei einer Zeit von $t = 0$ starten und maximal bis an den Rand der Sphäre $|r| = R$ diffundieren und spätestens dort absorbiert werden. Folgende Differentialgleichung beschreibt diesen asymptotischen Verlauf:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - D_0 \nabla^2\right) n_c'(r, t | \{S\} = 0) = 0, \quad (\text{A7})$$

wobei die Randbedingung $n_c'(|r| = R, t | \{S\} = 0) = 0$ gefordert ist. Die formelle Lösung sieht folgendermaßen aus:

$$n_c'(r, t | \{S\} = 0) = \sum_{\{S\}} \Phi_n^*(0) \Phi_n(r) e^{-E_n t}. \quad (\text{A8})$$

$\Phi_n(r)$ und E_n sind die n-ten Eigenfunktionen bzw. Eigenwerte des obigen Randproblems:

$$-D_0 \nabla^2 \Phi_n(r) = E_n \Phi_n(r), \Phi(|r| = R) = 0. \quad (\text{A9})$$

Asymptotisch ist die Summe über n von dem kleinsten Eigenwert E_0 bestimmt:

$$E_0 = \gamma_d \frac{D_0}{R^2}, \quad (\text{A10})$$

γ_d ist eine von der Dimension d abhängige Konstante. Gleichung (A10) in Gleichung (A6) eingesetzt ergibt am Ursprung $r = 0$, also für die Wahrscheinlichkeitsdichte, dass sich ein Teilchen in der Nähe der Koordinate aufhält, von der es gestartet ist:

$$n_c(r=0, t) > |\Phi_0(0)|^2 \exp\left(-\gamma \frac{D_0 t}{R^2} - C_d (R+a)^d n_s\right). \quad (\text{A11})$$

Gleichung (A11) ist am besten erfüllt, wenn für die rechte Seite das Maximum gefunden wird. Der optimale Wert für R beträgt dann:

$$R = \left(\frac{2\gamma_d D_0 t}{d C_d n_s}\right)^{1/(d+2)}. \quad (\text{A12})$$

Diesen Radius eingesetzt in Gleichung (A11) führt zu folgender Zeitabhängigkeit der Verteilung von diffundierenden Teilchen:

$$n_c(r=0, t) > \exp\left(-\kappa_d (D_0 t)^{d/(d+2)}\right). \quad (\text{A13})$$

Der Parameter κ_d beinhaltet dabei alle Variablen, die nicht von der Zeit abhängen. Betrachtet man diesen zeitlichen Verlauf von Wahrscheinlichkeitsverteilung von diffundierenden Partikeln als zeitlich relaxierende Quellen im allgemeinsten Sinne und stellt ein Vergleich zu der empirischen KWW-Funktion her, kann man den Stretching-Exponent β wie folgt mithilfe des Trap-Modells interpretieren:

$$\beta = d / (d+2) \quad , \quad (\text{A14})$$

wobei d die Dimensionalität angibt.

Literaturverzeichnis

- [847Koh] R. Kohlrausch, *Ann. Phys. (Leipzig)* **12**, 393 (1847)
- [30Sim] F. Simon, *Erg. Exakt. Naturwiss.* **9**, 222 (1930)
- [33Tam] G. Tammann, *Der Glaszustand*, Leipzig, L. Voss (1933)
- [33Lil] H. R. Lillie, *J. Am. Ceram. Soc.* **16**, 619 (1933)
- [33Zac] W. H. Zachariasen, *Die Struktur der Gläser*, *Glastech. Ber.* **11**, 120 (1933)
- [34Kra] J. Kramer, *Ann. Phys.* **19** [5], 37 (1934)
- [37Hel] D. F. Helm, E. Mark, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 60 (1937)
- [48Die] A. Dietzel, *Glasstruktur und Glaseigenschaften*, *Glastech. Ber.* **22**, 41 (1948)
- [48Nab] F. R. N. Nabarro, *Rep. Conf. On Strength of Solids*, Phys. Soc., London (1948)
- [50Her] C. Herring, *J. Appl. Phys.* **21**, 437 (1950)
- [58Gal] F. Y. Galakhov, B. G. Varshal, in E. A. Porai-Koshits, *The structure of glass*, vol. 1-8, New York, Consultants Bureau (1958-73)
- [58Irv] G. R. Irwin, *Fracture*, *Handbuch der Physik*, Vol. 6. Springer-Verlag, Berlin (1958)
- [59Coh] M. H. Cohen, and D. Turnbull, *J. Chem. Phys.* **31**, 1164 (1959)
- [60Kle] W. Klement, R. H. Willens, and P. Duwez, *Nature* **187**, 869 (1960)
- [65May] R. P. Mayer, and R. A. Stowe, *J. Colloid Science* **20**, 893 (1965)
- [65Rob] G. J. Roberts, and J. P. Roberts, *Proc. 7th Int. Conf. On Glass*, 31 (1965)
- [66Fin] I. Finnie, *J. Am. Ceram. Soc.* **49**, 218 (1966)
- [69Nog] M. Nogami, Y. Moriya, *J. Non-Cryst. Solids* **69**, 359 (1969)
- [70Wil] G. Williams, and D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 80 (1970)
- [76Cot] P. Cotterill, and P. R. Mould, *Recrystallization and Grain Growth in Metals* (Ed. By P. P. Cotterill and P. R. Mould) Surrey Univ. Press (1976)
- [76Kin] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 764 (1976)
- [78Lan] F. F. Lange, In *Fracture Mechanics of Ceramics*, Vol. 4, Eds. R. C. Bradt, D. P. H. Hasselmann, and F. F. Lange, Plenum Press, New York, 799 (1978)
- [78Tal] P. K. Talty, and R. A. Dirks, *J. Mater. Sci.* **13**, 580 (1978)
- [80Lan] F. F. Lange, B. I. Davis, D. R. Clarke, *J. Mater. Sci.* **15** [3], 601 (1980)
- [80Tau] A. I. Taub, and F. Spaepen, *Acta Metall.* **34**, 483 (1980)
- [81Spa] F. Spaepen, *Les Houches Lectures XXV*, North Holland, Amsterdam (1981)

- [81Tit] A. P. Titov, V. V. Golubkov, E. A. Porai-Koshits, *Sov. J. Glass. Phys. Chem.* **7**, 371 (1981)
- [82Gra] P. Grassberger, and I. Procaccia, *J. Chem. Phys.* **77** (12), 6281 (1982)
- [82She] J. E. Shelby, *J. Non-Cryst. Sol.* **49**, 5885 (1982)
- [83Bon] A. Bondi, in *Glass: Science and Technology.*, Ed. by D. R. Uhlmann, and N. J. Kreidl, New York, London, Academic Press, Vol. 1, 339 (1983)
- [83Fab] K. T. Faber, and A. G. Evans, *Acta Metall.* **31** [4], 565 (1983)
- [83Lan] F. F. Lange, in "Progress in Nitrogen Ceramics", ed. By F. L. Riley (Martinus Nijhoff, The Hauge), 165 (1983)
- [84Miy] M. Miyake, *J. Chem. Soc., Far. Trans. 1*, **80** [5], 1925 (1984)
- [84Sey] D. Seyferth, G. H. Wiseman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 132 (1984)
- [84Ric] R. W. Rice, *J. Mater. Sci.*, **19**, 895 (1984)
- [84Tho] M. Thouless, and A. G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** [11], 721 (1984)
- [85Hor] J. Horvath, K. Freitag, and H. Mehrer, *Rapidly Quenched Materials*, Ed. By S. Steeb and H. Warlimont, Vol. 1, North-Holland, Amsterdam) 751 (1985)
- [85Tak] M. Takamizawa, T. Kobayashi, A. Hayashida, and Y. Takeda, US Patent 4 550 151 (1985)
- [86Tak] M. Takamizawa, T. Kobayashi, A. Hayashida, and Y. Takeda, US Patent 4 604 367 (1986)
- [86Beu] A. van den Beukel, E. Huizer, A. L. Mulder and S. van der Zwaag, *Acta Metall.* **34**, 483 (1986)
- [86Chu] T.-J. Chuang, *J. Mater. Sci.*, **21**, 165 (1986)
- [86Din] DIN 1259, *Glas, Begriffe für Glasarten und Glasgruppen* (1986)
- [86Mai] Y. W. Mai, and B. R. Lawn, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **16**, 415-39 (1986)
- [86Shr] D. F. Shriver, and M. A. Drezdson, *The Manipulation of Air-Sensitive, Compounds*, 2nd ed., Wiley, New York (1986).
- [87Dub] Dubbel, *Taschenbuch für Maschinenbau*, Hrsg. W. Beitz und K.-H. Küttner, Springer-Verlag, Berlin (1987)
- [87Heu] A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** [10], 689 (1987)
- [87Kak] J. Kakalios, R. A. Street, and W. B. Jackson, *Phys. Rev. Lett.* **59** [9], 1037 (1987)
- [87Mur] Y. Murakami, *Stress Intensity Factors Handbook*, Pergamon Press (1987)
- [87Swa] P. L. Swanson, C. J. Fairbanks, B. R. Lawn, Y.-W. Mai, and B. J. Hockey, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** [4], 279 (1987)
- [88Chu] T.-J. Chuang, and S. M. Wiederhorn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** [7] 595 (1988)

- [88Lim] Y. Limoge, and G. Brebec, *Acta metall.*, **36** [3], 665 (1988)
- [89Ger] T. Gerdau, H. J. Kleiner, M. Peukert, M. Brück, and F. Aldinger, *Ger. Offen DE 37 33 727 A1* (1989)
- [89Kre] W. Kreher, and W. Pompe, *Internal Stresses in Heterogenous Solids*, Akademie-Verlag, Berlin (1989)
- [89Mun] D. Munz, T. Fett, Springer Verlag, Berlin, 191 (1989)
- [90Che] C.-F. Chen, and T.-J. Chuang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [8] 2366 (1990)
- [90Peu] M. Peuckert, T. Vaahs, M. Brück, *Adv. Mater.*, **2**, 398 (1990)
- [90Sch] H. Scholze, Springer Verlag, New York, Kap. 3 (1990)
- [90Schb] (a) J. M. Schwark, U.S. Pat. No. 4 929 704, May 29, 1990; (b) J. M Schwark, U.S. Pat. No. 5 001 090, Mar. 19, 1991; (c) J. M. Schwark, U.S. Pat. No. 5 021 533, June 4, 1991. (d) J. M. Schwark, U.S. Pat. No. 5 032 649, July 16, 1991; (e) J. M. Schwark, U.S. Pat. No. 5 155 181, Oct. 13, 1992.
- [91Lim] Y. Limoge, *Scrip. Metall. Et. Mat.*, **26**, 809 (1991)
- [91Int] L. V. Interrante, W. J. Hurley Jr, W. R. Schmidt, D. Kwon, R. H. Doremus, P. S. Marchetti, and G. E. Maciel, *Ceram. Trans. (Adv. Compos. Mater.)*; **19** [3] (1991)
- [91Sch] G. A. Schneider, and G. Petzow, *J. Am. Ceram. Soc.* **74** [1], 98 (1991)
- [92Dui] P. A. Duine, J. Seitsma, A. Van den Beukel, *Acta Metall. Mater.*, **40** [4] 743 (1992)
- [92Fun] O. Funayama, M. Arai, H. Aoki, Y. Tashiro, T. Katahata, K. Sato, T. Isoda, T. Suzuki, and L. Kohshi, *US Patent 5 128 286* (1992)
- [92Jan] M. Jansen, and H. P. Baldus, *Ger. Offen. DE 410 71 08 A1* (1992)
- [92Bal] H. P. Baldus, O. Wagner, and M. Jansen, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*; **271**: 821 (1992)
- [92Che] R. A. Cheville, and N. J. Halas, *Phys. Rev. B* **45** [8], 4548 (1992)
- [92Rie] R. Riedel, G. Passing, H. Schönfelder, and R. J. Brook, *Nature* **335**, 714 (1992)
- [92Röd] J. Rödel, *J. Eur. Ceram. Soc.* **10**, 143 (1992)
- [92Tei] H. Teichler, *Phys. Stat. Sol. (b)* **172**, 325 (1992)
- [93Böh] R. Böhmer, K. L. Ngai, C. A. Angell, and D. J. Plazek, *J. Chem. Phys.* **99** (5), 4201 (1993)
- [93Hoc] B. J. Hockey, and S. M. Wiederhorn, *J. Am. Ceram. Soc.* **75** [7], 1822 (1993)
- [93Su] K. Su, E. F. Remsen, G. A. Zank, L. and G. Sneddon, *Chem. Mater.* **5**, 547 (1993)
- [94Ger] R.M. German, *Powder Metallurgy Science*, 2nd Edition, 168 (1994)
- [94Lam] D. C. C. Lam, F. F. Lange, and A. G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 2113 (1994)
- [94Phi] J. C. Phillips, *J. of Non-Cryst. Sol* **172-174**, 98 (1994)

- [95Phi] J. C. Phillips, *J. of Non-Cryst. Sol.* **182**, 155 (1995)
- [95Bod] C. T. Bodur, *J. Mat. Science* **30**, 1511 (1995)
- [95Hof] M. J. Hoffmann, *MRS-Bulletin*, February 28 (1995)
- [95Gon] M. F. Gonon, G. Fantozzi, M. Murat, and J. P. Disson, *J. Eur. Ceram. Soc.* **15**, 591 (1995)
- [95Lue] W. E. Luecke, S. M. Wiederhorn, B. J. Hockey, R. F. Krause Jr., G. G. Long, *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, 2085 (1995)
- [96Jal] A. Jalowiecki, J. Bill, F. Aldinger, J. Mayer, *Composites Part A* **27A** 717 (1996)
- [96Rie] R. Riedel, A. Kienzle, W. Dressler, L. Ruwisch, J. Bill, and F. Aldinger, *Nature* **382**, 796 (1996).
- [96Phi] J. C. Phillips, *Chem. Phys.* **212**, 41 (1996)
- [96Sei] J. Seitz, and J. Bill, *J. Mater. Sci. Letters* **15**, 391 (1996)
- [96Uhl] H. Uhlig, M. Frieß, J. Dürr, R. Bellissent, P. Lamparter, F. Aldinger, and S. Steeb, *Z. Naturforsch.* **51a**, 1179 (1996)
- [97Bal] H. P. Baldus, and M. Jansen, *Angew. Chem.* 1997; **109**, 338, *Int. Ed. Engl.*; **36**, 328 (1997)
- [97Sei] J. Seidel, and J. Rödel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [2] 433 (1997)
- [97Str] G. Strobel, *The Physics of Polymers*, 2nd Edition, Springer, 192 (1997)
- [98Hei] D. Heimann, J. Seitz, C. Rau, J. Bill, und F. Aldinger, *VDI Jahrbuch* 1988, Düsseldorf, 43, (1998)
- [98Rie] R. Riedel, C. Konetschny, H.-J. Kleebe, and R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 1349 (1998)
- [98Wei] M. Weinmann, J. Schuhmacher, H. Kummer, S. Prinz, J. Peng, H. J. Seifert, M. Christ, K. Müller, J. Bill, and F. Aldinger, *Pure & Appl. Chem.*, **70**, 439 (1998)
- [98Kho] V. A. Khonik, A. T. Kosilov, and V. V. Sviridov, *Acta Mater.*, **46** [10], 3399 (1998)
- [98Bel] V. I. Belyavsky, K. Csach, V. A. Khonik, and V. A. Mikhailov, V. Ocelik, *J. Non-Cryst. Sol.*, **241**, 105 (1998)
- [98Dür] J. Dürr, P. Lamparter, J. Bill, S. Steeb, and F. Aldinger, *J. Non-Cryst. Solids*, **232-234**, 155 (1998)
- [98Kle] H. J. Kleebe, D. Suttor, H. Mueller, G. Ziegler, *J. Am. Cer. Soc.*, **81** [11], 2971 (1998)
- [98Nis] T. Nishimura, R. Haug, J. Bill, G. Thurn, and F. Aldinger, *J. Mater. Sci.*, **33**, 5237 (1998)

- [98Sch] S. Schempp, J. Dürr, P. Lamparter, J. Bill, and F. Aldinger, *Z. Naturforsch.*, **53a**, 127 (1998)
- [98Sei] H. J. Seifert, H. L. Lukas, and F. Aldinger, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **102** (9), 1309 (1998)
- [98Zim] A. Zimmermann, M. Hoffmann, B. D. Flinn, R. K. Bordia, T.-J. Chuang, E. R. Fuller Jr., and J. Rödel, *J. Am. Ceram. Soc.* **81** [9], 2449 (1998)
- [99Bal] P. Baldus, M. Jansen, and D. Sporn, *Science* **285** 699 (1999)
- [99Chr] M. Christ, S. Katz, M. Weinmann, J. Bill and F. Aldinger, *Keramische Zeitschrift* **11**, 965 (1999).
- [99Cla] B. Clauß, and D. Schawaller, *Deutsche Patentanmeldung* 199 54 079.9 (1999)
- [99Hau] R. Haug, M. Weinmann, J. Bill and F. Aldinger, *J. Europ. Ceram. Soc.* **19**, 1-6 (1999)
- [99Kam] T. W. Kamphowe, *Dissertation*, Stuttgart (1999)
- [99Kle] H. J. Kleebe, and G. Pezzotti, *J. Ceram. Soc. Of Japan* **107** [9], 801 (1999)
- [99Thu] G. Thurn, J. Canel, J. Bill, and F. Aldinger, *J. Europ. Ceram. Soc.* **19**, 2317 (1999)
- [99Bau] B. Baufeld, H. Gu, J. Bill, F. Wakai, and F. Aldinger, *J. Europ. Ceram. Soc.* **19** [16], 2797 (1999)
- [99Sor] G. D. Sorarù, In *Precursor-Derived Ceramics*, Eds. J. Bill, F. Wakai, and F. Aldinger, Wiley-VCH, Weinheim (1999)
- [00Chr] M. Christ, G. Thurn, M. Weinmann, J. Bill and F. Aldinger, *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 3025 (2000)
- [00Fli] B. D. Flinn, R. K. Bordia, A. Zimmermann, and J. Rödel, *J. Europ. Ceram. Soc.* **20**, 2561 (2000)
- [00Mat] S. Matics, and W. Frank, *J. Non-Cryst. Solids* **266-269**, 830 (2000)
- [00Mül] A. Müller, P. Gerstel, M. Weinmann, J. Bill and F. Aldinger, *J. Eur. Ceram. Soc.* **20**, 2655 (2000)
- [00Rei] K. Reichle, M. Christ, J. Canel, F. Aldinger, and H.-E. Schaefer, *DPG Verhandl. (VI)* **35**, 411 (2000)
- [00Sch] H. Schmidt, G. Borchardt, S. Weber, S. Scherrer, H. Baumann, A. Müller, and J. Bill, *J. Appl. Phys.* **88**, 1827 (2000)
- [00Schb] J. Schuhmacher, *PhD Thesis*, Stuttgart, (2000).
- [00Schc] W. Schubert, *TU Berlin, Persönliche Mitteilung* (2000)
- [00Wan] J. Wan, M. J. Gasch, and A. K. Mukherjee, *J. Mater. Res.* **15**, No. 8, 1657 (2000)
- [00Raj] R. Raj, *persönliche Mitteilung*

- [00Wei] M. Weinmann, T. W. Kamphowe, J. Schuhmacher, K. Müller and F. Aldinger, Chem. Mater. **8** 2112 (2000)
- [00Weib] M. Weinmann, H. J. Seifert and F. Aldinger, In Contemporary Boron Chemistry, Eds. M. G. Davidson, A. K. Hughes, T. B. Marder, and K. Wade, The Royal Society of Chemistry, Cambridge UK, **88**, (2000)
- [01Chr] M. Christ, A. Zimmermann, and F. Aldinger, J. Mater. Res. **16**, 1994 (2001)
- [01Chrb] M. Christ., Dissertation, Stuttgart (2001)
- [01Foe] A. Foerderreuther, Dissertation, Stuttgart (2001)
- [01Cai] Y. Cai, A. Zimmermann, S. Prinz, A. Zern, F. Phillip, and F. Aldinger, Scripta mater., eingereicht
- [01bCai] Y. Cai, A. Zimmermann, A. Bauer, and F. Aldinger, Mater. Sci. & Eng. A, eingereicht
- [01Mat] S. Matics, Dissertation, Stuttgart (2001)
- [01Mül] A. Müller, P. Gerstel, M. Weinmann, J. Bill, and F. Aldinger, J. Europ. Ceram. Soc., **21**, 2171 (2001)
- [01Sei] H. J. Seifert, J. Peng, J. Golczewski, and F. Aldinger, Appl. Organomet. Chem, in Druck
- [01Zer] A. Zern, J. Mayer, J. Narayanan, M. Weinmann, J. Bill, and M. Rühle, J. Europ. Ceram. Soc., eingereicht

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Arndt Holger Bauer
Geburtsdatum: 18. Juni 1970
Geburtsort: Stuttgart
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulischer Werdegang:

9/77-8/81: Grundschule Aalen
8/81-5/90: Schubartgymnasium Aalen
Abschluß: Abitur

Zivildienst:

7/90-9/91: Zivildienst beim Malteser Hilfsdienst Aalen

Hochschulausbildung:

10/91-1/98: Studium der Physik an der Universität Ulm
Diplomarbeit am Institut für dynamische Materialprüfung. Thema: „Messung des komplexen E-Moduls aus Biegeschwingungen von Stäben insbesondere bei hohen Temperaturen“
Studienabschluß: Diplom

Promotion:

Seit 7/98: Promotion am Max-Planck-Institut für Metallforschung
Stuttgart