



Lehrstuhl für Struktur- und Funktionskeramik

Masterarbeit

Charakterisierung von elektrisch leitenden
Keramiken für Zündkerzenelektroden

Verena Melcher, BSc

Mai 2023



MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN
www.unileoben.ac.at

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 08.05.2023



Unterschrift Verfasser/in
Verena Melcher

Danksagung

Zunächst möchte ich dem Large Engines Competence Center (LEC) GmbH in Graz sowie der Firma Innio in Jenbach danken, die mir diese Diplomarbeit ermöglicht haben. Ich durfte die Arbeit als Teil eines großen Projekts verfassen und wurde mit fachlichen Beiträgen sowie weiterführenden Versuchsreihen der beiden Firmen unterstützt.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Struktur- und Funktionskeramik (ISFK) der Montanuniversität Leoben bedanken, die mir als Team jederzeit behilflich waren und immer für ein gutes Arbeitsklima gesorgt haben. Besonders hervorheben möchte ich Dr. Walter Harrer und meinen Betreuer Dr. Manuel Gruber, die seitens des ISFK im Projekt mit LEC mitgewirkt haben und mir bei den Versuchen sowie bei allen aufgetretenen Fragen immer mit Rat und Tat zur Seite standen.

Ein großes Dankeschön möchte ich an dieser Stelle meinen Eltern aussprechen, die mir diesen Studienweg überhaupt erst ermöglicht haben und mir während der gesamten Studienzzeit immer die bestmögliche Unterstützung geboten haben. Auch möchte ich mich bei meinem Partner und seiner Familie für die wichtige Stütze insbesondere im Endspurt bedanken.

Kurzfassung

Zündkerzenelektroden sind – aufgrund der laufend geforderten Effizienzsteigerung von Motoren – einer immer weiter zunehmenden erodierenden Belastung ausgesetzt. Dies resultiert unter anderem aus den steigenden Betriebstemperaturen. Neben der Bauteilbeanspruchung spielen auch Überlegungen bezüglich Wirtschaftlichkeit und Nachhaltigkeit eine wichtige Rolle. Um diesen Materialanforderungen gerecht zu werden, sollen die aktuell eingesetzten Edelmetalle durch kostengünstigere, leichter verfügbare keramische Werkstoffe ersetzt werden. Dabei möchte man die exzellenten Hochtemperatureigenschaften der Keramiken auszunutzen. Neben einer hohen Schmelztemperatur und der guten Erosionsbeständigkeit, welche die Keramiken üblicherweise aufweisen, sind für einen erfolgreichen Einsatz als Elektroden in Zündkerzen hohe Festigkeiten und eine gute Thermoschockbeständigkeit ebenfalls von Bedeutung.

Die vorliegende Arbeit liefert einen Überblick über die an die Elektrodenmaterialien gestellten Anforderungen, gleicht diese mit dem Eigenschaftsprofil von Keramiken im Allgemeinen ab und führt schließlich zu den wichtigsten Parametern, welche die Grundlage für die Auswahl der untersuchten Keramiken bilden. Auf Basis bestehender Literatur wurden Molybdändisilizid, Siliziumkarbid und Siliziumnitrid für eine umfangreiche Charakterisierung hinsichtlich Eignung als Elektrodenmaterial für Zündkerzen gewählt. Als Hauptkriterien für den Materialvergleich wurden die Erosionsbeständigkeit und die Thermoschockbeständigkeit herangezogen. Um diese und die damit verbundenen mechanischen und thermischen Belastungen abschätzen zu können, wurden Versuche zur Ermittlung von Dichte, Biegefestigkeit, Elastizitätsmodul, Rissbruchzähigkeit, Härte, thermischer Ausdehnung und Oxidationsbeständigkeit der Keramiken durchgeführt. Mit den ermittelten Daten, sowie weiteren aus der Literatur entnommenen Werkstoffdaten, wurden vier Thermoschockparameter berechnet. In einem abschließenden Fazit werden alle Materialdaten einander gegenübergestellt und die Werkstoffwahl für weitere mögliche Versuchsreihen wird getroffen. Diese fiel auf Molybdändisilizid und Siliziumkarbid.

Abstract

Due to the constantly required increase in the efficiency of engines, spark plug electrodes suffer from steadily increasing erosive stress. This results from the growing, demanding operating conditions such as a higher operation temperature. In addition to the stress on the engine components, considerations regarding cost-effectiveness and sustainability are important as well. To fulfil these material requirements, the currently used precious metals should be replaced by cheaper, easier available ceramic materials. With the use of ceramics their excellent high-temperature properties can be exploited. In addition to a high melting temperature and good resistance to erosion, which most ceramics have, also high strength and good thermal shock resistance are important for successful use of ceramics as electrodes in spark plugs.

The present work provides an overview of the requirements of the electrode materials. Those are compared with the property profile of ceramics in general and finally leads to the most important parameters, which form the basis for the selection of the ceramics. Based on the existing literature, molybdenum disilicide, silicon carbide and silicon nitride were selected for a comprehensive characterization regarding their suitability as electrode materials for spark plugs. Erosion resistance and thermal shock resistance were used as the main comparison criteria for the selected ceramics. To estimate these behaviours and the associated mechanical and thermal loads, different tests were carried out. Density, flexural strength, Young's modulus, fracture toughness, hardness, thermal expansion, and oxidation resistance of the ceramics were determined. Four thermal shock parameters were calculated using the determined data and further material data taken from the literature. In the conclusion, all material data is compared with each other for a material's selection for further possible test series. Molybdenum disilicide and silicon carbide have been selected for those next steps.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	1
Symbole	2
1) Einleitung und Problemstellung	4
2) Zündkerzen	6
2.1) Versagensmechanismen bei Zündkerzenelektroden	8
2.2) Alternative Elektrodenmaterialien	9
3) Eigenschaftsprofil von keramischen Werkstoffen	11
3.1) Herstellung	11
3.2) Elektrische Eigenschaften	12
3.3) Mechanische Eigenschaften	14
3.3.1) <i>Dichte und Porosität</i>	14
3.3.2) <i>Elastische Konstanten</i>	15
3.3.3) <i>Festigkeit</i>	15
3.3.4) <i>Härte und Verschleißwiderstand</i>	17
3.4) Thermophysikalische Eigenschaften	17
3.4.1) <i>Thermische Leitfähigkeit</i>	18
3.4.2) <i>Thermischer Ausdehnungskoeffizient</i>	18
3.4.3) <i>Thermoschockbeständigkeit</i>	18
3.5) Chemische Eigenschaften	19
4) Gruppen und einzelne Vertreter von Keramiken	20
4.1) Molybdändisilizid	21
4.2) Siliziumkarbid	21
4.3) Siliziumnitrid	22
5) Versuche & Ergebnisse	23
5.1) Probenmaterial	23
5.2) Ermittlung struktureller Eigenschaften	25
5.2.1) <i>Dichte nach Archimedes</i>	25
5.2.2) <i>Gefügeanteil der Zweitphase</i>	27
5.3) Mechanische Prüfung	28
5.3.1) <i>Biegefestigkeit</i>	29
5.3.2) <i>Rissbruchzähigkeit</i>	41

5.3.3) <i>E-Modul</i>	43
5.3.4) <i>Härte nach Vickers</i>	45
5.4) <i>Thermische Analyse</i>	46
5.4.1) <i>Thermische Ausdehnung</i>	46
5.4.2) <i>Oxidationsbeständigkeit</i>	49
5.4.3) <i>Thermoschockparameter</i>	53
6) Fazit	56
7) Ausblick in zukünftige Forschungsmöglichkeiten	59
Literaturverzeichnis	62
Abbildungsverzeichnis	66
Tabellenverzeichnis	68
Anhang	70
Geräteliste	90

Abkürzungen

<i>ASTM</i>	American Society for Testing and Materials
<i>ATR</i>	Arc test rig (Lichtbogenprüfstand)
<i>B3B</i>	Vier-Kugel-Versuch
<i>ber.</i>	berechnet
<i>C</i>	Kohlenstoff
<i>CNB</i>	Chevron notched beam
<i>CO</i>	Kohlenstoffmonoxid
<i>DB</i>	Datenblatt
<i>H</i>	absolute Härte
<i>HB</i>	Brinellhärte
<i>HK</i>	Härte nach Knoop
<i>HR</i>	Härte nach Rockwell
<i>HV</i>	Vickershärte
<i>IS</i>	Indentation strength
<i>LEC</i>	Large Engines Competence Center GmbH
<i>LiMi</i>	Lichtmikroskop
<i>Lit.</i>	Literaturvergleich
<i>MoSi₂</i>	Molybdändisilizid
<i>O₂</i>	Sauerstoff
<i>REM</i>	Rasterelektronenmikroskop
<i>RoR</i>	Ring-auf-Ring-Prüfung
<i>RT</i>	Raumtemperatur
<i>SCF</i>	Surface crack in flexure
<i>SENB</i>	Single-edge notched beam
<i>SEPB</i>	Single-edge precracked beam
<i>SEVNB</i>	Single-edge V notched beam
<i>Si₃N₄</i>	Siliziumnitrid
<i>SiC</i>	Siliziumkarbid
<i>SiO</i>	Siliziummonoxid
<i>SiO₂</i>	Siliziumdioxid
<i>TiB₂</i>	Titandiborid
<i>TiN</i>	Titannitrid
<i>VAMAS</i>	Versailles project on Advanced Materials and Standards

Symbole

α	thermischer Ausdehnungskoeffizient
λ	thermische Leitfähigkeit
ν	Poissonzahl
ρ	Dichte
ρ_W	Dichte des Wassers (Dichte nach Archimedes)
ρ_{el}	elektrischer Widerstand
σ_0	Normierungsspannung
σ_b	Biegefestigkeit
σ_{el}	elektrische Leitfähigkeit
σ_f	Bruchspannung
σ_r	Referenzspannung
$\sigma(\vec{r})$	Zugspannung (vom Ort in der Probe abhängig)
τ	Zeit bis zum Start der Oxidschichtbildung
a	Risstiefe
A	Probenoberfläche
b	Probenbreite
C_p	Wärmekapazität
d	Dicke der Oxidschicht
D	Probendurchmesser
D_L	Durchmesser des Lastrings
D_S	Durchmesser des Auflagerrings
E	Elastizitätsmodul
E_g	Energielücke
f	Proportionalitätsfaktor (B3B)
F	Prüfkraft (Härteprüfung)
F_0	Vorkraft
F_f	Bruchkraft
F_{max}	Maximalkraft während der Versuchsreihe
G	Schubmodul
h	Probenhöhe
K_I	Spannungsintensitätsfaktor
$K_{I,f}$	Spannungsintensitätsfaktor bei Versagen
K_{Ic}	kritischer Spannungsintensitätsfaktor
Δl	Längenänderung
L	Mittelwert der Achsenabstände (4PB)
l	Auflagerabstand (3PB)
l_0	Ausgangslänge
Δm	Massendifferenz
m	Weibullmodul
m_L	Masse an der Luft (Dichte nach Archimedes)

m_W	Masse im Wasser (Dichte nach Archimedes)
R_s	Erster Thermoschockparameter
R_s'	Zweiter Thermoschockparameter
R_s''	Dritter Thermoschockparameter
R_s'''	Fünfter Thermoschockparameter
t	Probendicke
t_{ox}	Auslagerungszeit (Oxidationsversuche)
ΔT	Temperaturänderung
T_{max}	Maximaltemperatur
T_{min}	Minimaltemperatur
U	Durchbruchspannung
$v_{Prüf}$	Prüfgeschwindigkeit
V	Volumen
V_0	Normierungsvolumen (Weibullauswertung)
V_{eff}	effektives Volumen
V_{ox}	qualitativer Vergleichswert Oxidation
Y	Geometriefaktor

1) Einleitung und Problemstellung

Weltweit haben sich Motoren für den Antrieb von Fahrzeugen und Arbeitsmaschinen etabliert. Gasmotoren, eine Untergruppe der Verbrennungsmotoren, sind nach wie vor in einigen Bereichen der Großmotorennutzung aufgrund ihrer effizienten Strom- und Wärmeerzeugung unverzichtbar. Um den stetig größer werdenden Anforderungen hinsichtlich Effizienzsteigerung und der zunehmenden Bauteilbeanspruchung durch damit einhergehende höhere Temperaturen und Verbrennungsdrücke gerecht werden zu können, müssen die Motoren und deren Bauteile laufend verbessert werden. Bei den Gasmotoren, welche mit Hilfe von Zündkerzen das Gasgemisch entzünden, liegt ein Augenmerk hinsichtlich der Bauteiloptimierung auf den metallischen Zündkerzenelektroden. Die dafür eingesetzten, teils teuren Edelmetalle sollen durch kostengünstigere und nachhaltigere keramische Werkstoffe ersetzt werden. Mit ihren hervorragenden Hochtemperatur- und Verschleißseigenschaften stellen einige Keramiken eine realisierbare Option für den Einsatz als Material für Zündkerzenelektroden unter den strapazierenden Bedingungen im Motor dar. [1-4]

Die Arbeit befasst sich einleitend mit den theoretischen Grundlagen des Aufbaus von Zündkerzen und den dort ablaufenden Mechanismen. Auf Basis des sich daraus ergebenden Anforderungsprofils werden die wesentlichsten Eigenschaften von keramischen Werkstoffen vorgestellt. Im Zuge dessen wird zunächst ein Überblick über die elektrischen Eigenschaften von Keramiken, mit den möglichen Optionen zur Gewährleistung einer ausreichend hohen elektrischen Leitfähigkeit, gegeben. In weiterer Folge werden jene Werkstoffeigenschaften, welche im späteren Versuchsteil ermittelt wurden und im Einsatz als Elektrodenmaterial relevant sind, allgemein erläutert. Nach literaturbasierter Werkstoffauswahl für den Versuchsteil, welche auf die drei Keramiken Molybdändisilizid, Siliziumkarbid und Siliziumnitrid fiel, werden einige der Eigenschaften dieser drei Keramiken in einem Abriss vorgestellt. Im Zuge des anschließenden Praxisteils wurden mechanische Eigenschaften wie die Biegefestigkeit, der Elastizitätsmodul und die Rissbruchzähigkeit mit Hilfe verschiedener Werkstoffprüfverfahren bestimmt. Die untersuchten Parameter beeinflussen – gemeinsam mit dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten – das Werkstoffverhalten bei auftretenden Temperaturunterschieden sowie das Ausmaß der dabei entstehenden Thermospannungen. Weiters wurden die Dichte, die Härte und die Oxidationsbeständigkeit für eine Bewertung des Erosionsverhaltens und der damit verbundenen Materialveränderung im Betrieb als Zündkerzenelektrode mit Hilfe entsprechender Versuchsanordnungen untersucht. Schlussendlich wurde anhand der ermittelten Werkstoffeigenschaften das Thermochockverhalten über die Berechnung der Thermochockparameter abgeschätzt, um neben dem Oxidationsverhalten noch eine weitere Entscheidungsgrundlage für die Wahl des Elektrodenmaterials zur Verfügung zu stellen. [2, 5]

Im Ausblick werden die Resultate von weiterführenden Versuchen, welche in Prüfständen des Large Engines Competence Centers in Graz erfolgten, erläutert. Im Zuge dessen werden sowohl die mit den gewählten Materialien erzielten Erfolge als auch die aufgetretenen Schwierigkeiten – inklusive möglicher Adaptierungen in der zukünftigen Forschung – präsentiert.

2) Zündkerzen

Um die in der Natur zur Verfügung stehenden Kräfte für den Menschen nutzbar zu machen, werden sogenannte Kraftmaschinen eingesetzt, welche die vorhandene Primärenergie in mechanische Arbeit umwandeln. Ein Beispiel für eine solche Kraftmaschine ist der Verbrennungsmotor. [6]

Als Brennstoffe für diesel- und ottomotorische Verbrennung kommen verschiedene Kohlenwasserstoffgemische zum Einsatz. Je nach Motor werden unterschiedliche, meist flüssige Gemische verwendet. Es gibt jedoch auch mit Gas betriebene Motoren, welche eine Untergruppe der Verbrennungsmotoren darstellen. Neben Erdgas kommt noch eine Reihe weiterer Gase zur Anwendung, von denen die meisten einen signifikanten Grundgehalt an Methan (CH_4) aufweisen. Allerdings nimmt die Anzahl an Herstellern, welche wasserstofftaugliche Gasmotoren anbieten, laufend zu. So bietet *INNIO Jenbacher* inzwischen Gasmotoren an, die für einen Betrieb mit bis zu 100 % Wasserstoff ausgelegt sind. Aufgrund der ausgezeichneten Umweltverträglichkeit sowie der effizienten Strom- und Wärmeerzeugung spielen Gasmotoren daher eine immer wichtigere Rolle im Bereich der Großmotoren. [1, 7, 8]

Vergleicht man den Gasmotor mit einem klassischen Dieselmotor, lassen sich einige Unterschiede feststellen. Ein wesentlicher liegt hierbei in der Zündung. Bei den selbstzündenden Dieselmotoren wird das Gemisch stark komprimiert und entzündet sich dadurch selbst. Der Gasmotor ist, wie auch der Ottomotor, ein Fremdzünder und daher auf den Funken einer Zündkerze angewiesen. Der Querschnitt einer kommerziell erhältlichen Standardzündkerze ist in Abb. 1 dargestellt. Ganz links sind Masse- und Mittelelektrode abgebildet, also jene Bauteile, zwischen denen der Funke gezündet wird und die im Fokus dieser Arbeit stehen. [1, 9, 10]

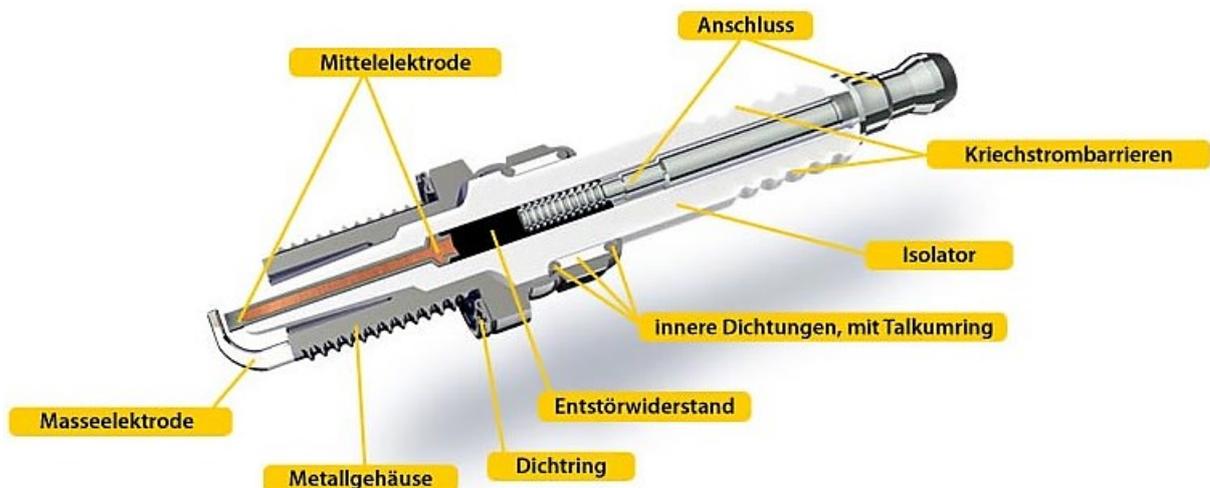


Abb. 1: Querschnitt einer Zündkerze [10]

Die Fremdzündung erfolgt über einen Funkenüberschlag im Spalt zwischen den beiden Zündkerzenelektroden, welcher durch die Ionisierung des Gemisches zwischen den Elektroden – als Folge einer angelegten Hochspannung – realisiert wird. Der dadurch entstehende, leitende Plasmakanal kann kurzzeitig Temperaturen von bis zu 5700 °C erreichen. Der im Verbrennungsraum entstehende Mitteldruck kann über 100 bar betragen. In Abb. 2 ist eine Zündung und der dabei entstandene Plasmakanal vergrößert dargestellt. Hier lässt sich auch der angesprochene Elektrodenspalt sowie die Masse- und Mittelelektrode der Zündkerze gut erkennen. [1, 4, 9, 11]

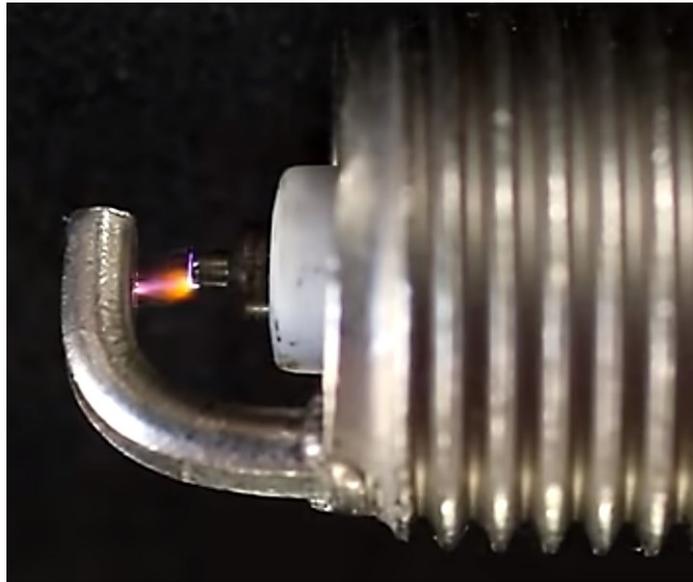


Abb. 2: Zündkerzenelektroden mit Zündfunken [11]

Die hohe Elektrodentemperatur, der hohe Zündspannungsbedarf sowie die immer größer werdenden Mitteldrücke begrenzen die Lebensdauer der Zündkerzen und bringen die Elektrodenwerkstoffe an ihre Beanspruchungsgrenze. Die Gewährleistung einer ausreichenden Lebensdauer der Zündkerzen stellt daher eine wesentliche Herausforderung dar. Doch nicht nur die Verlängerung der Lebensdauer, sondern auch eine Substitution der seltenen und teuren Metallelektroden, wie beispielsweise Platin-Rhodium-Elektroden, durch günstige und nachhaltige Materialien, ist von Interesse. Als eine weitere Herausforderung kommt der Fügeprozess von der keramischen Elektrode an die metallischen Teile der Zündkerze hinzu. Diesbezüglich sei auf die Arbeit von *Gruber et al.* [12] verwiesen, in der die Performance verschiedener Fügeprozesse diskutiert wird. [1, 2, 4, 9]

Um der Herausforderung der immer weiter zunehmenden Belastungen gerecht zu werden und eine Kostenreduktion zu erreichen, können Keramiken eine mögliche Abhilfe schaffen. Im Zuge dieser Arbeit wurden elektrisch leitfähige Keramiken umfangreich charakterisiert, um deren mögliche Anwendung als Zündkerzenelektroden zu eruieren. Dabei sollen vor allem die hervorragenden Hochtemperatur- und Erosionseigenschaften keramischer Werkstoffe für eine Verlängerung der Lebensdauer der Zündkerze genutzt werden. [3, 13]

2.1) Versagensmechanismen bei Zündkerzenelektroden

Die Wechselwirkung des Entladungsplasmas mit der Elektrodenoberfläche führt zur Materialschädigung und wird als Funkenerosion bezeichnet. Diese ist für das Versagen von Zündkerzenelektroden verantwortlich. Im Kathodenspot (Funkenfußpunkt) lässt sich die Energiebilanz der dort ablaufenden Prozesse bilden. Diese werden in energiezu- und energieabführende Vorgänge unterteilt und sind in Abb. 3 dargestellt. [5, 14]

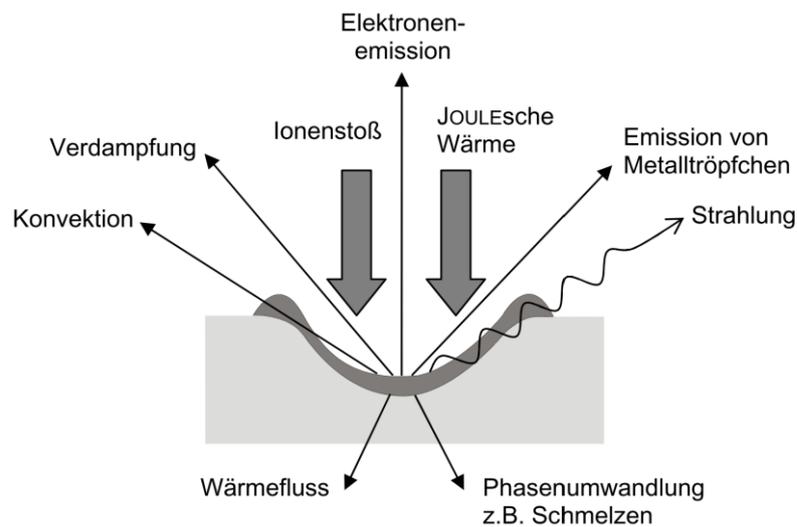


Abb. 3: Skizzierung der Energiebilanz an der Elektrodenoberfläche [5]

Bei der Funkenerosion laufen unterschiedliche Verschleißprozesse ab, welche über verschiedene Modelle beschrieben werden können. Im ersten, sogenannten Particle-Ejection-Modell wird angenommen, dass oberflächennahes Material im Bereich des Funkenfußpunkts schmilzt. Bricht der Plasmadruck zusammen, wird das aufgeschmolzene Material von der Elektrode wegbewegt und bei ausreichend hohem Rückstoß als Tröpfchen emittiert. Das von *Llewellyn-Jones* aufgestellte Modell basiert hingegen auf der Annahme einer Erosion durch Vaporisierung des Grundwerkstoffs. Das dadurch erodierte Volumen hängt von den physikalischen Eigenschaften des Materials ab. Bei einer Erosion durch Sputtern werden oberflächennahe Atome durch elastische und unelastische Stöße von beschleunigten Ionen angeregt und können bei ausreichend hoher Energie das Kristallgitter verlassen. Wie stark die Erosion durch Sputtern ausfällt, hängt von der Sublimationsenergie sowie vom Atomgewicht ab. Im Gegensatz dazu geht *Goering* davon aus, dass die Entfernung der sich bildenden Oxidschicht als primärer Erosionsmechanismus zu sehen ist, da alle anderen Mechanismen erst nach eben dieser Oxidschichtentfernung zu wirken beginnen. Dieses Modell wird durch die Tatsache, dass Gold keine Oxidschicht ausbildet, jedoch sehr erosionsbeständig ist, unterstrichen. [5, 15, 16]

Die am häufigsten genutzten Materialien für Zündkerzenelektroden sind die Edelmetalle Iridium, Platin, Rhodium und Silber. Sie kommen meist in Form von Iridium-Rhodium-, Platin-Iridium-Nickel- und Silberlegierungen zum Einsatz. Die Eigenschaften dieser erfolgreich verwendeten Werkstoffe – in Kombination mit den oben beschriebenen

Erosionsmechanismen – führen zu den folgenden wesentlichen Anforderungen an Elektrodenmaterialien. Die wichtigsten Parameter sind eine hohe Schmelztemperatur, eine gute Korrosionsbeständigkeit sowie eine ausreichend hohe elektrische Leitfähigkeit. Weiters sind eine große Dichte, eine gute Wärmeleitfähigkeit und -kapazität sowie ein hohes Atomgewicht von Vorteil, um die Erosion möglichst gering zu halten. [4, 5, 14, 17]

2.2) Alternative Elektrodenmaterialien

Wie bereits einleitend beschrieben, stoßen die derzeit eingesetzten Werkstoffe bereits an ihre Beanspruchungsgrenzen. Die immer höheren Anforderungen und die damit einhergehenden zunehmenden Belastungen der Zündkerzen bilden die Grundlage für eine notwendige Weiterentwicklung von Zündkerzenelektroden.

Als einen ersten möglichen Schritt zur Verbesserung der Erosionsbeständigkeit von herkömmlichen Elektroden, versuchte *Senthilkumar* [4] in seiner Arbeit, die bestehenden Elektroden zu beschichten. Diese Beschichtungen sollen unter anderem als Schutzschicht gegen Korrosion sowie zur generellen Modifikation der Werkstoffeigenschaften dienen. Allerdings verwendet er für diese Beschichtungen noch metallische Werkstoffe (Zink, Chrom, Nickel). *Krishnamoorthi* [18] beschäftigt sich dann konkret mit Zündkerzenelektroden und keramischen Beschichtungen (Silicagel, Chromoxid, Zinkoxid) und konnte damit erste Erfolge aufzeigen. [4, 18]

Keramiken fungieren auch als eine mögliche Alternative, die teuren Edelmetallelektroden gänzlich zu ersetzen. In Anbetracht der für den Einsatz als Elektroden relevanten Werkstoffeigenschaften, weisen einige keramische Werkstoffe ein erfolgversprechendes Profil auf. Die ausgezeichnete Hochtemperaturbeständigkeit aufgrund hoher Schmelztemperaturen, die damit einhergehende hervorragende Korrosionsbeständigkeit sowie eine große Härte und die damit verbundene gute Verschleißbeständigkeit machen Keramiken zu einer brauchbaren Option. Die im Allgemeinen fehlende, für den Einsatz als Zündkerzenelektrode jedoch erforderliche elektrische Leitfähigkeit kann durch Legieren mit einer elektrisch leitenden Zweitphase hergestellt werden. Die kaum vorhandene Duktilität bei Keramiken erhöht die Anfälligkeit für Risse aufgrund thermischer Spannungen und die Thermoschockempfindlichkeit. Diese fehlende Duktilität und das damit verbundene Risiko eines Materialversagens kann durch höhere Festigkeiten kompensiert werden. [3, 13, 19, 20]

Die Möglichkeit, leitfähige Keramiken als Zündkerzenelektroden zu etablieren, wurde bereits von *Walker Jr.* im 2010 veröffentlichten Patent beschrieben. Darin kommen die sogenannten MAX-Phasen als potenzielle neue Elektrodenmaterialien zum Einsatz. Bei diesen handelt es sich um eine Kombination aus einem Übergangsmetall (M), einem Element der IIIA- bzw. IVA-Gruppe (A) sowie Stickstoff und/oder Kohlenstoff (X). 2015 erweiterte *Walker Jr.* die Möglichkeiten allgemein auf monolithische Keramiken mit Gehalt an Titandiborid, Siliziumkarbid, ternärem Karbid und ternärem Nitrid. Weiters können Anteile an Oxiden, Boriden, Nitriden, Karbiden, Siliziden oder MAX-Phasen

vorliegen. Mit einem weiteren Patent aus dem Jahr 2016 kommen zusätzlich Keramiken mit Perovskitstruktur und Spinelstruktur als Optionen hinzu. Im Zuge dieser Arbeiten zählt *Walker Jr.* zur Verwendung mögliche keramische Materialien auf, darunter sind beispielsweise Molybdändisilid, Siliziumkarbid sowie Siliziumnitrid. Diese drei Materialien wurden nach eingehender Literaturrecherche für diese Diplomarbeit ausgewählt und für den Einsatz als potenzielle Elektrodenkeramiken hinsichtlich ihrer Werkstoffeigenschaften charakterisiert. [21-24]

Im nächsten Kapitel wird vorbereitend ein Eigenschaftsprofil von Keramiken im Hinblick auf deren Einsatz als Zündkerzenelektroden erstellt, um in weiterer Folge die wesentlichen Parameter für einen erfolgreichen Einsatz als Elektroden ermitteln zu können. Anhand dieser sollen die wichtigsten Werkstoffeigenschaften ermittelt werden, um eine qualitative Entscheidung für oder gegen den Einsatz bestimmter Keramiken als Zündkerzenelektroden treffen zu können.

3) Eigenschaftsprofil von keramischen Werkstoffen

Allgemein können Werkstoffe in die drei Gruppen Metalle, Polymere und nichtmetallisch-anorganische Werkstoffe eingeteilt werden. Des Weiteren lassen sie sich in einphasige, homogene beziehungsweise mehrphasige, heterogene Werkstoffe einteilen. Die Keramiken, als fast ausschließlich heterogen aufgebaute Stoffe, zählen zu den anorganischen, nicht-metallischen Werkstoffen mit stark vom jeweiligen Gefüge abhängigen Eigenschaften. Je nach Bindungspartner weisen Keramiken kovalente Bindungen (geringe Differenz der Elektronegativität), ionische Bindungen (große Differenz der Elektronegativität) oder Mischformen dieser beiden Bindungsarten auf. [13, 18, 25]

Dass keramische Werkstoffe den Durchbruch im technischen Anwendungsbereich geschafft haben, ist einigen ihrer ausgezeichneten Eigenschaften zuzuschreiben. Dazu zählen niedrige Dichte, große Härte, hohe mechanische Festigkeit, gute Formstabilität sowie Verschleiß-, Korrosions- und Witterungsbeständigkeit. Außerdem können Keramiken dank ihrer hervorragenden Hochtemperaturbeständigkeit sowie unterschiedlicher optischer, elektrischer und magnetischer Eigenschaften vielseitig eingesetzt werden. Aufgrund ihrer Eigenschaften sind Keramiken extremen mechanischen, chemischen und elektrischen Beanspruchungen gewachsen. Bei der Bauteilauslegung müssen jedoch auch die weniger vorteilhaften Eigenschaften, wie die mit der großen Härte einhergehende, kaum vorhandene Duktilität und eine daraus resultierende Kerbempfindlichkeit, berücksichtigt werden. [3, 5, 13]

Für die Anwendung von Keramiken als Zündkerzenelektroden sind einige der aufgezählten Werkstoffeigenschaften von besonderer Relevanz. So ist die elektrische Leitfähigkeit der Keramik eine notwendige Bedingung für den Einsatz als Elektrodenmaterial, da nur bei ausreichend hoher Leitfähigkeit ein Funke gezündet werden kann. Die Dichte ist mitbestimmend hinsichtlich Erosions- und Oxidationsausmaß, was wiederum die Lebensdauer der Elektrode entscheidend beeinflusst. Die Festigkeit spielt gemeinsam mit dem E-Modul und der thermischen Ausdehnung eine entscheidende Rolle in Bezug auf den Fügeprozess beim Einbau der keramischen Elektrode in die Zündkerze sowie für das Werkstoffverhalten bei auftretenden Thermospannungen und Thermochock im Betrieb. [5]

3.1) Herstellung

Da die späteren Materialeigenschaften maßgeblich vom Fertigungsverfahren abhängen, soll zunächst auf die verschiedenen möglichen Herstellungsprozesse eingegangen werden. Als Ausgangsmaterialien für die Keramikherstellung dienen pulverförmige Stoffe. Diese sind – gemeinsam mit der Formgebung und dem Sinterprozess – mitverantwortlich für das sich ausbildende Mikrogefüge, welches die späteren Werkstoff-

eigenschaften beeinflusst. Entsprechend existieren qualifizierte, laufend überwachte Fertigungsverfahren, um eine kontinuierliche Qualität gewährleisten zu können. [13, 19]

Bei den aufbereiteten Rohstoffen zählen deren Art, Reinheit, Korngröße sowie die spezifische Oberfläche zu den Auswahlkriterien für eine weitere Verarbeitung. Neben den Rohstoffen spielen auch die Hilfsstoffe, die so genannten Sinteradditive, eine entscheidende Rolle. Sie werden den Rohstoffen als Binder, beziehungsweise als Sinter-, Verflüssigungs- oder Plastifizierungsmittel beigegeben. Dieses Gemenge aus Rohstoffen und Hilfsstoffen durchläuft im ersten Schritt die Urformgebung, bei der eine erste Verdichtung zum Grünkörper (auch Grünling genannt) vollzogen wird. Hierbei ist bereits auf eine gleichmäßige Verdichtung zu achten, da sich Dichtegradienten ausbilden und sich im Zuge des späteren Sinterns weiter ausprägen können. Solche Dichtegradienten können zu Verformungen und ungewünschten mechanischen Spannungen führen, welche, sofern sie nicht gezielt eingebracht wurden, zu unvorhersehbaren Bauteileigenschaften führen. Die Formgebung erfolgt über unterschiedliche Verfahren, die sich je nach Feuchtigkeitsgehalt in Pressen (< 15 %), Gießen (> 25 %) und Extrudieren (15-25 %) unterteilen lassen. Ausgewählt wird das Verfahren nach Art und Zusammensetzung der keramischen Masse, der gewünschten Bauteilgeometrie sowie der benötigten Stückzahl. Der über die Formgebung erhaltene Grünkörper muss anschließend für den Sintervorgang vorbereitet werden, indem er zunächst spanabhebend und möglichst auf die gewünschte Geometrie bearbeitet wird. Beim Sintervorgang selbst wird die Keramik einer Wärmebehandlung unterzogen und über dabei ablaufende Diffusionsmechanismen zu einem kompakten Bauteil gebrannt. Als treibende Kraft wirkt die Energieminimierung, die durch die Reduktion der Oberflächenenergie sowie durch den Abbau von Gitterfehlern erreicht wird. Sofern notwendig, wird das keramische Rohteil in der Endbearbeitung durch Oberflächenbearbeitung zum Fertigteil. Eine mechanische Bearbeitung nach dem Sintern sollte jedoch, aufgrund des erheblich höheren Aufwandes als bei einem Grünkörper, möglichst geringgehalten werden. [13, 19, 26]

3.2) Elektrische Eigenschaften

Das elektrische Verhalten kann über den elektrischen Widerstand ρ_{el} oder dessen reziproken Wert, die elektrische Leitfähigkeit σ_{el} , beschrieben werden. Als elektrische Isolatoren besitzen die meisten Keramiken bei Raumtemperatur hohe Werte für den elektrischen Widerstand sowie für die Durchschlagfestigkeit. Grund dafür ist der kovalente bzw. ionische Bindungscharakter von Keramiken, der keine freien Elektronen zur Verfügung stellt. Ausnahmen stellen jedoch Materialien wie Siliziumkarbid (SiC), Molybdändisilizid (MoSi₂), Boride oder Graphit (C) dar, welche Anteile einer metallischen Bindung bzw. Halbleitereigenschaften aufweisen und deren elektrische Leitfähigkeit entsprechend mit steigender Temperatur zunimmt. Die unterschiedlichen Leitfähigkeiten verschiedener Werkstoffe sind in Abb. 4 überblicksmäßig dargestellt. [3, 13, 19, 28]

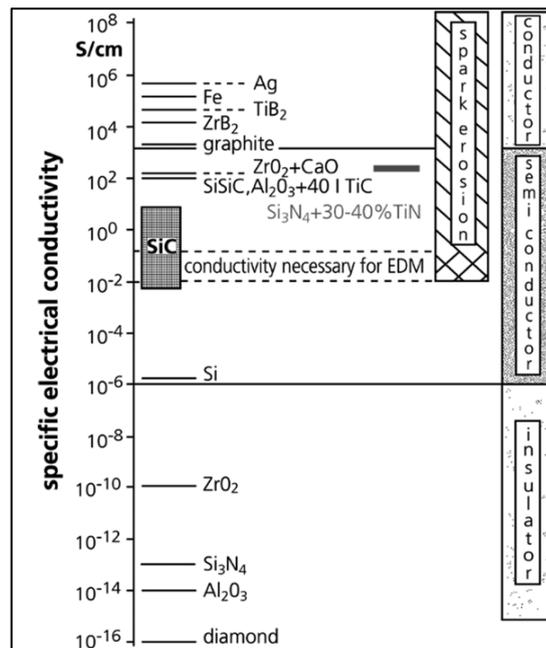


Abb. 4: Elektrische Leitfähigkeiten verschiedener Werkstoffe [28]

Für eine genauere Erklärung, warum Keramiken sowohl als elektrische Isolatoren als auch als elektrische Leiter agieren können, wird nachstehend ein Blick in die Bandstrukturen der einzelnen Vertreter geworfen. Dabei soll ein Grundverständnis für das elektrische Verhalten von Keramiken geschaffen, jedoch nicht detailliert darauf eingegangen werden. In Abb. 5 sind die Bandstrukturen für Isolatoren, Halbleiter und Metalle dargestellt. [29]

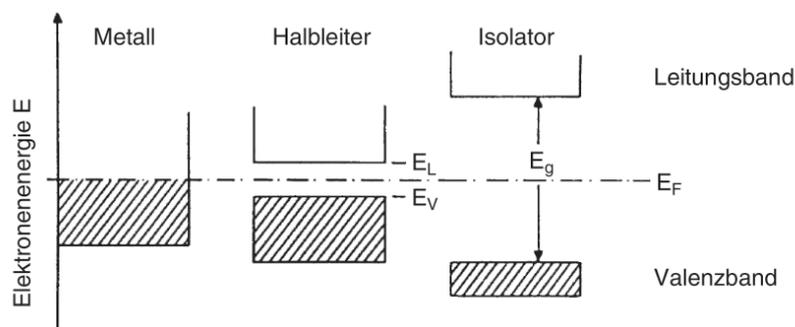


Abb. 5: Schematische Darstellung der Besetzung der erlaubten Energiebänder durch Elektronen für Metall, Halbleiter und Isolator [29]

Der Zustand des Leitungsbands entscheidet darüber, ob ein Material leitfähig ist oder nicht. Ist das Leitungsband leer, spricht man von elektrischen Nichtleitern oder auch Isolatoren. Darunter fällt die Mehrheit der Keramiken. Ein teilweise gefülltes Leitungsband ermöglicht eine elektrische Leitung, das Material ist damit ein sogenannter Leiter, so wie es beispielsweise die Metalle sind. Ein weiteres Merkmal ist die bei Halbleitern und Isolatoren auftretende Energielücke E_g . Dabei handelt es sich um die zu überwindende, energetische Distanz zwischen dem mit Elektronen gefüllten Valenzband und dem leeren Leitungsband. Der Energiewert liegt im eV-Bereich und bestimmt in Abhängigkeit vom vorgesehenen Anwendungsbereich, ob ein Werkstoff den Halbleitern oder den

Isolatoren zugeordnet wird. Ist die Energielücke klein genug, dass Elektronen durch thermische Aktivierung ins Leitungsband angehoben werden können und das Material dadurch leitfähig wird, spricht man von einem Halbleiter. Durch Dotierung, eine gezielte Verunreinigung mit Fremdatomen, kann beispielsweise die Energielücke von Nichtleitern so weit verringert werden, dass sie Halbleitereigenschaften annehmen. Dies ist auch der Schlüssel, um einige der eigentlich isolierenden Keramiken so zu manipulieren, dass sie aufgrund der kleiner werdenden Energielücke elektrisch leitfähig werden. Im Jahr 2019 veröffentlicht *Friedrich* Untersuchungen zu elektrisch leitfähigen Keramiken. In der Arbeit werden nicht-leitfähige Keramiken (Al_2O_3 und Si_3N_4) mit einer leitfähigen Zweitphase (TiN und MoSi_2) versetzt und so eine elektrische Leitfähigkeit hergestellt. In Kapitel 4) werden die Bandstrukturen und das damit verbundene elektrische Materialverhalten von drei Keramiken genauer diskutiert. [28, 29]

Als Besonderheit der Keramiken sei an dieser Stelle noch die Ferroelektrizität genannt. Hierbei hängt die elektrische Flussdichte von der elektrischen Feldstärke ab. Diese Abhängigkeit führt in weiterer Folge zur Piezo- und Pyroelektrizität. Diese zwei Phänomene treten bei Kristallen ohne Symmetriezentrum auf. Piezoelektrische Keramiken verformen sich bei Anlegen einer elektrischen Spannung und bilden umgekehrt Dipole bei elastischer Verformung aus. Ein prominentes Beispiel für eine piezoelektrische Keramik ist Bariumtitanat. Der pyroelektrische Effekt tritt bspw. bei Lithiumniobat auf. Bei diesem Effekt führt eine Temperaturveränderung zu einer Ladungsverschiebung. Dies wird bei Infrarotsensoren in Lichtschranken oder Einbruchsicherungen ausgenutzt. [19]

3.3) Mechanische Eigenschaften

Zu den mechanischen Eigenschaften gehören nach *Frischholz* [13] Dichte, Porosität, Festigkeit, Elastizität und Härte. Diese beeinflussen die für keramische Elektrodennmaterialien wichtige Erosionsbeständigkeit sowie die Fügbarkeit des Materials. Die nachstehenden Unterkapitel erläutern diese Eigenschaften und ziehen einen Vergleich zwischen den Eigenschaften von Keramiken und jenen der aktuell eingesetzten Edelmetalle in Zündkerzenelektroden. [13]

3.3.1) Dichte und Porosität

Die Dichte ρ der wichtigsten Keramiken liegt im Bereich von 2,5 und 4 g/cm^3 und damit im Allgemeinen unter jener von Metallen. Ausnahmen bilden beispielsweise Zirkonoxid und Molybdändisilizid, die beide Dichten von ca. 6 g/cm^3 aufweisen oder Hafniumdiborid mit einer Dichte von bis zu 11 g/cm^3 . Im Vergleich zu den in Zündkerzen eingesetzten Edelmetallen, die Werte bis zu 22 g/cm^3 erreichen, liegt die Dichte von Keramiken deutlich darunter. Zu unterscheiden ist bei Keramiken die theoretische Dichte und die tatsächliche Dichte. Während die theoretische Dichte für ein perfekt porenfrei gesintertes Material definiert und daher materialspezifisch ist, hängt die tatsächliche Dichte auch vom Porenanteil des konkreten Werkstoffs ab. Um möglichst ausgewogene mechanischen

Eigenschaften zu erreichen, ist eine Dichte möglichst nahe an der materialspezifischen theoretischen Dichte vorteilhaft. Eine höhere Dichte begünstigt außerdem die Erosionsbeständigkeit. Positive Auswirkungen kann eine geringere Dichte aufgrund gleichförmiger Porosität auf die Temperaturwechselbeständigkeit haben. Im praktischen Teil dieser Arbeit wurde die Dichte der Keramiken mittels des Archimedischen Prinzips bestimmt. [3, 5, 13, 25, 26, 30, 31]

3.3.2) Elastische Konstanten

Auch im Vergleich hinsichtlich der elastischen Eigenschaften von Keramiken und Metallen lässt sich ein klarer Trend erkennen. Die im Normalfall deutlich steiferen Keramiken weisen höhere Werte für den E-Modul auf und erfahren daher unter Belastung geringere elastische Dehnungen. Die Werte liegen bei den meisten Keramiken zwischen 300 und 400 GPa, Titandiborid (TiB_2) kann jedoch einen E-Modul von bis zu 570 GPa erreichen, jener von Diamant liegt sogar bei 1000 GPa. Beispiele für Metalle mit vergleichbar hohen E-Modul-Werten wie Keramiken sind die beiden Edelmetalle Rhodium (379 GPa) und Iridium (528 GPa). Für den Einsatz als Elektrodenmaterial ist ein hoher E-Modul für eine bessere Erosionsbeständigkeit, andererseits für ein schlechteres Thermoschockverhalten verantwortlich. Die Werte für den E-Modul wurden im Praxisteil ermittelt. [3, 5, 13, 30]

Weitere elastische Konstanten sind die Querkontraktionszahl (auch Poissonzahl) ν und der Schubmodul G . Die Querkontraktion gibt das Verhältnis der (negativen) Querdehnung zur Längendehnung an und liegt für Keramiken im Bereich von 0,10 bis 0,30. Die Edelmetalle weisen leicht höhere Werte von 0,26 bis 0,39 auf. Der Schubmodul beschreibt die spezifische Formänderung für reine Scherbeanspruchung und kann überschlagsmäßig mit einem Drittel des E-Moduls angenommen werden. Die elastischen Konstanten sind von der Dichte des Materials sowie der Anzahl, Größe und Form der Poren abhängig. [3, 13, 30]

3.3.3) Festigkeit

Die Festigkeitswerte von keramischen Werkstoffen hängen von der Materialzusammensetzung, den Korngrößen der Ausgangs- und Zusatzmaterialien, den Fertigungsbedingungen sowie dem Herstellverfahren ab. Im Gegensatz zu Metallen behalten Keramiken auch bei hohen Temperaturen ihre hohen Festigkeitswerte. Ein weiterer Unterschied zwischen Keramiken und Metallen ist das Versagensverhalten bei Überschreiten der Festigkeit. Während die Festigkeit bei Metallen klassischerweise über einen Zugversuch als eindeutige, materialabhängige Zugfestigkeit bestimmt wird, kann man bei Keramiken aufgrund des spröden Werkstoffverhaltens auf die kostengünstigeren Biegeversuche zurückgreifen. Da jedoch unterschiedliche Biegeversuche existieren (siehe Kapitel 5.3.1) und die Versuchsart die Festigkeitswerte beeinflusst, ist hier eine Angabe der Prüfmethode zusätzlich zur Festigkeit notwendig. Die versuchsabhängige Festigkeit resultiert aus dem spröden Versagensverhalten von Keramiken, welches über das Weakest-Link-Modell beschrieben wird. Dieses geht von einem Versagen aufgrund eines

einzigem Glieds aus. Bei diesem schwächsten Glied handelt es sich um einen sogenannten kritischen Defekt, eine Gefügeinhomogenität, an der das Bauteil aufgrund der mechanischen Spannung bricht. Das Versagensverhalten von Keramiken lässt sich über die Weibullverteilung beschreiben. Diese Weibulltheorie ist in Kapitel 5.3) ausführlicher beschrieben. Mitbeeinflusst wird die Festigkeit vom unterkritischen Risswachstum. Darunter versteht man einen Rissfortschritt bei einer Belastung unterhalb der Festigkeitsgrenze. Durch eine erhöhte Luftfeuchtigkeit der Umgebung, wie es beispielsweise in Motoren unter anderem im Bereich der Zündkerzen der Fall ist, wird das unterkritische Risswachstum beschleunigt und die Festigkeit dadurch herabgesetzt. Wichtig ist eine ausreichend hohe Festigkeit für den Fügeprozess und im Motorbetrieb, um den auftretenden thermischen Spannungen standzuhalten. [1, 3, 13, 19, 32-34]

Wie bereits erwähnt stellt die Biegefestigkeit σ_b eine der wichtigsten Größen zur Festigkeitsabschätzung für die Bauteildimensionierung dar. Diese reicht bei Raumtemperatur, in Abhängigkeit von der betrachteten Keramik und des Prüfverfahrens, von 150 bis 1000 MPa. Bei ideal sprödem Werkstoffverhalten, wie es bei Keramiken angenommen werden kann, entspricht die Biegefestigkeit in etwa der Zugfestigkeit. Die Druckfestigkeit hingegen übersteigt aufgrund fehlender plastischer Verformbarkeit von Keramiken deren Zug- und Biegefestigkeit deutlich. Da bei der Belastung auf Druck die Gefügeinhomogenitäten eine untergeordnete Rolle spielen, ergeben sich fünf bis zehn Mal höhere Werte für die Druckfestigkeit im Vergleich zur Biegefestigkeit. Dies bedeutet in direkter Konsequenz, dass Zugspannungen minimiert oder nach Möglichkeit zur Gänze eliminiert werden sollten und Druckspannungen eher tolerierbar sind. Im Zuge der Arbeit wurden verschiedene Biegetests zur Ermittlung der Biegefestigkeit durchgeführt. [3, 13, 19, 35]

Eine weitere, für das Versagensverhalten wichtige Materialeigenschaft, ist jene der Rissausbreitung im Werkstoff. Diese wird über den sogenannten kritischen Spannungsintensitätsfaktor, auch Rissbruchzähigkeit, beschrieben. Dabei handelt es sich um jenen Widerstand, den ein Bauteil der Rissausbreitung entgegenbringt. Unter mechanischer Belastung bilden sich an der Risspitze Spannungsüberhöhungen, welche zu einer Rissausbreitung führen können. Je nach Belastungsrichtung werden die drei fundamentalen, in Abb. 6 dargestellten Rissöffnungsarten definiert. Mode-I-Belastungen, normal zur Rissebene auftretende Zugbeanspruchungen, werden hierbei als die gefährlichsten gewertet und daher meist für die Abschätzung der Rissbruchzähigkeit herangezogen. [3, 13, 36]

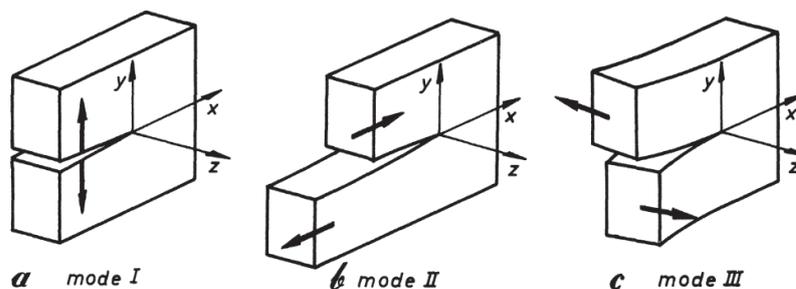


Abb. 6: Die drei fundamentalen Rissöffnungsarten [36]

Der Spannungszustand an der Rissspitze wird über den sogenannten Spannungsintensitätsfaktor (K_I) charakterisiert. Überschreitet dieser einen Grenzwert, nämlich jenen des kritischen Spannungsintensitätsfaktors (K_{Ic}), resultiert ein Bauteilversagen. K_{Ic} gibt Auskunft darüber, welcher Riss (Geometrie, Größe) unter welcher Belastung (Spannung senkrecht zur Rissebene) in einem bestimmten Bauteil gerade noch stabilisiert werden kann, ohne weiter zu wachsen und ein Versagen hervorzurufen. Allgemein gilt, je höher der K_{Ic} -Wert desto besser ist der Widerstand gegen Rissausbreitung. Wichtig ist eine ausreichend starke Rissbruchzähigkeit im Bereich der Thermo- spannungen und der dabei entstehenden Risse. Im Zuge der Arbeit wurde die Ermittlung der kritischen Spannungsintensitätsfaktoren mit gekerbten Biegebalken realisiert. [3, 36]

3.3.4) Härte und Verschleißwiderstand

Die Härte ist definiert als jener Widerstand, den ein Werkstoff einem härteren Eindringkörper entgegensetzt. Keramiken weisen im Vergleich zu Metallen hohe Härtewerte auf, büßen dies jedoch mit dem damit verbundenen spröden Werkstoffverhalten. Die Härte ist ein wichtiger Parameter zur Abschätzung der Verschleißbeständigkeit, da diese mit steigenden Härtewerten zunimmt. Ermittelt wurde die Härte im Zuge des praktischen Teils mit dem Vickers-Prüfverfahren. [3, 13, 19, 26]

Unter Verschleiß versteht man einen fortschreitenden Materialabtrag an der Oberfläche eines Festkörpers. Dieser Materialverlust ist bedingt durch mechanische Einwirkung in Form von Kraft und Relativbewegung, verursacht durch einen Gegenkörper. Dadurch können kleine Partikel von der Oberfläche gelöst werden und es kann zu Stoff- und Formänderungen kommen. Ein solches Tribosystem ist definiert über die kinematischen Verhältnisse sowie die Wechselwirkungen der Werkstoffpaarung. Daher handelt es sich bei Verschleiß nicht um eine reine stoffgebundene, sondern immer um eine systemgebundene Eigenschaft. Aufgrund des Zusammenspiels mehrerer Parameter werden ähnliche Systeme nach den Verschleißarten sowie den Verschleißmechanismen eingeteilt. Verschleißarten definieren sich über die Verschleißpartner, Verschleißmechanismen werden nach Energieumsetzung und Werkstoffabtrag kategorisiert. [26]

3.4) Thermophysikalische Eigenschaften

Um das Werkstoffverhalten bei verschiedenen Temperaturen, aber auch bei Temperaturänderungen beschreiben zu können, werden Parameter für temperaturbeeinflusste Mechanismen benötigt. Die wichtigsten werden nachstehend näher beschrieben. Allgemein kann gesagt werden, dass Keramiken durch ihre hohen Schmelz- und Zersetzungstemperaturen eine gute thermische Beständigkeit und exzellente Hochtemperatureigenschaften aufweisen. [25]

3.4.1) Thermische Leitfähigkeit

Die Definition der thermischen Leitfähigkeit λ basiert auf der Annahme eines Wärmeflusses durch eine bestimmte Fläche. Bei positivem Fluss nimmt die Energie des Körpers zu. Da die Wärmeleitfähigkeit bei den meisten Keramiken mit steigender Temperatur abnimmt, muss immer auch der gültige Temperaturbereich mit angegeben werden. Außerdem beeinflussen Poren, und damit auch die Dichte, die thermische Leitfähigkeit. Bei keramischen Werkstoffen basiert die Wärmeleitfähigkeit auf Gitterschwingungen und ist entsprechend geringer als jene von Metallen, bei denen die freien Elektronen für den Wärmetransport verantwortlich sind. Für Elektrodenmaterialien ist eine gute thermische Leitfähigkeit von Vorteil. Diese erhöht sowohl die Erosions- als auch die Thermoschockbeständigkeit des Materials. [3, 5, 13]

3.4.2) Thermischer Ausdehnungskoeffizient

Ähnlich wie die Wärmeleitfähigkeit liegen auch die Werte von Keramiken für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α unter jenen der Metalle. Die Wärmeausdehnung ist von der Temperatur abhängig und definiert als die relative Längenänderung bei einer Temperaturerhöhung ΔT um 1 K. Tritt im Zuge der Erwärmung eine Phasenumwandlung auf, kann dies zu einer sprunghaften Änderung des Ausdehnungskoeffizienten führen. Bei einigen Materialien nimmt der thermische Ausdehnungskoeffizient für einzelne Richtungen negative Werte an. Ein Beispiel hierfür ist Al_2TiO_5 , bei dem eine solche Anomalie auftritt, indem sich das Material bei Temperaturzunahme rechtwinklig zur c-Achse zusammenzieht, statt sich auszudehnen. Der Einfluss der Wärmeausdehnung wird vor allem beim Fügen von Werkstoffen mit unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten bemerkbar und muss bei der Werkstoffauswahl berücksichtigt werden. Eine Differenz in der thermischen Ausdehnung bei Temperaturänderungen führt zu Thermospannungen in den Materialien. Daher sind Materialien mit möglichst ähnlicher Wärmeausdehnung besser für Fügeprozesse geeignet als Werkstoffkombinationen mit stark unterschiedlichen Ausdehnungen. Für die Thermoschockbeständigkeit an sich sind im Allgemeinen niedrige Wärmeausdehnungen von Vorteil. Mit einem Dilatometer wurden die thermischen Ausdehnungskoeffizienten ermittelt. [3, 13, 37]

3.4.3) Thermoschockbeständigkeit

Plötzliche Temperaturänderungen werden als Thermoschock bezeichnet und können zum Versagen von Bauteilen führen. Aufgrund der hohen Sprödigkeit weisen fast alle Keramiken eine niedrige Thermoschockbeständigkeit auf, da die durch Temperaturgradienten verursachten, inneren mechanischen Spannungen nicht kompensiert werden können. Wie empfindlich ein Werkstoff auf Temperaturänderungen reagiert, hängt von dessen Geometrie, den thermischen Randbedingungen und den physikalischen Eigenschaften, wie beispielsweise Wärmeausdehnungskoeffizient und Wärmeleitfähigkeit, Elastizitätsmodul oder Festigkeit ab. Um die Thermoschockempfindlichkeit zu ermitteln, kann die Methode nach *Hasselmann* herangezogen werden. Dabei werden Prüfkörper von

einer bestimmten Starttemperatur ausgehend auf unterschiedliche Endtemperaturen abgeschreckt. Ein Thermoschock, wie er im Elektrodenspalt einer Zündkerze auftritt, ist jedoch unter Laborbedingungen nur schwer realisierbar. Daher wird auf die experimentelle Ermittlung des Thermoschockverhaltens verzichtet. Am Ende dieser Arbeit soll die Thermoschockbeständigkeit anhand der Daten, die im Zuge der allgemeinen Charakterisierung generiert wurden, rechnerisch abgeschätzt werden. [13, 38]

3.5) Chemische Eigenschaften

Im Gegensatz zum Verschleiß, der einen mechanischen Angriff darstellt, handelt es sich bei Korrosion um einen chemischen Angriff des Werkstoffs. Dabei wird dieser durch chemische Reaktionen mit Bestandteilen der Umgebung geschädigt. Metalle sind aufgrund der eher lockeren Bindungselektronen besonders gefährdet, da sich bei der Korrosion eben diese Bindungen zugunsten stabilerer Bindungszustände lösen. Dieser Hintergrund sollte beim Einsatz leitfähiger Keramiken bedacht werden, um den Einfluss der Leitfähigkeit auf das Korrosionsverhalten einordnen zu können. Das Korrosionsverhalten wird bei Keramiken durch die Löslichkeit des Materials sowie die chemische Zusammensetzung und Mikrostruktur beeinflusst. Aufgrund der im Allgemeinen niedrigeren Korrosionsraten weisen Keramiken eine bessere Korrosionsbeständigkeit auf als Metalle und sind gegen viele Medien chemisch resistent. Bei keramischen Werkstoffen stellen die Flächen- und Fehlstellenkorrosion sowie die intergranulare und selektive Korrosion die wesentlichen Korrosionsformen dar. Bei den Korrosionsarten unterscheidet man zwischen Korrosion in flüssiger Phase, Schmelzkorrosion und Heißgaskorrosion. Oxidation, als eine Form von Korrosion, ist definiert über eine Elektronenabgabe des oxidierten Werkstoffs. Sie erfolgt nicht gezwungenermaßen mit Sauerstoff, im Zuge dieser Arbeit wird jedoch von einer Reaktion mit dem Luftsauerstoff ausgegangen. Es wurde die Oxidationsbeständigkeit an der Luft bei verschiedenen Auslagerungstemperaturen und -zeiten untersucht. [13, 19, 25]

4) Gruppen und einzelne Vertreter von Keramiken

Je nach berücksichtigten Aspekten können Keramiken in unterschiedliche Gruppen eingeteilt werden. Eine Möglichkeit, wie dies erfolgen kann, ist eine hybride Einteilung nach chemischer Zusammensetzung und atomarer Struktur. Daraus resultieren drei Gruppen, nämlich jene der Silikatkeramiken, der Oxidkeramiken sowie der Nichtoxidkeramiken. Die erste Gruppe besitzt eine glasamorphe Phase mit ausgeprägter Porenstruktur. Hauptbestandteil der Silikatkeramiken ist SiO_2 , hinzu kommen Anteile an Al_2O_3 , MgO , BeO , ZrO_2 und weiteren Oxiden. In der zweiten Gruppe werden alle anderen Oxidkeramiken zusammengefasst. Diese bestehen im Gegensatz zu Silikatkeramiken größtenteils aus einer kristallinen Phase mit nur geringen Anteilen an amorphen Phasen. Die Eigenschaften der einzelnen Oxide können durch Additive angepasst werden. So gibt es dispersionsgehärtete Keramiken mit dem wohl bekanntesten Vertreter ZTA (zirconia-toughened aluminum oxide). Die dritte Gruppe, jene der nichtoxidischen Keramiken, lässt sich in weitere Untergruppen einteilen. Sie liegen einerseits als allotrope Modifikationen des Kohlenstoffs als Graphit oder Diamant vor, andererseits existieren die Untergruppen der Nitride (bspw. Si_3N_4), der Karbide (bspw. SiC), der Boride (bspw. TiB_2), der Silizide (bspw. MoSi_2) sowie der Selenide (bspw. ZnSe). Für die Siliziumnitride sowie die Siliziumkarbide werden verschiedene Fertigungsverfahren verwendet. [3]

Keramische Werkstoffe werden unter anderem im Motorenbau, in der industriellen Verfahrenstechnik sowie für Hochtemperaturanwendungen genutzt. Si_3N_4 , SiC und MoSi_2 sind Beispiele für Materialien, die in der letztgenannten Kategorie zum Einsatz kommen. Diese drei Vertreter für Nitride, Karbide und Silizide wurden für eine Untersuchung hinsichtlich ihrer Tauglichkeit für einen möglichen Einsatz als Zündkerzenelektrode herangezogen und in dieser Arbeit charakterisiert. Sie setzten sich im Zuge eines vorangegangenen Auswahlverfahrens aufgrund des geeigneteren Eigenschaftsprofils gegenüber den anderen Keramikgruppen durch. Zu den ersten Auswahlkriterien zählten ausreichende elektrische Leitfähigkeit und hohe Oxidationsbeständigkeit. Weitere Anforderungen waren eine hohe thermische Leitfähigkeit, ein hoher Schmelzpunkt und gute Thermoschockbeständigkeit. Auch ein Mindestmaß an Duktilität für die Fertigung ist von Vorteil, ebenso ein hohes Atomgewicht und eine damit einhergehende hohe Dichte. [2, 3, 29]

Nachstehend soll ein Überblick über die Eigenschaften von MoSi_2 , SiC und Si_3N_4 laut Literatur gegeben werden. Zu berücksichtigen gilt es jedoch, dass bei jeder dieser drei Formen auch Abwandlungen durch unterschiedliche Zweitphasen oder andere Herstellprozesse vorliegen können und daher nur allgemeine, grundsätzlich gültige Charakteristika beschrieben werden.

4.1) Molybdändisilizid

Molybdändisilizid (MoSi_2) kristallisiert in tetragonaler und hexagonaler Struktur und ist nicht magnetisch. Während die tetragonale Modifikation eine minimale Bandlücke von 0,09 eV aufweist, ist jene der hexagonalen (siehe Abb. 7) geschlossen. Die Bandstruktur ist in Abb. 8 dargestellt und führt zu einem metallischen Charakter des hexagonalen MoSi_2 . Dieses ist daher eine der wenigen elektrisch leitfähigen Keramiken mit einem elektrischen Widerstand von $2 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$. Damit liegt MoSi_2 nur eine Größenordnung vom elektrischen Widerstand von Kupfer ($0,2 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$) entfernt. MoSi_2 weist des Weiteren eine hervorragende Oxidationsbeständigkeit auf. Diese resultiert aus der Tatsache, dass sich an der Oberfläche eine SiO_2 -Schicht ausbildet, welche als passivierende Oxidschicht wirkt und so ein Fortschreiten der Oxidation verhindert. Ab einer Temperatur von 1800 °C geht diese Schutzfunktion jedoch verloren, es bildet sich eine durchlässige SiO -Schicht, welche einen fortschreitenden Angriff des Grundmaterials nicht unterbinden kann. [3, 25, 39-41]

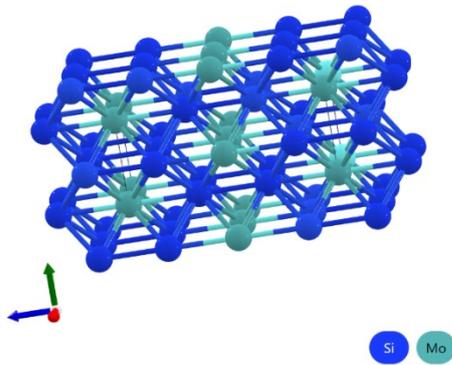


Abb. 7: Hexagonale Gitterstruktur MoSi_2 [39]

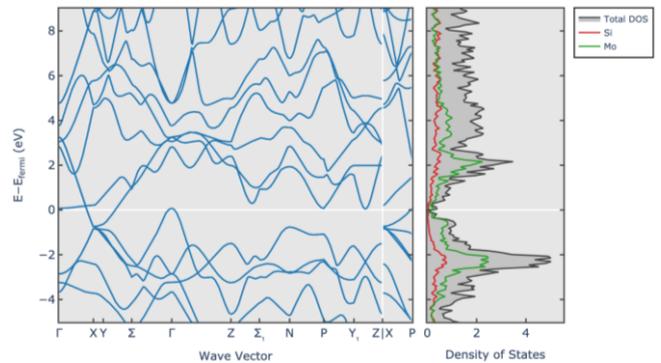


Abb. 8: Bandstruktur MoSi_2 [39]

4.2) Siliziumkarbid

Siliziumkarbid (SiC) kristallisiert in vielen verschiedenen Kristallstrukturen, nur die wenigsten davon eignen sich jedoch für die Anwendung als Halbleiter. Von der kubischen Modifikation (Abb. 9) soll nachstehend das Eigenschaftsprofil beschrieben werden. Diese ist, wie auch MoSi_2 , unmagnetisch, weist jedoch eine indirekte Bandlücke von 1,37 eV (Abb. 10) und damit Halbleitereigenschaften auf. Dies lässt sich auch anhand des – im Vergleich zu MoSi_2 – deutlich höheren elektrischen Widerstands von 0,1-100 $\Omega \text{ cm}$ erkennen. Dieser ist für die geplante Anwendung als Elektrodenmaterial sehr hoch, daher ist eine Legierung mit einer zweiten leitfähigen Phase notwendig. Besonders gut für Hochtemperaturanwendungen eignet sich drucklos gesintertes Siliziumkarbid. Dieses kann bei Temperaturen von bis zu 1750 °C eingesetzt werden und zeichnet sich im Vergleich zu anderen Keramiken durch eine hervorragende Beständigkeit gegenüber Temperaturwechselbeanspruchungen aus. Unter Sauerstoffatmosphäre bildet sich, wie auch bei MoSi_2 , eine SiO_2 -Schicht aus, welche stabil ist und so vor weiterer Oxidation schützt. [3, 26, 42, 43]

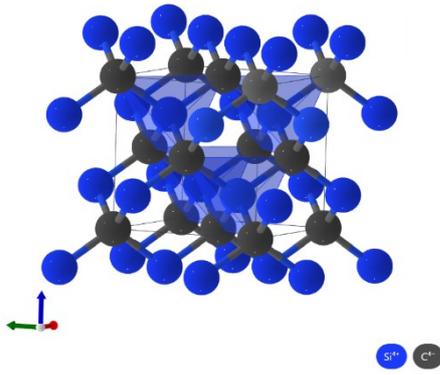


Abb. 9: Kubische Gitterstruktur SiC [43]

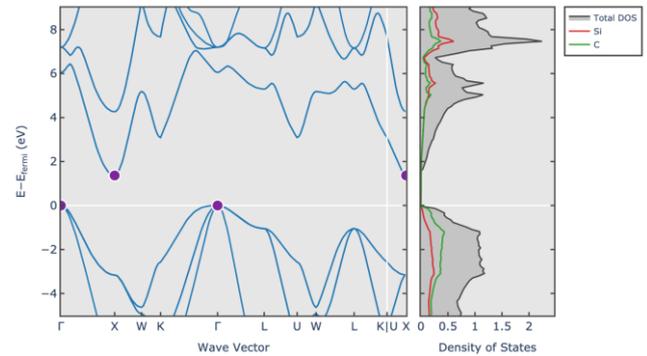


Abb. 10: Bandstruktur SiC [43]

4.3) Siliziumnitrid

Siliziumnitrid (Si_3N_4) kommt in der trigonalen und hexagonalen Gitterstruktur vor. Beide Modifikationen sind unmagnetisch, jedoch beträgt die Bandlücke des hexagonalen Gitters mit 4,25 eV etwas weniger als jene des trigonalen Gitters mit 4,65 eV. Gitter- (Abb. 11) und Bandstruktur (Abb. 12) sind jeweils vom hexagonalen Si_3N_4 dargestellt. Aus der großen Bandlücke resultiert ein großer elektrischer Widerstand von 10^7 - $10^{12} \Omega \text{ cm}$, der wie auch bei SiC eine Legierung mit einer leitfähigen Zweitphase erfordert. Wie auch das SiC findet Si_3N_4 Anwendungen im Hochtemperaturbereich von bis zu $1400 \text{ }^\circ\text{C}$. Durch ein grobkörniges Gefüge wird die Hochtemperaturbeständigkeit begünstigt, mit feinerer Mikrostruktur können dafür höchste Werte für Härte und Festigkeit erzielt werden. Da Si_3N_4 ein zweiphasiges Gefüge ausbildet, das neben dem polykristallinen Siliziumnitrid auch zu 2-30 Vol% aus einer amorphen oder teilkristallinen Korngrenzphase besteht, kann durch Variieren dieser Gefügezusammensetzung das Eigenschaftsprofil adaptiert werden. So können die Bruchzähigkeitseigenschaften durch Ausbildung nadelförmiger β -Körner optimiert werden, wie sie bei vollständig ablaufenden Umlösungsprozessen entstehen. Das Oxidationsverhalten von Si_3N_4 basiert, wie auch bei MoSi_2 und SiC, auf der Bildung einer SiO_2 -Oxidschicht. [3, 26, 44, 45]

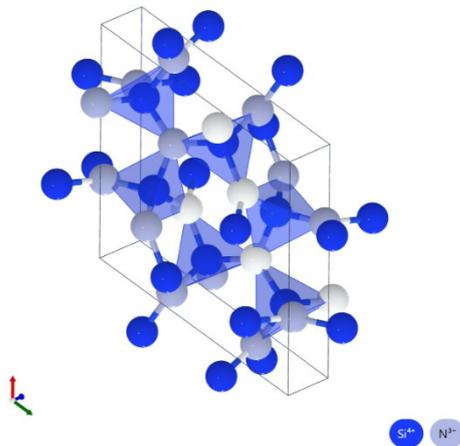


Abb. 11: Hexagonale Gitterstruktur Si_3N_4 [44]

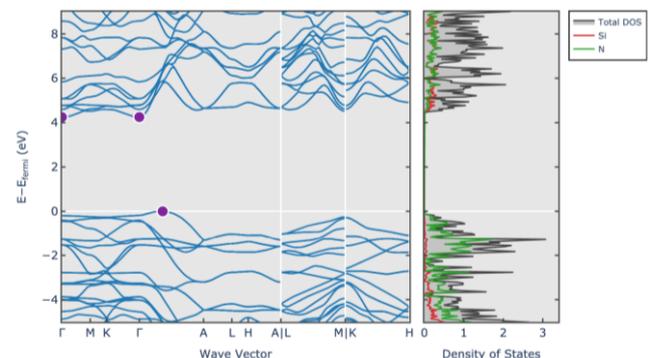


Abb. 12: Bandstruktur hexagonales Si_3N_4 [44]

5) Versuche & Ergebnisse

Zur Charakterisierung von Materialien, im konkreten Fall von keramischen Werkstoffen, können verschiedenste Methoden herangezogen werden. Der Fokus dieser Arbeit liegt, aufgrund der am besten dem Anforderungsprofil entsprechenden Eigenschaften, auf den drei Keramiken MoSi_2 , SiC und Si_3N_4 . Das Ziel war es, einen oder mehrere favorisierte Werkstoffe für weitere Versuche auszuwählen, um diesen im Zuge von Optimierungen für Zündkerzenelektroden einsetzen zu können.

Im folgenden Praxisteil werden zunächst die Proben für die unterschiedlichen Prüfmethoden vorgestellt. Anschließend folgen die Beschreibungen jener Versuche, welche in der vorliegenden Arbeit zur Charakterisierung herangezogen wurden. Im Zuge dessen sollen die Überlegungen, welche im Vorhinein angestellt wurden, sowie die Vorgehensweisen während der Versuche vorgestellt werden. Die aufbereiteten Daten werden als Abschluss jedes Versuchsteils im Zuge einer Auswertung präsentiert und in Bezug auf die Keramiken MoSi_2 , SiC und Si_3N_4 gegenübergestellt werden.

Alle Versuchsreihen wurden am ISFK der Montanuniversität Leoben durchgeführt, die verwendeten Geräte sind mit Bezeichnung und Kennwerten in der Geräteliste angeführt. Die Umgebungsbedingungen (Temperatur, Luftfeuchtigkeit) befinden sich mit den zugehörigen Messdaten ebenfalls im Anhang. Sie wurden immer zu Beginn der Versuchsreihen notiert und während der Durchführung beobachtet. Bei Abbruch der Serie und Fortsetzung an einem anderen Tag wurde die Unterbrechung vermerkt und die unterschiedlichen Umgebungsbedingungen wurden jeweils berücksichtigt.

5.1) Probenmaterial

Das Material für die MoSi_2 -Proben wurde aus einem kommerziell erhältlichen Heizstab entnommen. Dieser war zuvor bereits in Gebrauch, Details zu den Einsatzbedingungen sind jedoch nicht bekannt. Entsprechend liegen auch keine näheren Informationen zur genauen Zusammensetzung des Werkstoffes vor. SiC und Si_3N_4 wurden von der Firma QSIL (ehemalig FCT) Ingenieurkeramik GmbH erworben und lagen in Form von Platten vor. Bei diesen kommerziell erhältlichen Materialien wurde weder die genaue Zusammensetzung noch der exakte Herstellprozess bekanntgegeben, dennoch liefern die dem Anhang beigelegten Datenblätter einen ersten Überblick über die Werkstoffeigenschaften. So besitzt SiC hohe Werte für die thermische Leitfähigkeit, die Härte sowie für den E-Modul und die Biegefestigkeit bei 1200 °C. Im Vergleich dazu liegt Si_3N_4 bei niedrigeren Werten, weist jedoch höhere Werte für die Rissbruchzähigkeit und die Biegefestigkeit bei Raumtemperatur auf. Um die gewünschte Leitfähigkeit zu erreichen, wurde dem SiC vor dem Sinterprozess Titandiborid (TiB_2) und Kohlenstoff (C) beigemischt. Das Si_3N_4 wurde, nach Zugabe von Titanitrid (TiN) für die elektrische Leitfähigkeit, gasdruckgesintert oder heißgepresst. Die detaillierten Materialangaben von QSIL sind im

Anhang in Tabelle 22 und in Tabelle 23 angeführt und werden als Diskussionsgrundlage für die Messergebnisse herangezogen.

Aus den Platten und dem Heizstab wurden die jeweils gewünschten Prüfkörper gefertigt. Nachstehend befinden sich in Abb. 13 bis Abb. 20 Fotos der Prüfkörper für die jeweiligen Versuchsreihen. Die Abmessungen der Proben sind in den anschließenden Kapiteln bei den einzelnen Prüfmethoden angeführt. Alle Prüfkörper wurden vor den Versuchsreihen einer Ofenausbrennung bei 600 °C sowie einer anschließenden Reinigung mit Aceton im Ultraschallbad unterzogen.

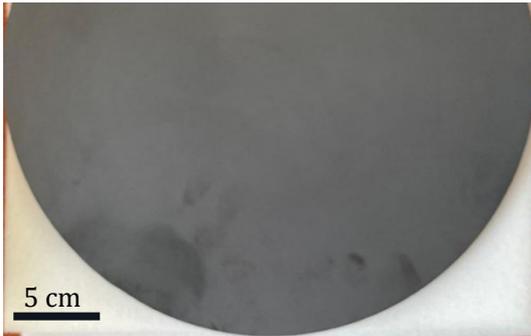


Abb. 13: Probenmaterial Platte SiC



Abb. 14: Probenmaterial Platte Si₃N₄

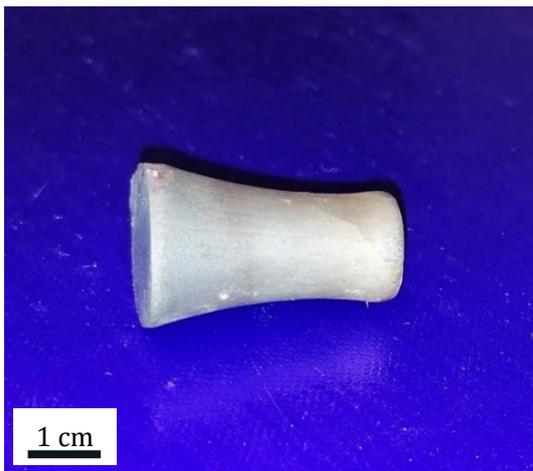


Abb. 15: Probenmaterial Heizstab MoSi₂

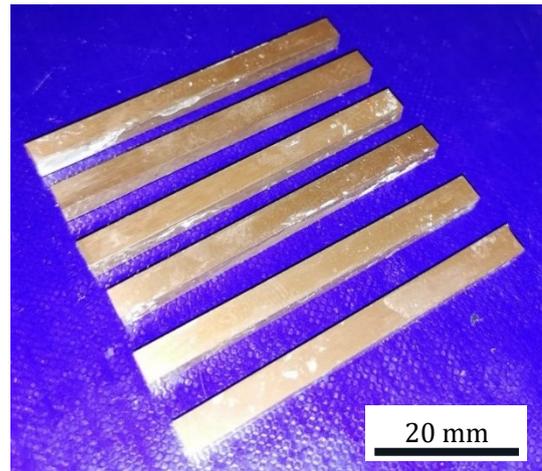


Abb. 16: Prüfkörper Dichte-, E-Modul- & Bruchzähigkeitsmessung vor der Reinigung

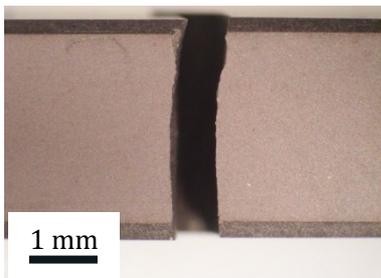


Abb. 17: Prüfkörper 4PB nach Bruch

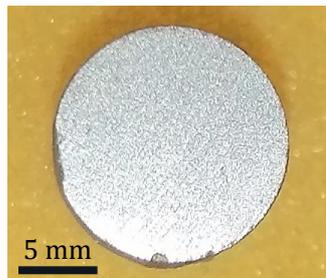


Abb. 18: Prüfkörper B3B & RoR

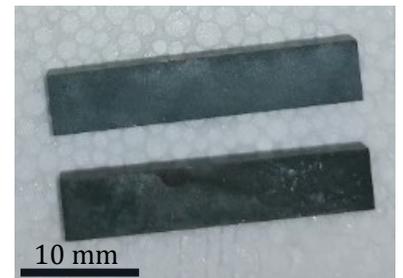


Abb. 19: Prüfkörper Dilatometer

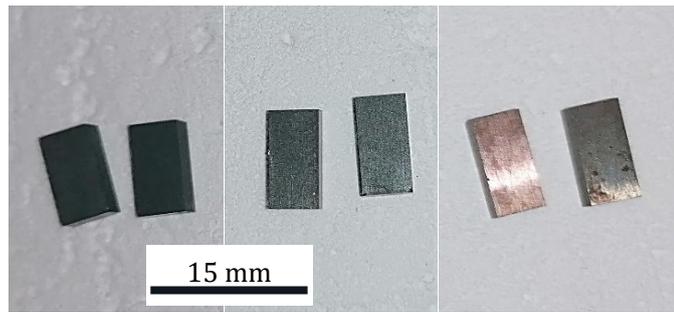


Abb. 20: Prüfkörper Oxidationsversuche

5.2) Ermittlung struktureller Eigenschaften

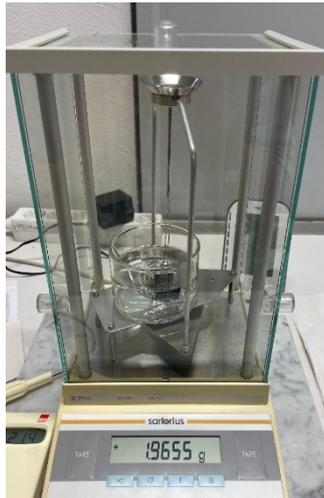
Um eine erste Aussage über einen Werkstoff zu treffen, können über eine Analyse des Gefüges Rückschlüsse auf die Werkstoffqualität gezogen werden. Eine Möglichkeit zur Beurteilung der Porosität im Gefüge stellt die Ermittlung der Dichte dar. Diese wurde für die drei Keramiken über das Archimedes-Prinzip bestimmt. Aufgrund später beobachteter Auffälligkeiten im Zuge der mechanischen Prüfung, wurde des Weiteren das Gefüge auch im Mikroskop auf Porosität, Inhomogenitäten und Zweitphasen untersucht.

5.2.1) Dichte nach Archimedes

Um die Dichte eines Körpers zu bestimmen, existieren verschiedene Möglichkeiten. Festgelegt sind diese in den Normen DIN EN 1 389, DIN EN 623-2 sowie DIN EN 60 672-2. Bei der Bestimmung der geometrischen Rohdichte ρ nach Norm DIN EN 623-2 über die Formel

$$\rho = \frac{m_L}{V} \quad (1)$$

muss das Probenvolumen V durch Abmessen und Berechnen sowie das Gewicht m_L mittels Wägen bestimmt werden. Die Maße zur Berechnung des Probenvolumens stellen jedoch eine potenzielle Fehlerquelle dar. Daher wurde die Dichte im Zuge dieser Arbeit über einen anderen Weg ermittelt. Umgesetzt wurde die Dichtebestimmung mittels des Archimedischen Prinzips. Der dafür benötigte Messaufbau ist in Abb. 21 dargestellt. Hierbei wird die Probe im ersten Schritt an der Luft gewogen (1) und dieser Wert als m_L notiert. Als Messschritt zwei erfolgt eine Positionierung der Probe im mit Wasser gefüllten Behälter neben der Waagschale (2). Dabei ist darauf zu achten, dass sich die Probe vollständig unter Wasser befindet und keine Luftbläschen an der Probenoberfläche oder der Aufhängung haften. In diesem Zustand wird die Waage tariert. Im letzten Schritt wird die Probe, ohne aus dem Wasser aufzutauchen, auf die sich im Wasser befindende Waagschale (3) gelegt und das Gewicht der Probe im Wasser m_W notiert. [13, 46, 47]



- 1 Messung m_L
- 2 Trieren
- 3 Messung m_W

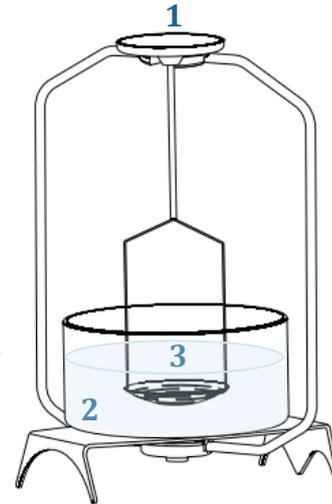


Abb. 21: Aufbau einer Waage zur Dichtebestimmung nach Archimedes (adaptiert aus [44])

Mit Kenntnis der temperaturabhängigen Dichte des Wassers ρ_W , sowie der beiden ermittelten Werte m_L und m_W , kann die Dichte der Probe mit Hilfe der Formel

$$\rho = \frac{m_L * (\rho_W - 0,0012)}{m_L - m_W} + 0,0012 \quad (2)$$

berechnet werden. Die Wassertemperatur wurde mit einem Thermometer gemessen. Mit der bekannten Temperatur kann die entsprechende Dichte des Wassers aus Tabelle 26 im Anhang abgelesen werden. Der Korrekturfaktor 0,0012 entspricht der Dichte der Luft unter Normalbedingungen. Dieser Korrekturfaktor ist notwendig, um den Einfluss des luftbedingten Auftriebs bei den Messungen der Proben an Luft zu berücksichtigen. Jede Probe wurde dreimal an der Luft (Messschritt 1) und fünfmal im Wasser (Messschritt 3) gewogen, um etwaige Messungenauigkeiten zu minimieren. Die Mittelwerte der drei beziehungsweise fünf Messungen werden für m_L und m_W eingesetzt. [13, 46, 47]

Auch, wenn bei dieser Vorgehensweise eine separate Berechnung des Volumens nicht notwendig ist, wurden für die Messreihen möglichst ähnlich große, quaderförmige Prüfkörper herangezogen. Um die Schwankung in der Dichte der Einzelproben berücksichtigen und abschätzen zu können, wurde die Dichte von je sechs (bei MoSi₂ und SiC) bzw. acht (bei Si₃N₄) Proben ermittelt. Verwendet wurde die in obiger Abb. 21 links abgebildete Waage Sartorius BL 210S.

Die Messdaten befinden sich im Anhang und können dort in Tabelle 27 bis Tabelle 29 nachgeschlagen werden. Für die Auswertung wurde jeweils der Mittelwert der drei Messungen an der Luft sowie der fünf Messungen unter Wasser gebildet und in Formel 2 eingesetzt. Aus den so erhaltenen Werten für die Probendichte wurden über alle sechs bzw. acht Proben wiederum der Mittelwert und die Standardabweichung gebildet. Die ermittelten Werte für die drei Keramiken sind in nachstehender Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1: Ergebnisse Dichte

Material	Dichte ρ [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]		Literaturvergleich
MoSi ₂	5,534	$\pm 0,004$	6,24 [3], 6,29 [39]
SiC	3,228	$\pm 0,086$	2,55-3,21 [3], 3,18-3,40 [27], 3,23 [43], > 3,15 (DB)
Si ₃ N ₄	4,036	$\pm 0,003$	2,30-3,35 [3], 3,20 [44], < 4,10 (DB)

Im Vergleich mit den Literaturwerten, sowie den Angaben in den Datenblättern (DB), entspricht die ermittelte Dichte von SiC am ehesten den Erwartungen. Während MoSi₂ eher unterhalb der Literaturwerte liegt, übersteigt die Dichte von Si₃N₄ diese, stimmt jedoch gut mit dem vom Datenblatt vorgegebenen Wert überein. Hauptursache für die Abweichungen ist die anfänglich erwähnte Variation hinsichtlich der Zusammensetzung der Proben. Weitere mögliche auftretende Fehlerquellen sind die Adhäsion der Flüssigkeit am ins Wasser getauchten Bügel, an der Probe anhaftende Luftbläschen sowie die begrenzte Genauigkeit (0,1 mg) der Analysewaage. Außerdem wurde der Korrekturfaktor für den Luftauftrieb als konstant angenommen und daher die (wenn auch nur geringen) Schwankungen der Dichte der Luft in Abhängigkeit von Temperatur und Luftfeuchtigkeit nicht berücksichtigt.

5.2.2) Gefügeanteil der Zweitphase

Für einen detaillierteren Eindruck in Bezug auf die Zusammensetzung der Prüfkörper kann eine Analyse des Gefüges unter Zuhilfenahme von Mikroskopen erfolgen. Durch Polieren der Proben kann das Gefüge mit einem Lichtmikroskop (LiMi) und einem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht werden. Dabei lassen sich Inhomogenitäten wie Einschlüsse oder Anreicherungen einer Zweitphase erkennen und beispielsweise Rückschlüsse auf etwaige Schwankungen hinsichtlich der Materialkennwerte ziehen. Alle drei Werkstoffe wurden mittels LiMi und REM in Bezug auf die Porosität und mögliche Gefügeinhomogenitäten untersucht. Ein besonderes Augenmerk bei der Untersuchung der Mikrostruktur galt dem SiC, welches bei der im nachstehenden Kapitel 5.3) beschriebenen E-Modul-Messung sowie der Festigkeitsbestimmung über Vier-Punkt-Biegung starke Streuungen aufwies.

In Abb. 22 ist ein Vergleich zwischen den inhomogenen Gefügen einer MoSi₂- (a) und einer SiC-Probe (b) sowie einer deutlich homogeneren Mikrostruktur einer Si₃N₄-Probe (c) dargestellt. Für die Aufnahmen wurde das Rasterelektronenmikroskop *Jeol JCM-6000 Plus (Benchtop SEM)* verwendet.

Es lässt sich feststellen, dass Si₃N₄ zwar eine leicht erkennbare Gefügeinhomogenität aufgrund einer ungleichen Verteilung der beiden Phasen des Gefüges, jedoch keine Porosität aufweist. Im Gegensatz dazu besteht das Gefüge von MoSi₂ aus vielen Poren und einer weniger feinen verteilten zweiten Phase. Allerdings weisen die Poren in MoSi₂ im Vergleich mit den ungleich großen Poren im SiC-Gefüge eine homogenere Verteilung auf. Die ausgeprägte, inhomogene Porenverteilung in SiC kann die Ursache für die, in Kapitel 5.3) beschriebenen, variierenden E-Modul- und Festigkeitswerte sein.

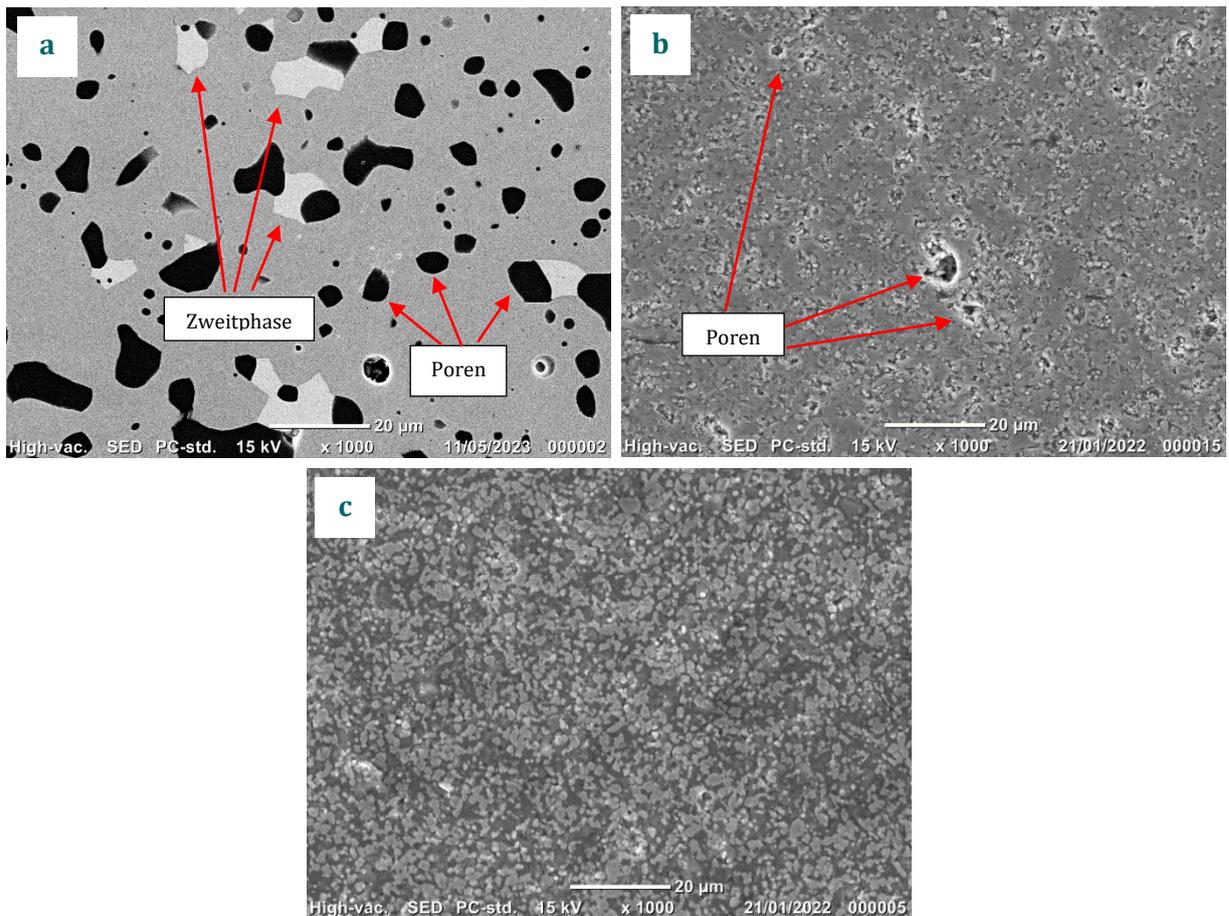


Abb. 22: REM-Aufnahme von (a) MoSi₂-Gefüge, (b) SiC-Gefüge und (c) Si₃N₄-Gefüge

5.3) Mechanische Prüfung

Über die mechanische Prüfung werden Materialeigenschaften, die für eine zielgerichtete Werkstoffwahl entscheidend sind, ermittelt. Im Zuge dieser Arbeit wurden verschiedene Methoden zur Ermittlung der bei Fügeprozessen und Thermospannungen relevanten Biegefestigkeit σ_b herangezogen. Darüber hinaus wurde der E-Modul, die Rissbruchzähigkeit sowie die Härte nach Vickers bestimmt, welche Einfluss auf das Füge- und Erosionsverhalten haben. Wichtig zu vermerken ist, dass die mechanischen Eigenschaften von der Mikrostruktur und damit auch von der Porenverteilung abhängen. Ein höherer Porengehalt vermindert beispielsweise die Werte für den E-Modul. [3]

Für die statistische Auswertung wird aufgrund des spröden Werkstoffverhaltens von Keramiken die Weibullverteilung herangezogen. Diese hat sich als Beschreibungsmodell für das Versagensverhalten von Keramiken bewährt. Die Weibulltheorie basiert auf der Annahme der Weakest-Link-Hypothese, welche besagt, dass das Bauteil aufgrund des größten kritischen Defekts versagt. Dieses Verhalten lässt sich beispielsweise daran

erkennen, dass mit größer werdendem beanspruchten Volumen die Festigkeitswerte von Keramiken im Allgemeinen abnehmen. Die Begründung liegt in der Tatsache, dass die Wahrscheinlichkeit, einen kritischen Defekt in einem größeren Volumen zu finden höher ist, als in einem kleinen Volumen. Die Festigkeitsverteilung von Keramiken ist daher direkt von der Defektgrößenverteilung im Material abhängig. [3, 13, 32-34, 48]

Die Auswertung kann nach den Normen ASTM C 1239-07 oder EN 843-5, nach der in dieser Arbeit ausgewertet wird, erfolgen. Hierfür wird im ersten Schritt die Wahrscheinlichkeit, dass sich im Volumen V ein kritischer Defekt befindet, ermittelt. Da bereits ein einziger kritischer Defekt zum Versagen führt, entspricht diese Wahrscheinlichkeit, einen solchen kritischen Defekt zu finden, der Bruchwahrscheinlichkeit. Diese wird über die Weibullverteilung

$$F(V, \sigma) = 1 - \exp \left[- \frac{V}{V_0} \left(\frac{\sigma_f}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (3)$$

ausgedrückt. Hierbei sind V_0 und σ_0 die Normierungsgrößen, m der Weibullmodul, der die Steigung der Gerade und damit die Breite der Verteilung angibt, und σ_f die Versagensspannung. Die auch als charakteristische Festigkeit bezeichnete Spannung σ_0 repräsentiert das 63. Perzentil. Das heißt, die Wahrscheinlichkeit, dass eine Probe bei oder unter der Spannung σ_0 versagt, liegt bei 63 %. Die Darstellung der Weibullverteilung erfolgt in einem Weibulldiagramm. Für die Erstellung eines solchen Diagramms wird die Gleichung (3) zu

$$\ln \left(\ln \left(\frac{1}{1-F} \right) \right) = \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) + m * \ln \left(\frac{\sigma_f}{\sigma_0} \right) \quad (4)$$

umgeformt und doppelt logarithmiert. Auf der Abszisse wird die logarithmierte Bruchspannung aufgetragen. Damit werden die Achsen so skaliert, dass die Verteilung als Gerade, die so genannte Weibullgerade, darstellbar ist. Solche Weibulldiagramme sind in den Folgekapiteln im Zuge der Auswertungen dargestellt. Die Parameter der Weibullverteilung können in Form von Schätzwerten über die Maximum-Likelihood-Methode numerisch ermittelt werden. Für eine repräsentative Aussage über eine Versagensverteilung einer Prüfserie ist ein Probenumfang von mindestens 30 Stück erforderlich, sowie eine Angabe der 90 %-Konfidenzintervalle für σ_0 und m sinnvoll. [32, 35, 48-51]

5.3.1) Biegefestigkeit

Es wurde bereits in Kapitel 3.3.3) darauf hingewiesen, dass die Biegefestigkeit die gängigste Größe zur Festigkeitsabschätzung von keramischen Werkstoffen ist. Diese kann über verschiedene Versuche ermittelt werden. In den Normen DIN EN 60 672-2, DIN EN 843-1 und DIN EN 820-1 werden mögliche Prüfverfahren zur Bestimmung der Biegefestigkeit beschrieben. Zu den Verfahren, die einen einachsigen Spannungszustand in der Probe hervorrufen, zählen die Drei-Punkt-Biegung (3PB) sowie die Vier-Punkt-Biegung (4PB). Für beide wird üblicherweise ein balkenförmiger Prüfkörper verwendet, jedoch

wird die 4PB der 3PB meist vorgezogen, da durch die vier Rollen ein größerer Bereich mit konstantem Biegemoment erzeugt wird als bei drei Rollen. Für platten- oder scheibenförmige Probengeometrien kann die Belastung zweiachsig erfolgen. Unter diese so genannten biaxialen Festigkeitstests fallen die Versuche Ring-auf-Ring (engl. Ring-on-ring, RoR), Stempel-auf-drei-Kugeln (engl. Punch- or Piston-on-three-Balls, P3B), Kugel-Ring (engl. ball-on-ring, BoR) sowie der Vier-Kugel-Versuch (engl. Ball-on-three-balls, B3B). [3, 13, 50, 52-55]

Im Zuge dieser Arbeit wurden die SiC- sowie die Si₃N₄-Proben ausschließlich der 4PB unterzogen, die MoSi₂-Proben durchliefen drei Versuchsreihen im B3B-Test und eine im RoR-Test. Die Ergebnisse werden aufgrund fehlender Angabe der Prüfmethode bei den gefundenen Literaturwerten nicht mit diesen verglichen, da die Festigkeitswerte, wie bereits in 3.3.3) erläutert, von der Methode abhängen.

Vier-Punkt-Biegung

Für die Ermittlung der Biegefestigkeit über 4PB wird ein balkenförmiger Prüfkörper zwischen den beiden Last- und den beiden Auflagerrollen eingespannt und bis zum Bruch belastet. Geprüft und ausgewertet wurde nach der Norm EN 843-1 [52]. Verwendet wurde hierfür die Universalprüfmaschine von *Zwick/Roell Z010* mit einem 40/20-Auflager, wie in Abb. 23 dargestellt.

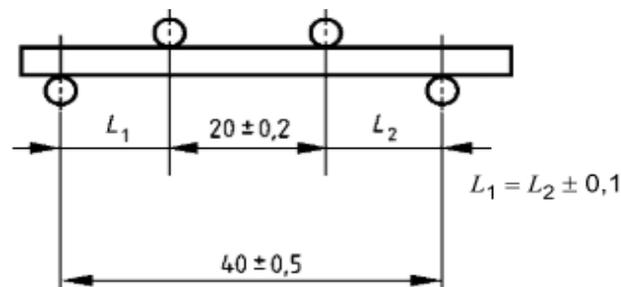


Abb. 23: Versuchsaufbau 4PB [52]

Im Zuge der Arbeit wurden 15 (SiC) bzw. 16 (Si₃N₄) Proben geprüft. Für das Lager mit Rollenabstand 40 mm (Auflagerrollen) und 20 mm (Lastrollen) wurden Proben mit den Maßen 3 mm × 4 mm × 45 mm und Fase an den Kanten der zugbeanspruchten Seite gefertigt. Weitere Versuchsparameter sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2: Maschinenkonfiguration 4PB

Maschine	Universalprüfmaschine Zwick/Roell
Kraftmessdose	10 kN
Auflager	4PB, 40/20 mm
Probenabmessungen	3 mm × 4 mm × 45 mm
Vorkraft F_0	10 N
Maximalkraft F_{max}	666 N (SiC), 1097 N (Si ₃ N ₄)
Prüfgeschwindigkeit $v_{Prüf}$	2,0 mm/min

Die Bruchspannungen σ_f wird aus den erhaltenen Bruchkräften F_f unter Zuhilfenahme der Probenabmessungen (Breite b , Höhe h), und dem Mittelwert der Abstände L zwischen den Achsen der inneren und äußeren Auflagerrolle mittels der Formel

$$\sigma_f = \frac{3 * F_f * L}{b * h^2} \quad (5)$$

berechnet. [52]

Mit diesen Werten wird in weiterer Folge die oben beschriebene Weibullverteilung über die Maximum-Likelihood-Methode ermittelt. In Abb. 24 sind die Weibullverteilungen der beiden Serien dargestellt. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse überblicksmäßig zusammengefasst.

Tabelle 3: Ergebnisse 4PB (SiC und Si₃N₄)

Material	σ_0 [MPa]	KI ₉₀ [MPa]	m [-]	KI ₉₀ [-]
SiC	344	288 - 413	2,5	1,8 - 3,7
Si ₃ N ₄	831	810 - 854	16,8	12,0 - 23,9

Vergleicht man die beiden Materialien, lassen sich vor allem zwei Punkte erkennen. Einerseits der deutliche Unterschied in der charakteristischen Festigkeit σ_0 , welche bei Si₃N₄ mit 831 MPa mehr als doppelt so hoch ist wie bei SiC mit 344 MPa. Andererseits ist der Weibullmodul m , ein Maß für die Streuung der Festigkeitswerte, für die SiC-Proben mit 2,5 sehr niedrig. Dies ist auch im Diagramm anhand der geringen Steigung zu erkennen, wobei diese einer großen Streuung der Festigkeitswerte entspricht. Mit 16,8 (größere Steigung, geringere Streuung) fällt auch dieser Wert für Si₃N₄ zufriedener aus.

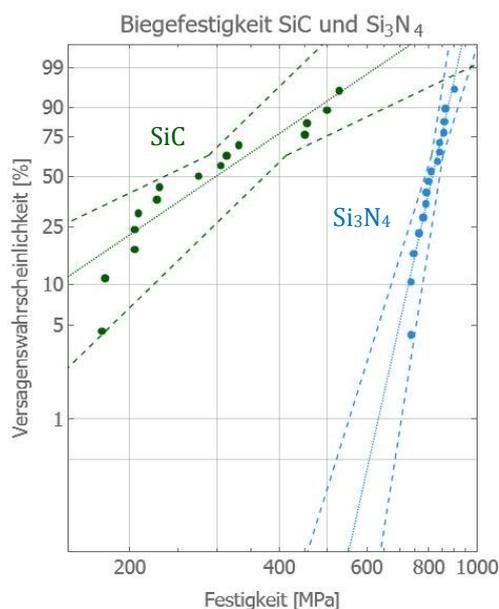


Abb. 24: Weibulldiagramm 4PB von SiC und Si₃N₄ (generiert mit Mathematica)

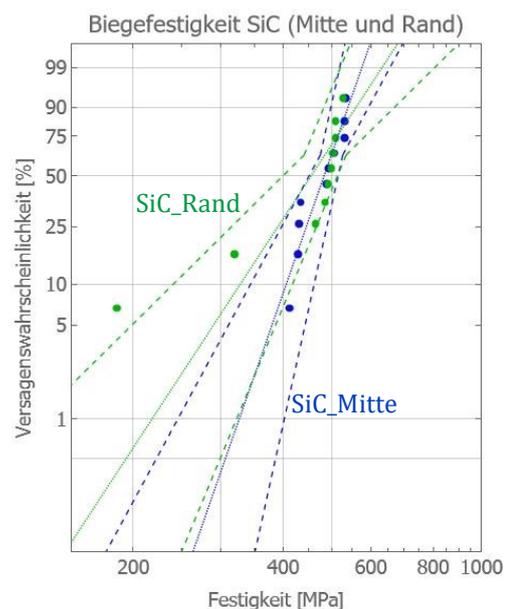


Abb. 25: Weibulldiagramm 4PB von SiC Mitte und Rand (generiert mit Mathematica)

Um eine mögliche Ursache für die starke Streuung der SiC-Serie feststellen zu können, wurde eine zweite Serie geprüft. Dabei wurde das Augenmerk auf einen möglichen Einfluss der Probenlage in der Ursprungsplatte (Mitte oder Rand) gelegt und daher je zehn Proben aus der Randzone sowie zehn aus der Plattenmitte gefertigt und als eigenständige Serien getestet. In Abb. 25 sind diese in einem Weibulldiagramm gegenübergestellt. Aufgrund der dichten Lage der beiden Geraden lässt sich mathematisch kein Unterschied in Bezug auf die Festigkeitseigenschaften ausmachen, die charakteristischen Festigkeiten sind statistisch gesehen ident. Allerdings lassen sich Abweichungen gegenüber der ersten Serie feststellen, wie in Tabelle 4 zu erkennen ist.

Tabelle 4: Ergebnisse 4PB SiC-Serien im Vergleich

Material	σ_0 [MPa]	KI ₉₀ [MPa]	m [-]	KI ₉₀ [-]
SiC (Serie 1)	344	288 - 413	2,5	1,8 - 3,7
SiC (Mitte)	500	475 - 527	10,8	7,0 - 17,0
SiC (Rand)	485	441 - 535	5,8	3,7 - 9,1
SiC (alle)	441	407 - 477	3,7	3,0 - 4,6

Einerseits steigen die beiden Weibullmoduli auf 5,8 bei den Randproben und bei den mittleren Proben sogar auf 10,8. Andererseits nimmt die charakteristische Festigkeit beider Teilserien zu. Die Verminderung des Weibullmodul lässt sich über die Lage der Proben argumentieren. Im Gegensatz zur ersten Serie wurde im Zuge der zweiten darauf geachtet, nur Proben einer ähnlichen Umgebung zu prüfen. Daher kann angenommen werden, dass die Mikrostruktur dieser Proben ähnlich und die Streuung der Messwerte daher geringer ist. Die Zunahme der Festigkeit lässt sich zum einen über die Ungewissheit der Probenfertigung der ersten Probenserie argumentieren. Eventuell wurden durch die Bearbeitung Oberflächendefekte eingebracht, welche die Festigkeit reduziert haben könnten. Zum anderen bestehen alle Serien aus nur sehr wenigen Proben, welche zusätzlich eine inhomogene Defektverteilung aufweisen. Für eine repräsentative Aussage der Ergebnisse ist, wie bereits erwähnt, ein Probenumfang von mindestens 30 Proben notwendig. Um diesen zu erreichen, wurden alle drei getesteten SiC-Serien gemeinsam ausgewertet. In Abb. 26 ist diese gemeinsame Auswertung (letzte Zeile in Tabelle 4) als Weibulldiagramm dargestellt. Vergleicht man die Weibullparameter mit den Teilserien, erkennt man einerseits eine weitere Verringerung des Moduls, andererseits eine charakteristische Festigkeit, welche statistisch nicht mehr von jenen Festigkeiten der einzelnen Teilserien unterscheidbar ist. Dass der Weibullmodul der gemeinsamen Auswertung größer als die erste Serie, jedoch geringer als die Rand- und Mittelserie ist, lässt sich auch hier über die Mikrostruktur erklären. Die beiden Serien mit lokal ähnlicher Mikrostruktur heben den Weibullmodul an, die Tatsache, dass die Einzelserien von unterschiedlichen Bereichen der Ausgangsplatte stammen, senken den Wert.

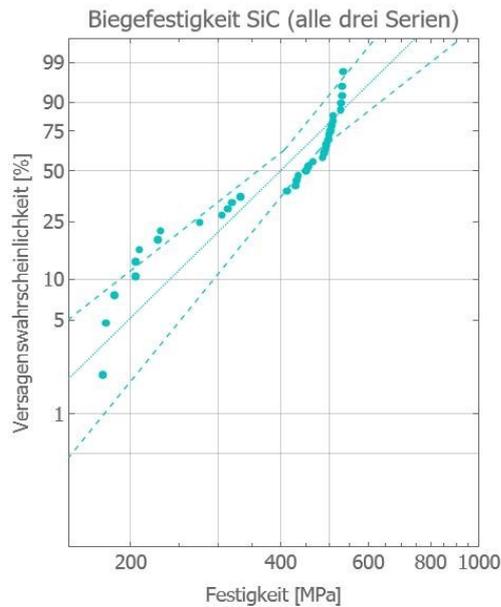


Abb. 26: Weibulldiagramm 4PB von SiC, alle Serien (generiert mit Mathematica)

Da für eine repräsentative Weibullauswertung der erwähnte Mindestumfang von 30 Proben gegeben sein muss, stellen die berechneten Weibullparameter nur Richtwerte dar. Diese werden trotz der fehlenden Genauigkeit in weiterer Folge für den Werkstoffvergleich und die Berechnungen herangezogen.

Aufgrund des auffallenden Festigkeitsverhaltens von SiC wurden fraktographische Untersuchungen durchgeführt. In den nachstehenden Aufnahmen sind Gefügeinhomogenitäten wie Poren und Risse als mögliche bruchauslösende Defekte markiert. Im Bereich der Risse sind Überreste eines Agglomerats erkennbar.

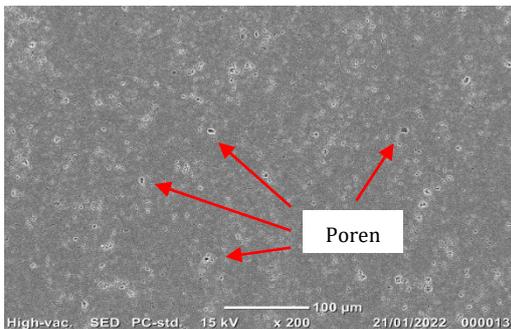


Abb. 27: Inhomogene Porenverteilung

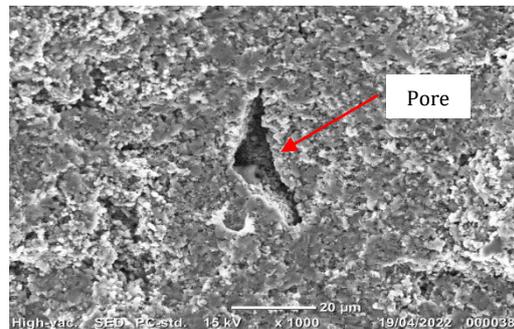


Abb. 28: Pore im Material

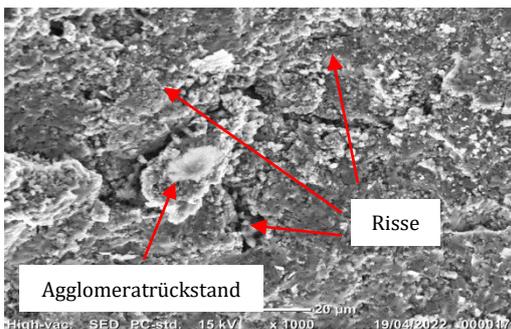


Abb. 29: Risse im Material

Vier-Kugel-Versuch (biaxial)

Im Gegensatz zum 4PB-Versuch werden die Proben beim B3B-Test (=Vier-Kugel-Versuch) einem zweiachsigen Spannungszustand ausgesetzt. Hierbei wird ein scheiben- oder plattenförmiger Prüfkörper auf drei Kugeln platziert, die vierte, so genannte Lastkugel, kommt oben auf. Über diese Lastkugel wird die Prüfkraft eingeleitet. Diese Versuchsanordnung inklusive der damit einhergehenden Spannungsverteilung in der Probe ist in Abb. 30 dargestellt.

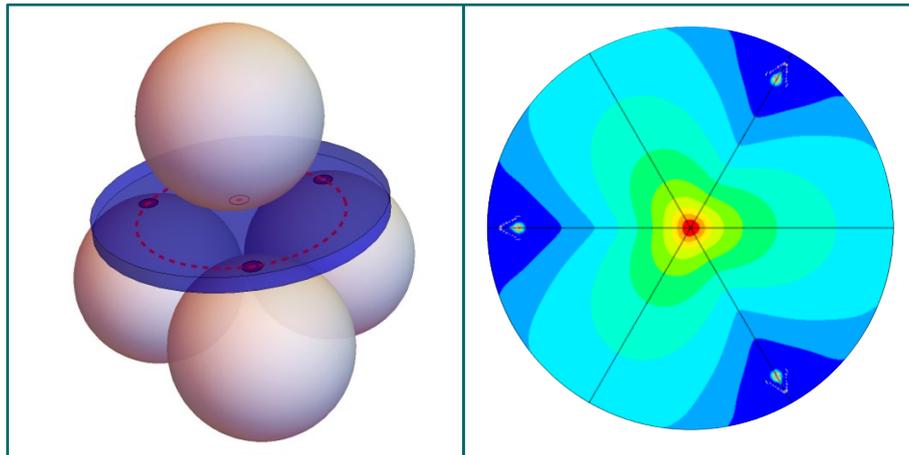


Abb. 30: Versuchsaufbau B3B-Test & Spannungsverlauf (*generiert mit Mathematica/Ansys*)

Wie in obiger Spannungsverteilung zu erkennen ist, herrscht die maximale Spannung in der Probenmitte. Diese Spannung wird als Bruchspannung σ_f bei der Bruchkraft F_f zur Ermittlung der Festigkeit über die Formel

$$\sigma_f = f * \frac{F_f}{t^2} \quad (6)$$

herangezogen. Dabei ist t die Probendicke, der Proportionalitätsfaktor f beschreibt den Einfluss der Prüfbedingungen. Er hängt von mehreren Parametern ab, darunter die Abmessungen des Prüfkörpers, die Größe und Position der Kugeln sowie die elastischen Eigenschaften von Proben- und Kugelmateriale. Für eine ausführlichere Erläuterung sei auf *Kriegesmann, 2009* [49] verwiesen. Vorteile bei den biaxialen Tests sind eine einfachere Probenpräparation, die Vermeidung von signifikanten Zugspannungen an den Prüfkörperkanten, eine realistischere Abbildung der im Einsatz auftretenden Spannungszustände, sowie eine bessere Erfassung der Defekte als unter einachsiger Belastung. Allerdings besitzen auch die biaxialen Festigkeitstests ihre Nachteile. Der B3B-Test weist zwar eine Toleranz gegenüber Abweichungen in der Probengeometrie sowie geringe Reibungseinflüsse auf, allerdings stellt sich die nur numerisch realisierbare Auswertung der dreiachsigen Symmetrie als herausfordernd dar. [49, 55]

Für die Arbeit wurden scheibenförmige B3B-Proben für zwei Serien mit 9 mm Durchmesser (jeweils 30 Proben) und für eine Serie mit 17,8 mm Durchmesser (19 Proben) aus dem MoSi₂-Heizstab gefertigt und diese dann geprüft. Bei einer der beiden 9 mm-Serien wurden die Proben vor Prüfbeginn mit einem Wassertropfen benetzt, um einen

möglichen Einfluss der Feuchtigkeit (siehe 3.3.3) auf das Versagensverhalten aufgrund unterkritischen Risswachstums beurteilen zu können. Die Daten zu den Versuchen können aus der Tabelle 5 abgelesen werden, ausgewertet wurde mit der oben beschriebenen Maximum-Likelihood-Methode und der Weibullverteilung. Die Ergebnisse sind in Abb. 31 und Tabelle 6 dargestellt. Auch an dieser Stelle sei angemerkt, dass aufgrund des limitierten Probenmaterials die Serie mit 19 Proben eigentlich zu klein ist, um eine repräsentative Verteilung darzustellen.

Tabelle 5: Maschinenkonfiguration B3B-Versuch

Maschine	Universalprüfmaschine Zwick/Roell
Kraftmessdose	200 N
Auflager	B3B, 22 L (Ø 9,6 mm, Kugeln: Ø 5,495 mm)
	B3B, 10 F (Ø 20 mm, Kugeln: Ø 13 mm)
Probenabmessungen	Ø 9 mm × 0,5 mm
	Ø 17,8 mm × 0,9 mm
Vorkraft F_0	5 N
Maximalkraft F_{max}	45 N
	162 N
Prüfgeschwindigkeit $v_{Prüf}$	0,8 mm/min
	1,0 mm/min

Tabelle 6: Ergebnisse B3B (MoSi₂)

B3B-Konfiguration	σ_0 [MPa]	KI ₉₀ [MPa]	m [-]	KI ₉₀ [-]
Ø 9 mm, Luft	327	321 - 335	15,0	11,8 - 19,2
Ø 9 mm, Wasser	298	293 - 304	17,9	14,1 - 23,0
Ø 17,8 mm, Luft	418	404 - 433	11,9	8,7 - 16,3

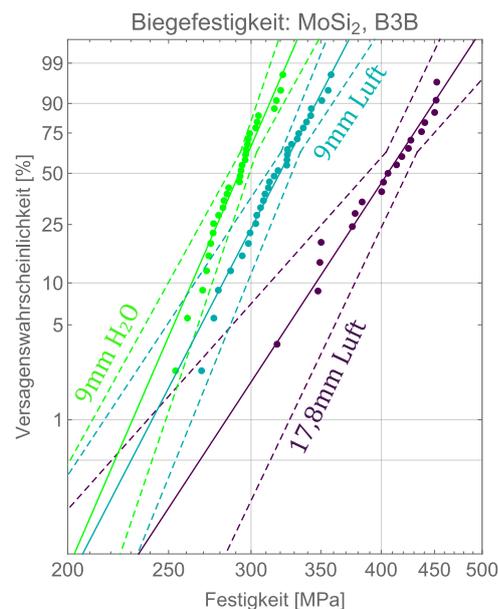


Abb. 31: Weibulldiagramm B3B von MoSi₂ (generiert mit Mathematica)

Alle drei Serien weisen einen ähnlichen Weibullmodul, also eine ähnliche Defektgrößenverteilung auf. Die Proben für die ersten beiden Serien wurden aus demselben Bereich des Heizstabes entnommen und mittels desselben Versuchsaufbaus geprüft. Der Unterschied in den Festigkeiten ist auf die Benetzung des Materials mit Wasser zurückzuführen. Dieses beschleunigt das unterkritische Risswachstum der kleinen Risse, die sich während des Versuchs bilden. Dadurch tritt ein früheres Versagen der Probe auf.

Der Zusammenhang zwischen einem größeren effektiven Volumen und der damit einhergehenden Abnahme der Festigkeit, wie anfangs in Kapitel 5.3) erläutert, kann hier nicht beobachtet werden. Hier weisen die größeren Prüfkörper mit einem Durchmesser von 17,8 mm sogar höhere Festigkeiten auf als jene mit 9 mm Durchmesser. Die Ursache liegt im Probenursprung, der zwar im selben Heizstab, jedoch dort in anderen Bereichen liegt. Eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Festigkeiten liefert der höhere elektrische Widerstand in Bereichen des Heizstabs mit kleineren Querschnitten. Ein verringerter Querschnitt könnte zu einer stärkeren Erwärmung und damit zu einer größeren Materialbeanspruchung während des Betriebs geführt haben. Die Folge sind geringere Festigkeiten der Proben mit dem kleineren Durchmesser von 9 mm. [3]

Ring-auf-Ring-Prüfung (biaxial)

Als weitere Möglichkeit der biaxialen Biegeprüfung hat sich der RoR-Test etabliert. Anstelle der vier Kugeln wird die Probe zwischen zwei verschiedenen großen Ringen geprüft. Um die bei diesem Versuch höheren Reibungseinflüsse zu verringern, werden die Proben auf der Druckseite mit einem Teflon-Klebeband präpariert, auf der zu prüfenden Zugseite wird eine Teflonfolie zwischen der Probe und dem größeren Lastring platziert. Auf ein Bekleben wird hier verzichtet, um das Versagensverhalten der Probe möglichst wenig durch die Folie zu beeinflussen. Eine Visualisierung des Messaufbaus sowie des probeninternen Spannungszustandes sind in nachstehender Abb. 32 zu sehen. [49]

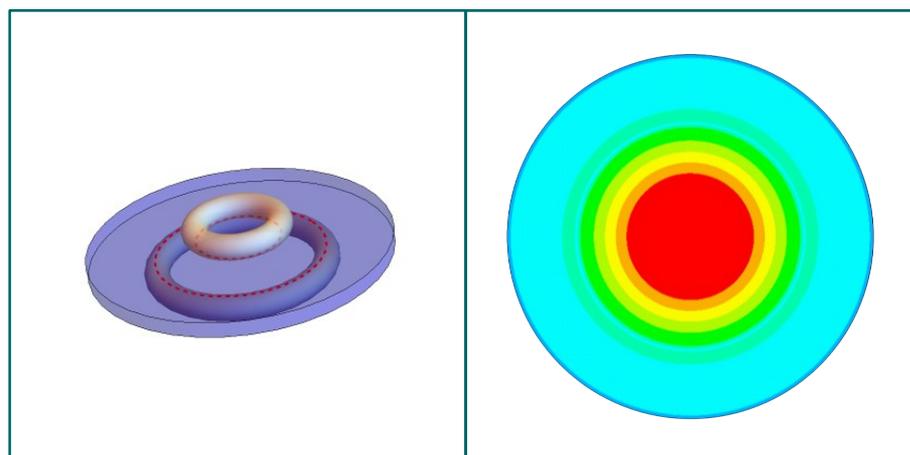


Abb. 32: Versuchsaufbau RoR-Test & Spannungsverlauf (generiert mit Mathematica/Ansys)

Die Berechnung der Versagensspannung σ_f erfolgt laut ASTM C 1499-5 über

$$\sigma_f = \frac{3 * F_f}{2 * \pi * t^2} * \left[(1 - \nu) * \frac{D_S^2 - D_L^2}{2 * D^2} + (1 + \nu) * \ln\left(\frac{D_S}{D_L}\right) \right] \quad (7)$$

mit bereits bekannter Probendicke t und Bruchkraft F_f , der Poissonzahl des Probenmaterials ν , sowie den Durchmessern des Auflagerrings D_S , des Lastrings D_L und der Probe D . Die hier mögliche, analytische Berechnung vereinfacht die Auswertung des RoR-Versuchs im Vergleich zum B3B-Test. Durch das Teflon-Klebeband kann zwar der Reibungseinfluss verringert werden, jedoch führt das Bekleben der Probe zu einer Stabilisierung dieser, was wiederum einen Einfluss auf das Versagensverhalten haben kann. Außerdem führen kleinste Unebenheiten der Prüfkörper bereits zur Veränderung des Kontaktbereichs der Krafteinleitung, was in einer Abweichung des idealisiert angenommenen Spannungszustandes resultiert. Dies führt zu Abweichungen der Ergebnisse, da die Berechnung auf der Annahme eines idealen Spannungszustands aufbaut. [49, 52, 55]

Tabelle 7: Maschinenkonfiguration RoR-Versuch

Maschine	Universalprüfmaschine Zwick/Roell
Kraftmessdose	10 kN
Auflager	RoR-B (Ø 9,99 mm / Ø 4,973 mm)
Probenabmessungen	Ø 17,8 mm × 0,9 mm
Vorkraft F_0	5 N
Maximalkraft F_{max}	604 N
Prüfgeschwindigkeit $v_{Prüf}$	0,8 mm/min

Als Erweiterung zu den B3B-Versuchen wurde eine Serie von 19 Proben mit einem Durchmesser von 17,8 mm mittels RoR-Prüfung getestet. Da bei dieser Methode ein größeres Volumen unter Spannung gesetzt wird, kann mit den ermittelten Festigkeitswerten von B3B- und RoR-Versuch und den dazugehörigen belasteten Volumina der Einfluss des effektiven Volumens dargestellt werden.

In obenstehender Tabelle 7 sind die Daten der Versuchskonfiguration angeführt, in Tabelle 8 sowie dem Weibulldiagramm in Abb. 33 sind die Ergebnisse des RoR-Versuchs gemeinsam mit jenen des B3B-Versuchs der größeren Proben dargestellt. Die Proben wurden aus dem Bereich des Heizstabes mit 17,8 mm Durchmesser gefertigt, waren also während des Einsatzes des Heizstabes einer vergleichbaren Belastung ausgesetzt wie die B3B-Proben mit demselben Durchmesser. Gut zu erkennen ist dies am identen Weibullmodul der beiden Serien, welcher auf eine gleiche Defektverteilung rückschließen lässt. Der Unterschied liegt nur in der Festigkeit, welche, wie aufgrund des größeren effektiven Volumens zu erwarten war, bei der RoR-Serie geringer ausfällt.

Tabelle 8: Ergebnisse RoR im Vergleich mit B3B (MoSi₂)

Versuchsmethode	σ_0 [MPa]	KI ₉₀ [MPa]	m [-]	KI ₉₀ [-]
B3B (Ø 17,8 mm)	418	404 - 433	11,9	8,7 - 16,3
RoR (Ø 17,8 mm)	284	275 - 295	11,9	8,7 - 16,5

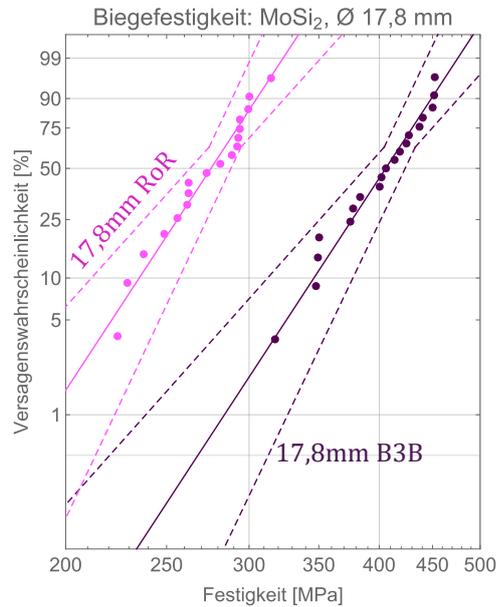


Abb. 33: Weibulldiagramm von MoSi₂, Vergleich B3B und RoR (generiert mit Mathematica)

Die allgemeine Formel für das effektive Volumen V_{eff} nach Weibull [33], dem Integral über das Volumen V , lautet

$$V_{\text{eff}} = \int_{\sigma > 0} \left(\frac{\sigma(\vec{r})}{\sigma_r} \right)^m dV \quad (8)$$

mit einer Referenzspannung σ_r , der vom Ort r abhängigen Zugspannung $\sigma(\vec{r})$ sowie dem Weibullmodul m . Der Zusammenhang zwischen effektivem Volumen und spezifischer Festigkeit wird über die Formel

$$\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} \right)^m = \frac{V_2}{V_1} \quad (9)$$

beschrieben. [32, 33]

In nachstehender Tabelle 9 sind die effektiven Volumina der 4PB-Serien, der B3B-Serien sowie der RoR-Serie zusammengefasst. Da das effektive Volumen vom vorliegenden Weibullmodul abhängig ist, variiert dieses auch bei gleichem Prüfverfahren. Es wurde das effektive Volumen für 4PB über alle SiC-Serien und die eine geprüfte Si₃N₄-Serie gebildet, ebenso wurde das effektive Volumen für die RoR-Versuche berechnet. Für jenes der B3B-Versuche wurde das effektive Volumen anhand der größeren Proben mit 17,8 mm Durchmesser ermittelt.

Tabelle 9: Effektive Volumina für die verschiedenen Biegeprüfungen

Prüfmethode	Material	Details	Effektives Volumen
4PB	SiC	Über alle Serien	30 mm ³
4PB	Si ₃ N ₄		6 mm ³
B3B	MoSi ₂	17,8 mm	0,000011 mm ³
RoR	MoSi ₂	17,8 mm	0,64 mm ³

Mit Formel (9) ergibt sich, dass unter Berücksichtigung der effektiven Volumina Si₃N₄ tatsächlich die höchste Festigkeit besitzt. SiC hingegen weist die niedrigste Festigkeit in Bezug auf das effektive Volumen auf.

In Abb. 34 ist dieser Einfluss des effektiven Volumens auf die Festigkeit dargestellt. Dieser lässt erkennen, dass die Kenntnis des Prüfverfahrens bei der Interpretation von Festigkeiten nicht nur hinsichtlich des Spannungszustandes, sondern auch in Bezug auf das geprüfte Volumen unerlässlich ist.

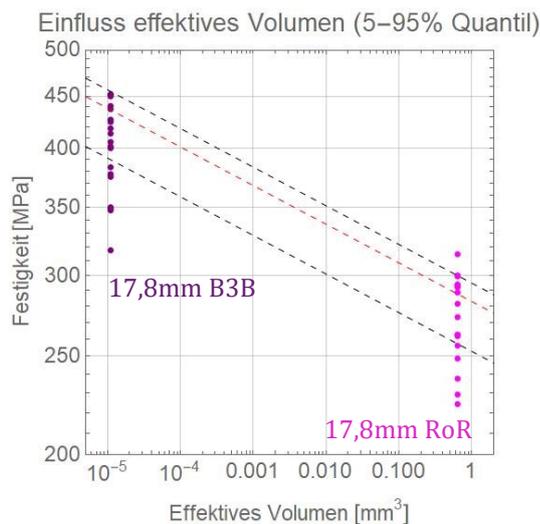


Abb. 34: Abhängigkeit der Festigkeit vom effektiven Volumen (generiert mit Mathematica)

Fraktographie

In den nachstehenden Mikroskopaufnahmen sind repräsentativ zwei zerbrochene Proben dargestellt. In Abb. 35 ist ein klassisches Bruchbild eines B3B-Versuchs, in Abb. 36 das Bruchbild eines RoR-Versuchs zu sehen. Es lässt sich bei beiden Bildern ein Bruchausgang von der Mitte der Probe erkennen. Die B3B-Probe zeigt die typische Bruchbildung in drei Richtungen aufgrund der dreiaxialen Spannungssymmetrie. Bei der RoR-Probe ist der Abdruck des Auflagerrings mit einem Bruchausgang innerhalb desselben zu sehen.

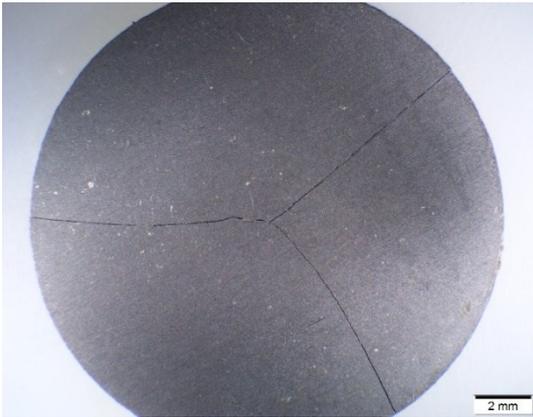


Abb. 35: Bruchbild B3B-Versuch

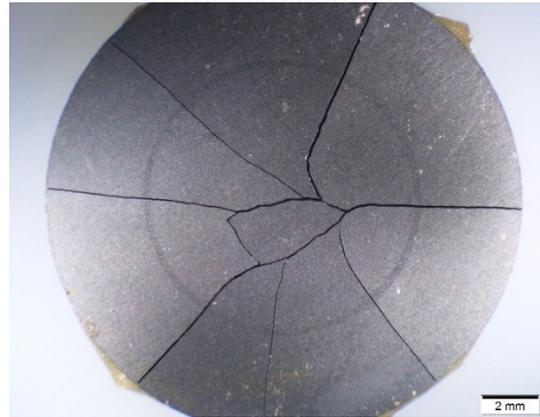


Abb. 36: Bruchbild RoR-Versuch

Untenstehend folgen Aufnahmen von Bruchflächen mit Bruchausgängen an Poren und Einschlüssen. In Abb. 37 ist in ein Bruchausgang an einer oberflächlichen Pore dargestellt. Dies ist eine von zwei für diese Probenserien typischen Versagensursachen. Der zweite, deutlich häufiger vorkommende Bruchausgang, sind Einschlüsse. Ein solcher ist in Abb. 38 zu erkennen. Die Mehrheit der untersuchten Proben wies einen Bruchausgang an solchen Einschlüssen auf.

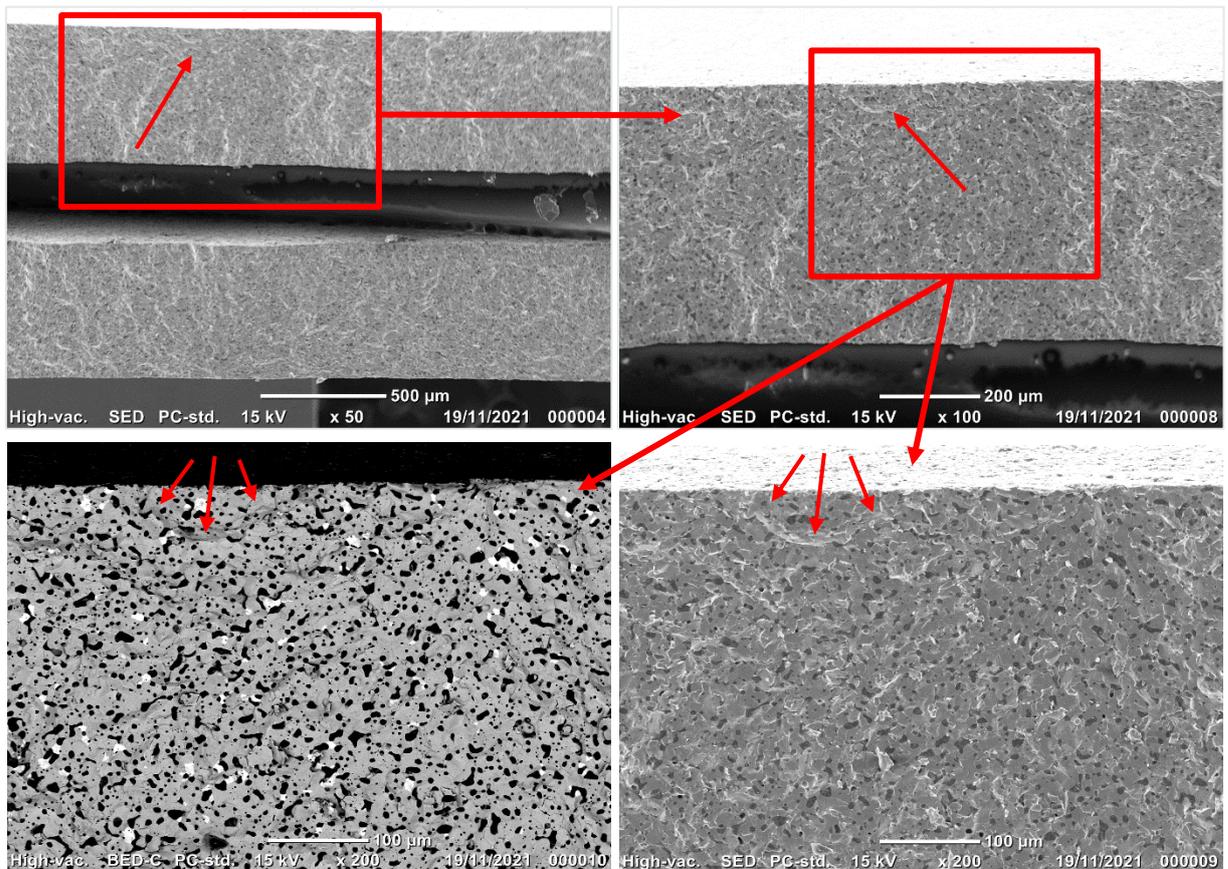


Abb. 37: Bruchfläche mit oberflächlicher Pore am Bruchausgang

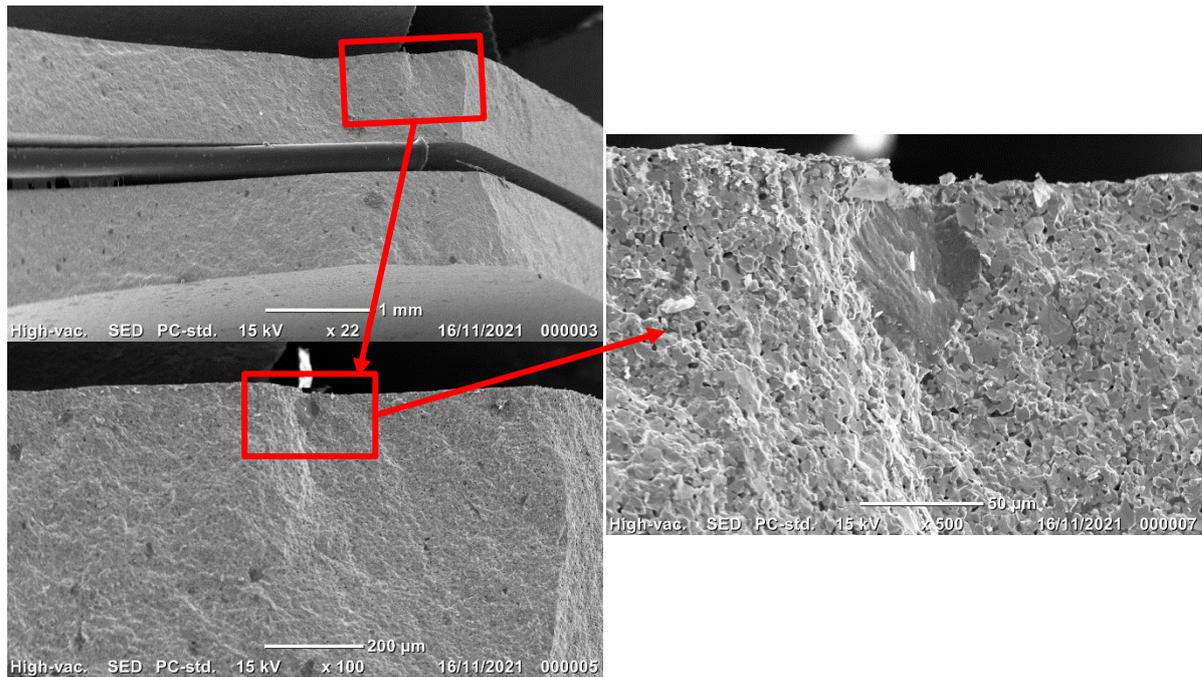


Abb. 38: Bruchfläche mit Einschluss am Bruchausgang

5.3.2) Rissbruchzähigkeit

Typischerweise werden zur Bestimmung der Rissbruchzähigkeit Biegeprüfungen herangezogen. Die beiden einfachsten Methoden zur Ermittlung des kritischen Spannungsintensitätsfaktors K_{Ic} sind die bereits aus den vorherigen Versuchen bekannten 3PB- und 4PB-Tests. [34, 56]

Im Zuge dieser Arbeit erfolgten Prüfung und Auswertung gemäß DIN EN ISO 23146 mittels 4PB an gekerbten Balken (SEVNB). Hierbei wird auf der zugbeanspruchten Probenseite eine scharfe Kerbe eingebracht, welche einen Riss im Material simulieren soll, wobei sich dieser unter Belastung ausbreitet. Diese Methode ist sowohl zuverlässiger als auch einfacher in der Umsetzung als beispielsweise die in ASTM C 1421-01B beschriebenen Methoden. [34, 57, 58]

Der Spannungsintensitätsfaktor für Mode-I-Belastungen K_I (siehe Kapitel 3.3.3) hängt von der senkrecht zur Rissebene wirkenden Spannung sowie der Geometrie von Riss und Bauteil ab. Über die ermittelte Versagensspannung σ_f und die Kerbtiefe a sowie die Geometrie von Riss und Bauteil, die über den Geometriefaktor Y berücksichtigt wird, kann mit der Formel

$$K_{I,f} = \sigma_f * \sqrt{\pi * a} * Y = K_{Ic} \quad (10)$$

der Spannungsintensitätsfaktor beim Versagen ($K_{I,f}$), welcher dem kritischen Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} entspricht, bestimmt werden. Der Geometriefaktor für diesen SEVNB-Prüfablauf kann vereinfacht mit dem Wert von 1,12 angenommen werden. [13, 19, 34]

Tabelle 10: Maschinenkonfiguration Rissbruchzähigkeit

Maschine	Universalprüfmaschine Zwick/Roell
Kraftmessdose	10 kN
Auflager	4PB, 40/20 mm
Probenabmessungen	3 mm × 4 mm × 50 mm
Vorkraft F_0	10 N
Maximalkraft F_{max}	80 N (MoSi ₂), 108 N (SiC), 136 N (Si ₃ N ₄)
Prüfgeschwindigkeit $v_{Prüf}$	0,5 mm/min

Die Proben wurden zunächst vermessen und anschließend hochkant in der Mitte mit Diamantpaste und Rasierklinge eingekerbt. Dafür wurden herkömmliche Rasierklingen und Diamantpasten mit zuerst 6 µm, dann 1 µm Korngröße verwendet. Um der Norm zu entsprechen, wurde jede Kerbe im Lichtmikroskop vermessen, um zu überprüfen, ob die Kerbtiefe sowie der Kerbradius in den erforderlichen Bereichen liegen. Anschließend wurden die Proben in der Universalprüfmaschine mittels 4PB bis zum Bruch belastet. Die Maschinenkonfiguration ist aus Tabelle 10 zu entnehmen, Bilder der Kerben sind in Abb. 39 zu sehen. Für die Auswertung wurde der Geometriefaktor nach DIN EN ISO 23146 berechnet und anschließend Mittelwert und Standardabweichung der Messreihe für K_{Ic} gebildet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: Ergebnisse Rissbruchzähigkeit

Material	K_{Ic} [MPa * \sqrt{m}]		Literaturvergleich
MoSi ₂	3,12	± 0,08	2,7-5,9 [59]
SiC	2,99	± 0,31	4,0-8,5 [26], 4,0 (DB)
Si ₃ N ₄	4,77	± 0,36	6,3 (DB)

Die Bruchzähigkeit von MoSi₂ liegt, wie ein Vergleich zeigt, im Bereich der Literaturwerte. Die Bruchzähigkeiten von SiC und Si₃N₄ liegen hingegen unter den in der Literatur gefundenen Werten. Da das Gefüge das Rissfortschrittverhalten wesentlich beeinflusst, kann der Anteil von Zweitphasen ein möglicher Grund für die verminderte Rissbruchzähigkeit sein. Ist diese zweite Phase spröde oder bilden sich schwächere Korngrenzen aus, wird der kritische Spannungsintensitätsfaktor dadurch herabgesetzt. Eine Unsicherheit hinsichtlich der Berechnung bringt die Vermessung der Kerb- und Probengeometrie mit sich. Diese gehen beide direkt in die Berechnung des Spannungsintensitätsfaktors ein. Auch eine Abweichung der Kerbgeometrie vom idealen Riss kann einen Einfluss auf die Ergebnisse haben. In Abb. 39 lässt sich die Abweichung hinsichtlich der Parallelität der Kerbflanken bei MoSi₂ (a) gut erkennen, im Vergleich dazu ist die Kerbe in Si₃N₄ (c) deutlich besser ausgeführt.

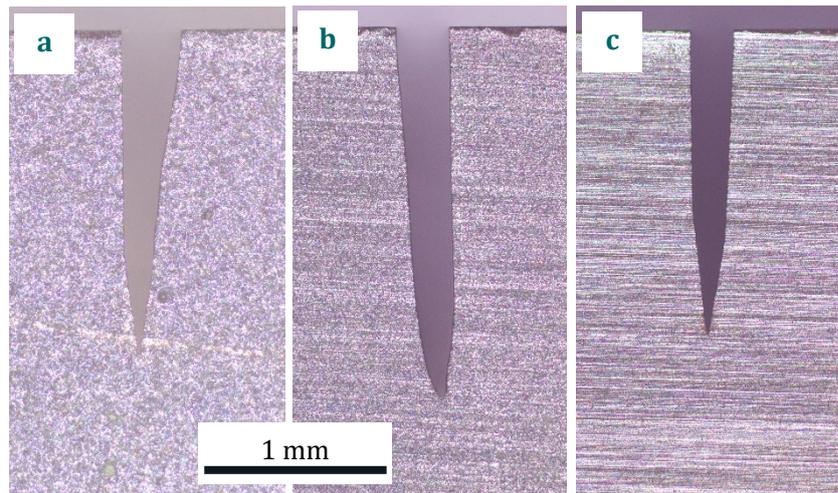


Abb. 39: Kerben in MoSi₂ (a), SiC (b) und Si₃N₄ (c)

5.3.3) E-Modul

Die Kenntnis des E-Moduls lässt Rückschlüsse auf das Werkstoffverhalten zu. Er gibt nicht nur Auskunft über das mechanische Verhalten von Werkstoffen, sondern beeinflusst – ebenso wie die thermische Ausdehnung, die thermische Leitfähigkeit oder die Dichte – die Thermoschockbeständigkeit des Materials. Der E-Modul kann über die in den Normen DIN EN 843-2, DIN EN 60 672-2 oder ATSM C 1259 beschriebenen Prüfverfahren ermittelt werden. Für die Bestimmung der E-Modul-Werte von MoSi₂, SiC und Si₃N₄ wurden balkenförmige Prüfkörper, wie in Abb. 40 dargestellt, mit einem 3PB-Lager (40 mm) in die Prüfmaschine Microstrain ME 30/1 eingespannt. [3, 13, 60]

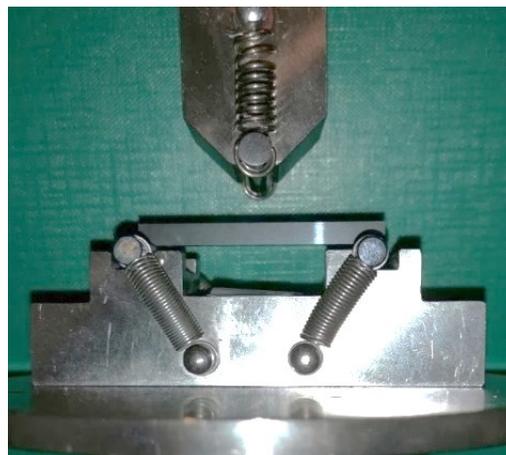


Abb. 40: Versuchsaufbau E-Modul-Messung

Die Prüfung und Auswertung erfolgte nach ÖNORM EN 843-2 mit Verfahren A.2 unter der Annahme eines isotropen elastischen Materialverhaltens. Dabei wird die Probe mehrmals auf Druck be- und wieder entlastet, ohne die Probe zu beschädigen. Über einen Wegaufnehmer wird die Durchbiegung der Probe unter Last gemessen, während die Kraftmessdose die dazugehörige Belastungskraft misst. Die Durchbiegung wird für jede Probe in Abhängigkeit von der Kraft in einem Diagramm, wie in Abb. 41 veranschaulicht,

dargestellt. Dabei ergeben sich Geraden mit der negativen Steigung k . Durch Umrechnung mit der Formel

$$E = -k * \frac{l^3}{4 * b * h^3} \quad (9)$$

können diese Geraden als Hooke'sche Gerade mit Steigung E im Spannungs-Dehnungs-Diagramm interpretiert werden. Dieser Wert für die Steigung entspricht dem E-Modul, l ist der Auflagerabstand des 3PB-Lagers, b und h sind die Probenbreite und -höhe. [60]

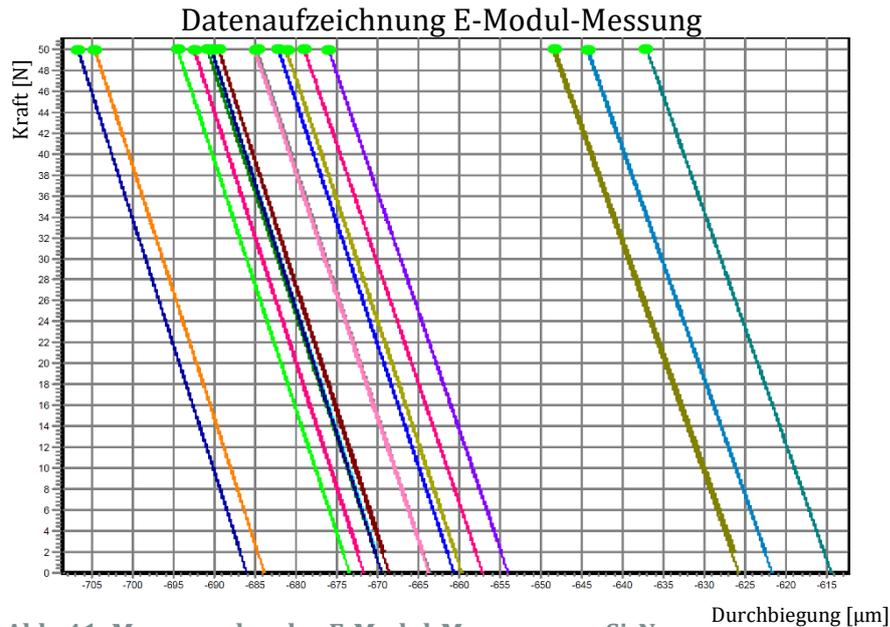


Abb. 41: Messgeraden der E-Modul-Messung von Si_3N_4

Es wurden sechs MoSi_2 -Proben, sechs SiC -Proben und acht Si_3N_4 -Proben gefertigt und beidseitig geprüft. In Tabelle 12 sind die Versuchsparameter, in Tabelle 13 die Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 12: Maschinenkonfiguration E-Modul-Messung

Maschine	Messphysik Microstrain
Kraftmessdose	100 N
Auflager	3PB, 40 mm
Probenabmessungen	3 mm × 4 mm × 50 mm
Vorkraft F_0	2 N
Maximalkraft F_{max}	50 N
Prüfgeschwindigkeit $v_{Prüf}$	0,5 mm/min

Tabelle 13: Ergebnisse E-Modul

Material	E [GPa]		Literaturvergleich
MoSi_2	306	± 2	370 [3], 207 [38], 242-377 [59]
SiC	357	± 42	480 [3] 280-330 [26], 211 [43], 370 (DB)
Si_3N_4	342	± 10	160-320 [3], 235 [44], 340 (DB)

Auch bei diesen Messungen lässt sich die, bei den Festigkeitstest bereits beschriebene, Streuung des mechanischen Verhaltens von SiC feststellen. Die Ergebnisse liegen, wie ein Vergleich mit der Literatur zeigt, in einem realistischen Bereich. Alle drei Materialien weisen ähnlich hohe Werte für den E-Modul auf.

5.3.4) Härte nach Vickers

Wie bereits in 3.3.4) erwähnt, handelt es sich bei der Härte um die Eigenschaft, dem Eindringen eines härteren Körpers entgegenzuwirken. Für die Härteprüfung kommen die verschiedensten Verfahren zum Einsatz. Die in Norm ISO 14705 definierte Vickershärte wurde zur Härtebestimmung für die vorliegende Arbeit herangezogen. Hierfür wird eine quadratische Diamant-Pyramide in den Werkstoff eingedrückt und dieser Härteeindruck anschließend vermessen. Ein Vickers-Eindruck ist in nachstehender Abb. 42 dargestellt. [13, 19, 26, 61, 62]

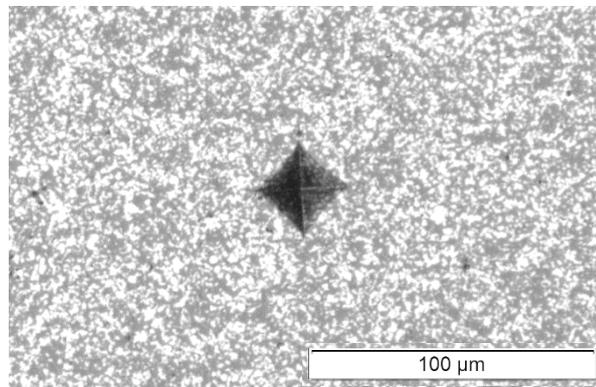


Abb. 42: Härteeindruck einer Vickerspyramide (HV1) in Si₃N₄

Um die Härte nach Vickers HV zu berechnen, wird der Mittelwert der beiden Eindruckdiagonalen d gebildet und gemeinsam mit der Prüfkraft F in die Formel

$$HV = 0,1891 * \frac{F}{d^2} \quad (11)$$

eingesetzt. Da die Prüfkraft direkt in die Berechnung eingeht, ist es wichtig, diese auch bei der Angabe der Härte anzuführen. Für monolithische Keramiken wird eine Kraft von 9,807 N, welche einer Belastung mit 1 kg entspricht, empfohlen und als HV1 angegeben. [13, 19, 61]

Für diese Arbeit wurde, wie empfohlen, die Härte HV1 bei einer Belastungszeit von 10 Sekunden ermittelt. Als Prüfkörper wurden Reststücke der 4PB- bzw. der B3B-Proben verwendet. Pro Material wurden drei Prüfkörper eingebettet und poliert. Mit dem Indenter 5158 wurden auf jedem Probenstück zehn Härteeindrücke eingebracht. Die Eindruckdiagonalen wurden anschließend mit dem Lichtmikroskop vermessen, um daraus einerseits die dimensionslose Vickershärte mit Formel 11, und andererseits die Härte H in GPa zu berechnen, welche über

$$H = 0,001854 * \frac{F}{d^2} \quad (12)$$

ermittelt werden kann. In Tabelle 14 sind die Ergebnisse für die Vickershärte sowie für die umgerechnete absolute Härte in GPa angegeben. [62]

Tabelle 14: Ergebnisse Härte

Material	HV1 [-]		H [GPa]		Literaturvergleich
MoSi ₂	890	± 33	9,4	± 0,35	900-1200 (8,2 GPa) [59]
SiC	2654	±155	28,1	± 1,64	1400-1700 (HV10) [26]
Si ₃ N ₄	1613	± 43	17,1	± 0,45	14,6 GPa (DB)

Alle drei Keramiken weisen exzellente Härtewerte auf. Im Vergleich zu aktuell für Zündkerzenelektroden verwendeten Edelmetallen liegen die Werte etwa zwei Größenordnungen darüber. So besitzt Rhodium beispielsweise eine Vickershärte von nur 0,13 GPa. Damit sticht SiC mit einem 200-fach höheren Wert von 28,1 GPa heraus. Diese hohen Härtewerte heben die Verschleißbeständigkeit deutlich an. Ob jedoch diese Art von mechanischen Verschleißigenschaften einen merklichen Einfluss auf die Erosionsprozesse während des Einsatzes der Zündkerzenelektroden haben, ist fraglich. Darauf beziehend folgt im letzten Kapitel 7) unter anderem eine mikroskopische Beurteilung der Erosion von MoSi₂-, SiC- und Si₃N₄-Elektroden, welche an einem Prüfstand getestet wurden.

5.4) Thermische Analyse

Neben den mechanischen Eigenschaften spielen für den Einsatz als Zündkerzenelektrode auch die physikalischen Eigenschaften eine erhebliche Rolle. Die Kenntnis des thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der thermischen Leitfähigkeit aber auch der spezifischen Wärmekapazität ist für die Werkstoffwahl hinsichtlich Abschätzung von möglichen Thermospannungen und der Thermoschockbeständigkeit von Bedeutung. Die Höhe von potenziell auftretenden Thermospannungen in Materialverbunden hängt von der Differenz der einzelnen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Werkstoffe ab. Daher lag der Fokus in der thermischen Analyse auf der Bestimmung der Wärmeausdehnung. [3]

5.4.1) Thermische Ausdehnung

Der thermische Ausdehnungskoeffizient α wird als relative Längenänderung Δl bei einer Temperaturdifferenz ΔT von 1 K angegeben und ist über

$$\alpha = \frac{1}{l_0} * \frac{\Delta l}{\Delta T} \quad (13)$$

definiert, wobei l_0 die Ausgangslänge ist. Prüfverfahren zur Ermittlung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind über die Normen DIN EN 821-1, DIN EN 60 672-2 und ASTM E 228-17 geregelt. Wichtig ist bei der Angabe der thermischen Ausdehnung immer der Temperaturbereich, da dieser das Ausdehnungsverhalten beeinflusst. [3, 13, 63]

Zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung wurden pro Keramik je zwei Proben gefertigt, in einem Dilatometer von Netzsch nach der Norm ASTM E 228-17 geprüft und ausgewertet. Der Versuch und somit die Aufzeichnung von Temperatur- und Längenänderung, wie in Abb. 43 dargestellt, wurde bei ca. 30 °C gestartet. In Temperaturschritten von 100 K, mit Haltezeiten von 50 min, wurden die keramischen Proben aufgeheizt. Weitere Versuchsparameter sind aus Tabelle 15 zu entnehmen.

Tabelle 15: Maschinenkonfiguration Dilatometer

Maschine	Dilatometer Netzsch
Minimale Temperatur	ca. 30 °C
Maximale Temperatur	900 °C
Schrittweise Haltetemperatur	100 K
Haltezeit	50 min
Aufheizrate	2 K/min (100 K/50 min)
Abkühlrate	Ca. 4 K/min (800 K/200 min)
Probenabmessungen	4 mm × 5 mm × 25 mm

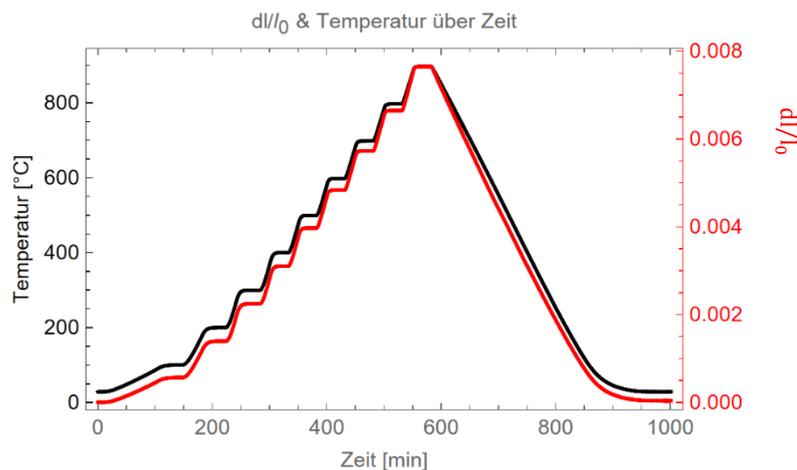


Abb. 43: Temperaturführung bei den Dilatometerversuchen

Aus der oben abgebildeten Aufzeichnung lässt sich die Längenänderung in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz bei der vorliegenden Absoluttemperatur, und damit der temperaturabhängige Verlauf des thermischen Ausdehnungskoeffizienten, ermitteln. Dieser ist für alle drei Materialien in Abb. 44 dargestellt. Gut zu erkennen ist hierbei der Anstieg der thermischen Ausdehnung mit zunehmender Temperatur.

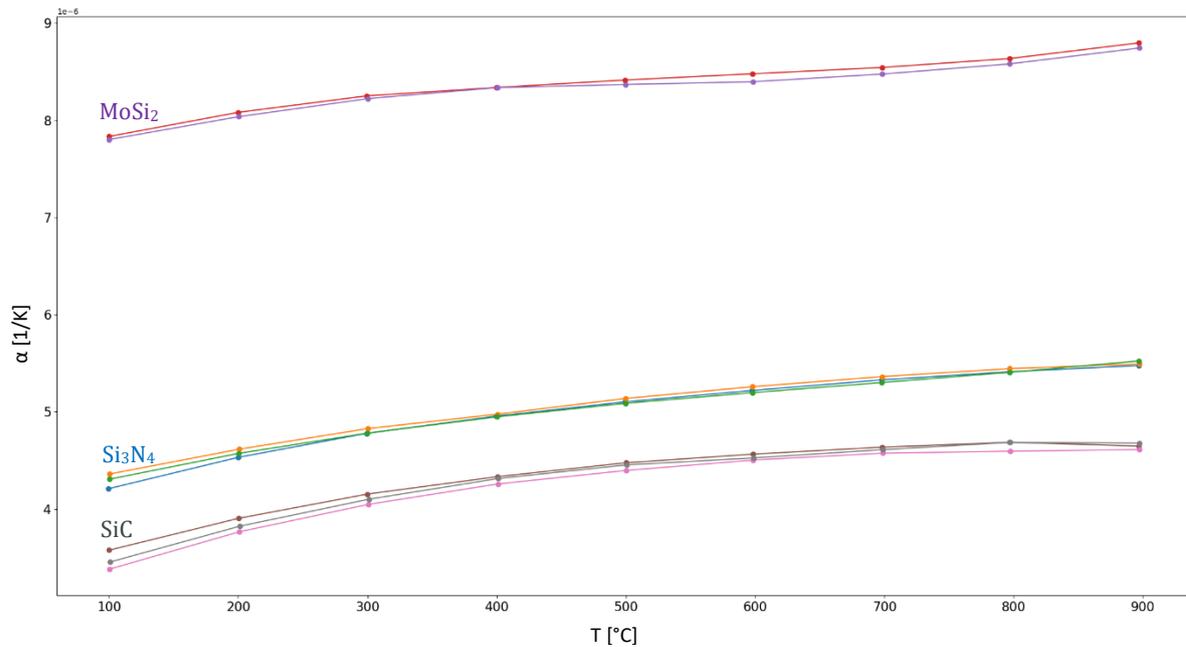


Abb. 44: Temperaturabhängiger Verlauf der thermischen Ausdehnungskoeffizienten

Ein Literaturvergleich ist für einen Temperaturbereich von 20 °C bis 1000 °C in Tabelle 16 zusammengestellt. Da in der Literatur primär konkrete Werte für die Wärmeausdehnung angegeben sind, wurden die ermittelten Daten für einen Vergleich in einem Wert zusammengefasst. Dafür wurde einerseits der Mittelwert aller Messpunkte im Temperaturbereich von der Raumtemperatur bis 900 °C berechnet. Dieser ist in der Tabelle 16 angegeben. Andererseits ist jeweils der Mittelwert für α aller Serien eines Materials am Versuchsstart (30 °C) und am Versuchsende (900 °C) angegeben.

Tabelle 16: Literaturvergleich der thermischen Ausdehnungskoeffizienten

Material	α [$\cdot 10^{-6} K^{-1}$], 30 °C – 900 °C	Literaturvergleich, 20 °C – 1000 °C
MoSi ₂	8,22 (6,48 – 8,75)	8,5 [3], 6,5-9,95 [59]
SiC	4,09 (2,61 – 4,64)	3,5 – 5,8 [3], 2,9 – 4,0 [26]
Si ₃ N ₄	5,08 (3,66 – 5,49)	2,1 – 4,3 [3], 4,7 (DB)

Die thermische Ausdehnung kann, wie es hier bei SiC der Fall ist, bei 900 °C um bis zu 77 % über jener bei Raumtemperatur liegen. Dies zeigt, wie wichtig die Angabe des Temperaturbereichs für α ist. Allgemein kann gesagt werden, dass ein niedriges α aufgrund geringerer Ausdehnung des Materials besser für eine gute Thermoschockbeständigkeit ist. [3]

Für die Höhe von thermisch induzierten Spannungen ist jedoch auch die Differenz zwischen den Werten für die Wärmeausdehnung der beteiligten Materialien entscheidend. So beeinflusst dieser Unterschied von α beispielsweise den Fügeprozess der Keramiken mit dem Trägermaterial für die Elektroden. Als Trägermaterial wird eine Inconel-600-Legierung verwendet, welche laut Datenblatt (siehe Anhang, Tabelle 24) einen großen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $16,3 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ aufweist. Um

einen möglichst geringen Unterschied in der Wärmeausdehnung zu haben, sind Materialien mit größerem α wiederum besser geeignet. Dadurch können Thermo-
spannungen reduziert und das Risiko von dadurch verursachten Rissen gesenkt werden.
[26]

5.4.2) Oxidationsbeständigkeit

Bei der Oxidation handelt es sich im Allgemeinen um eine Reaktion, bei der Elektronen
abgegeben werden. In unserem Fall reagiert der Grundwerkstoff (MoSi₂, SiC bzw. Si₃N₄)
mit Sauerstoff aus der Umgebungsluft im Ofen. Dabei kann es zu verschiedenen
Oxidationsmechanismen kommen, die je nach den konkret ablaufenden Reaktionen einen
anderen Einfluss auf die Bildung der Oxidschicht haben. [19, 64]

Bei MoSi₂ basiert die Oxidschichtbildung auf dem Transport der oxidierenden Elemente
an die Oberfläche der Oxidschicht, der Diffusion des Sauerstoffs O₂ durch die Schicht zum
Grundwerkstoff sowie der Reaktion von MoSi₂ mit O₂ zu SiO₂. Fasst man diese Prozesse
zusammen, ergibt sich die Formel

$$d = k_1 * (t_{ox} + \tau) \quad (14)$$

für kurze Zeiten, sowie die Formel

$$d^2 = k_p * t_{ox} \quad (15)$$

für längere Zeiten. Hierbei steht d für die Oxidschichtdicke, t_{ox} für die Oxidationsdauer, τ
für jene Zeit bis zum Beginn der Oxidschichtbildung, k_1 ist die lineare und k_p die
parabolische Oxidationskonstante. Die Differenzierung zwischen linearem und para-
bolischem Verhalten ist notwendig, da bei kurzen Zeiten die oberflächennahe Oxidation
dominiert, während bei längeren Zeiten, und damit einhergehender dickerer Oxidschicht,
die Diffusion von O₂ durch die Schicht bestimmend ist. [64]

Bei SiC wird zwischen passiver und aktiver Oxidation unterschieden. Während bei
niedrigen Temperaturen und hohen O₂-Partialdrücken eine passive Oxidation (Bildung
von CO und SiO₂) vorliegt, findet die aktive Oxidation (Bildung von CO und SiO) bei hohen
Temperaturen und niedrigen O₂-Partialdrücken statt. Es liegen die gleichen Oxidations-
mechanismen wie oben für MoSi₂ beschrieben vor, die angeführten Formeln 14 und 15
sind ebenso für SiC gültig. [65]

Auch bei Si₃N₄ wird die Oxidation von der O₂-Diffusion durch die Oxidschicht bestimmt
und kann daher mit denselben Formelzusammenhängen wie für MoSi₂ und SiC
beschrieben werden. [45]

Nach Literaturrecherche und Abwägung der Möglichkeiten wurde ein Plan für die
Ermittlung der Oxidationsbeständigkeit bei unterschiedlichen Temperaturen und Zeiten
aufgestellt. Dabei wurden je zwei Proben (3×4×10 mm³) von jedem Material für eine
Dauer von 5 h, 10 h, 25 h und 50 h bei Temperaturen von 900 °C, 1000 °C und 1100 °C im
Ofen ausgelagert. Zusätzlich wurden, zur Ausweitung der Messdaten für Si₃N₄, noch

Proben für 1 h bei den drei angeführten Temperaturen in den Ofen gegeben. In nachstehender Tabelle 17 ist ein Überblick über das Oxidationsausmaß einerseits qualitativ als Vergleichswert V_{ox} (Werte von 0-10), andererseits quantitativ als relative Massenänderung in Bezug auf die Auslagerungstemperatur und -zeit gegeben. Für die Vergleichswerte wurde 0 für eine nicht erkennbare Veränderung an der Oberfläche, 10 hingegen als Wert für die stärksten im Zuge der Versuchsreihe aufgetretenen oxidationsbedingten Oberflächenänderungen gewählt.

Tabelle 17: Ergebnisse Oxidationsversuche

Material		MoSi ₂		SiC		Si ₃ N ₄	
t [h]	T [°C]	V_{ox} [-]	Δm [%]	V_{ox} [-]	Δm [%]	V_{ox} [-]	Δm [%]
5	900	1	-0,1	0	0,0	2	+0,2
	1000	1	-0,1	1	0,0	3	+0,4
	1100	1	0,0	1	0,0	6	+0,7
10	900	1	0,0	0	+0,1	3	+0,2
	1000	1	-0,1	1	0,0	4	+0,5
	1100	1	0,0	1	+0,1	7	+0,9
25	900	1	0,0	0	-0,1	3	+0,2
	1000	1	0,0	1	0,0	5	+0,7
	1100	1	0,0	1	+0,1	8	+1,1
50	900	1	-0,1	0	+0,1	5	+0,5
	1000	1	0,0	1	+0,1	9	+0,9
	1100	1	0,0	1	+0,1	10	+1,4

Sowohl bei MoSi₂ als auch bei SiC war kaum eine Veränderung erkennbar. In nachstehender Abb. 45 ist eine Aufnahme von einer Probenserie vor und nach der Auslagerung im Ofen dargestellt. Bereits hier lässt sich eine deutliche Oberflächenveränderung der Si₃N₄-Proben erkennen. In den vergrößerten Bildern in Abb. 46 ist außerdem auch eine Veränderung der Oberfläche von SiC zu sehen, während bei MoSi₂ hingegen kaum eine solche vorhanden ist. Im Vergleich mit Tabelle 17 lässt sich feststellen, dass es weder bei MoSi₂ noch bei SiC zu einer nennenswerten Massezunahme gekommen ist.

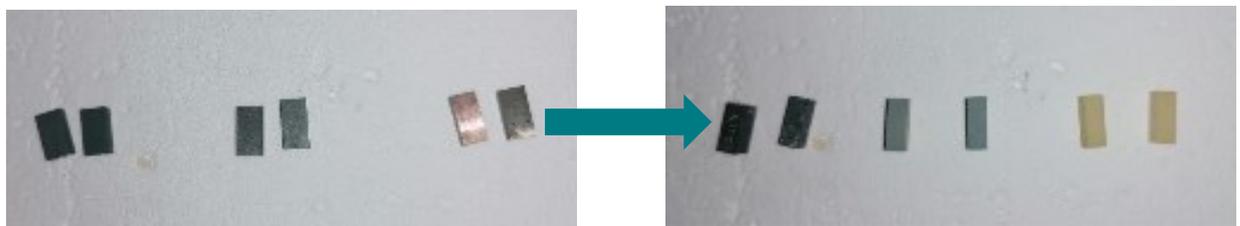


Abb. 45: Oxidationsproben vor und nach der Ofenauslagerung

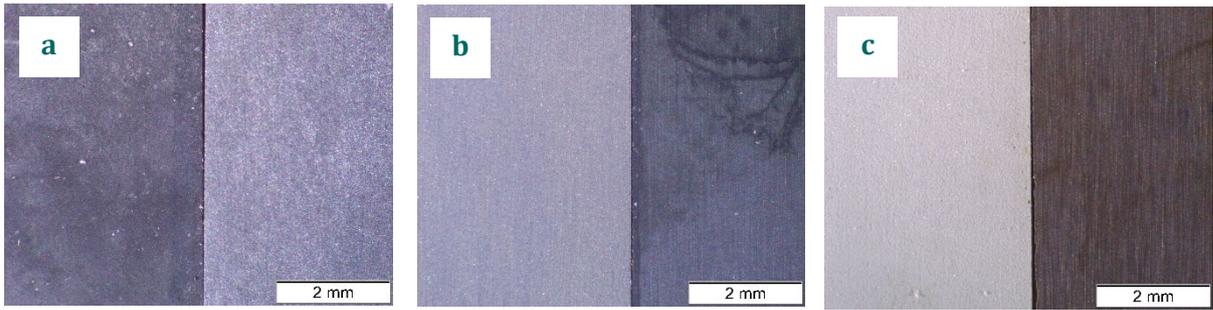


Abb. 46: Oberfläche der Oxidationsproben vor (rechts) und nach (links) der Ofenauslagerung bei 900 °C für 10 h. (a) MoSi₂, (b) SiC (c) Si₃N₄

Eine weitere optische Bewertung der Oxidationsproben erfolgte im REM. Ein Ausschnitt dieser REM-Aufnahmen befindet sich in den Abb. 47 bis Abb. 49 jeweils für Proben, welche bei 900 °C für 10 h und bei 1000 °C für 25 h ausgelagert wurden. Weder bei MoSi₂ noch bei SiC ist eine nennenswerte Oxidschichtbildung erkennbar. Im Gegensatz dazu ist bei Si₃N₄ nicht nur eine Oxidschicht zu sehen, sondern auch die deutliche Abhängigkeit der Schichtdicke von der Oxidationszeit und -temperatur feststellbar.

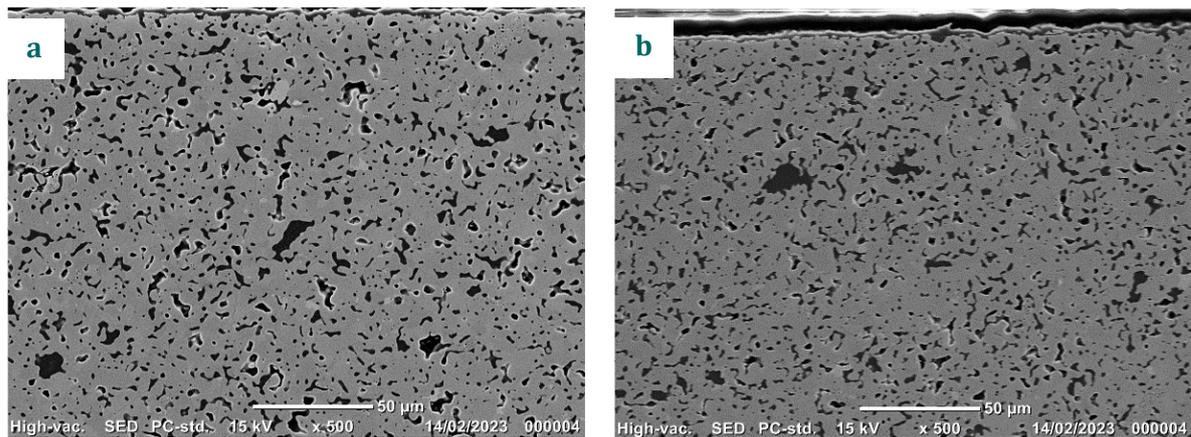


Abb. 47: REM-Aufnahmen MoSi₂-Oxidationsproben bei (a) 900 °C für 10 h und (b) 1000 °C für 25 h

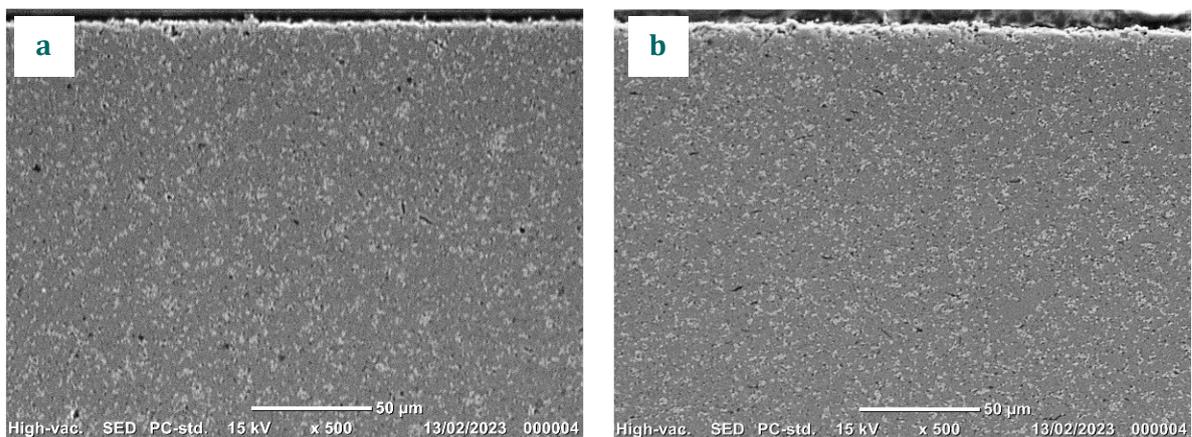


Abb. 48: REM-Aufnahmen SiC-Oxidationsproben bei (a) 900 °C für 10 h und (b) 1000 °C für 25 h

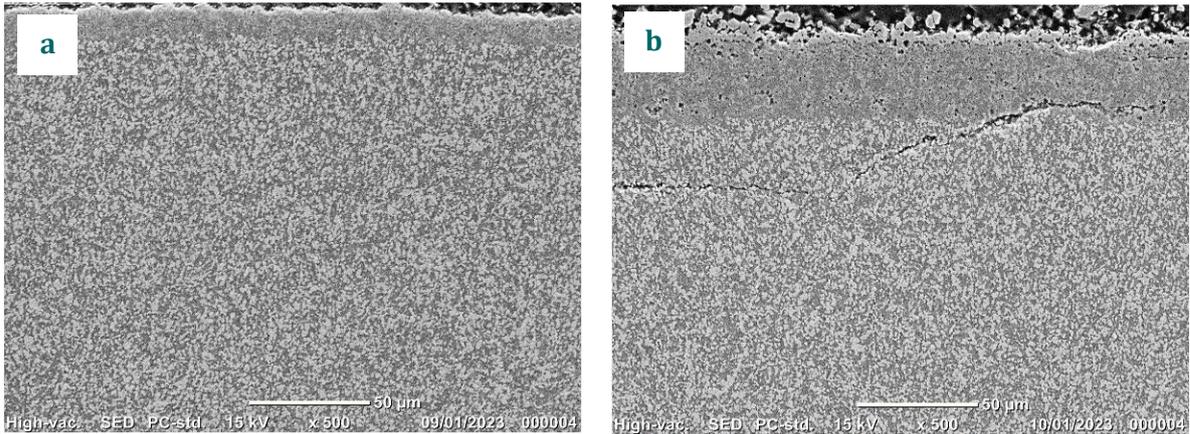


Abb. 49: REM-Aufnahmen Si_3N_4 -Oxidationsproben bei a) 900 °C für 10 h und b) 1000 °C für 25 h

Nachstehend befinden sich vergrößerte Aufnahmen der Si_3N_4 -Oxidschicht mit den darin enthaltenen Poren und Rissen. Außerdem besteht der Schichtaufbau aus zwei verschiedenen Lagen, welche sich in Zusammensetzung (andere Farbgebung in den Mikroskop-Aufnahmen) und Porosität unterscheiden. Teilweise herrscht zwischen diesen beiden Lagen eine schlechte Materialanbindung, welche in den Aufnahmen als Spalt erscheint. Die Dimensionen und Beschaffenheit der Oxidschicht schließen einen Einsatz von Si_3N_4 als Elektrodenmaterial aus.

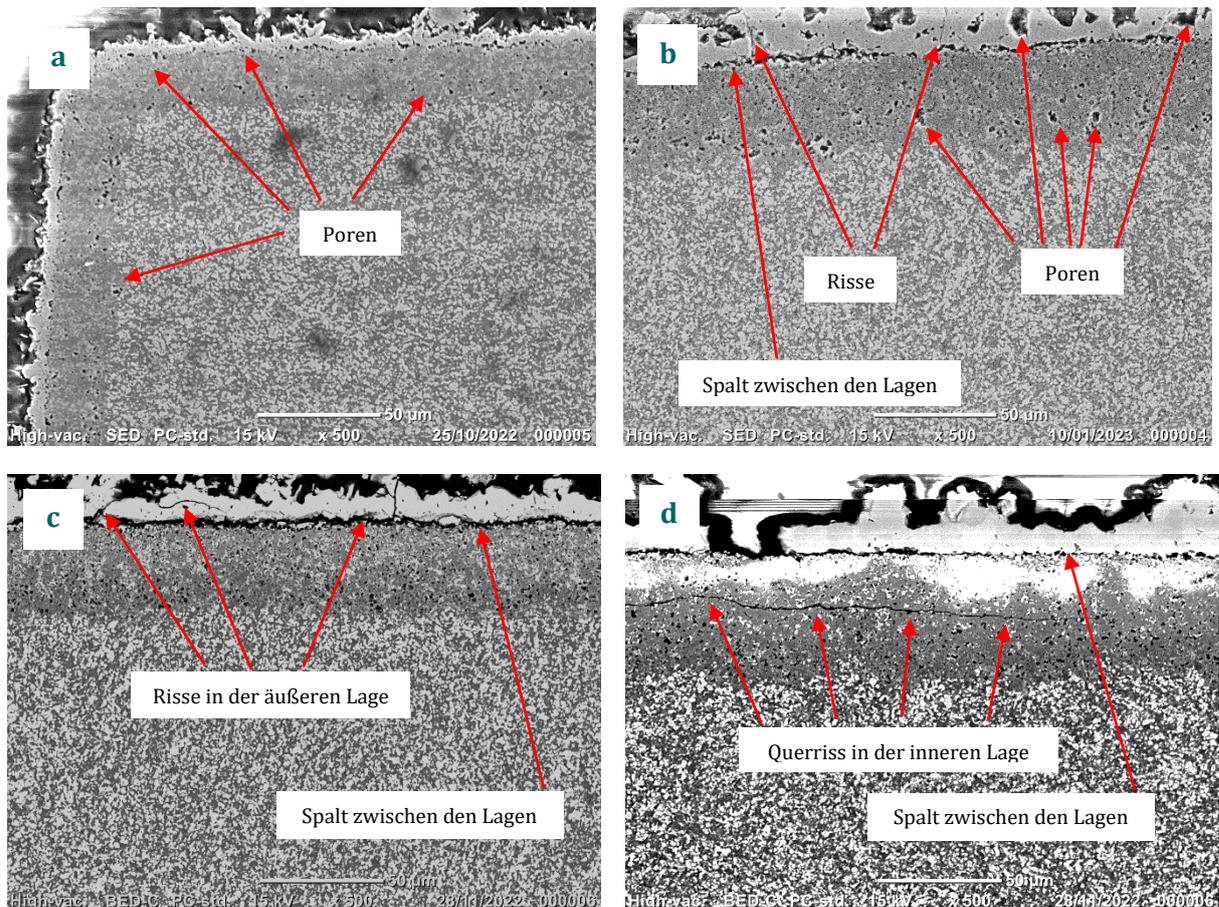


Abb. 50: Vergrößerte REM-Aufnahmen einiger Si_3N_4 -Oxidationsschichten

Im folgenden Diagramm sind nur die Daten von Si_3N_4 dargestellt, da für die anderen beiden Keramiken, wie oben beschrieben, keine messbaren Veränderungen aufgetreten sind. Die quadrierte Oxidschichtdicke d^2 ist über die Auslagerungszeit bei den drei Prüftemperaturen aufgetragen. In dieser Darstellung mit logarithmisch skaliertes Abszisse folgen die Messpunkte einem linearen Verlauf. Die Steigung entspricht jeweils der parabolischen Oxidationskonstante k_p .

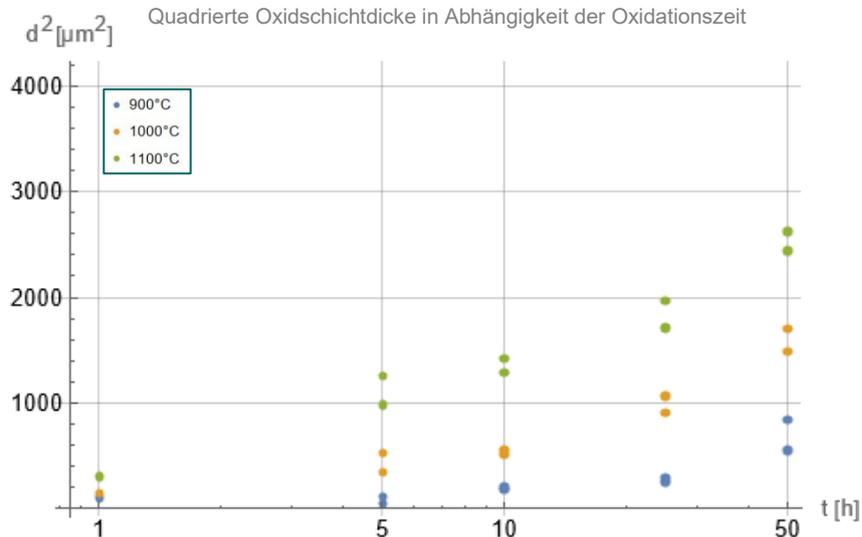


Abb. 51: Quadrierte Oxidschichtdicke in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer für 900 °C, 1000 °C und 1100 °C

Die parabolische Oxidationskonstante kann rechnerisch mit der Gleichung 14 ermittelt werden. Für alle drei Si_3N_4 -Datenreihen wurden diese Konstanten k_p für jede einzelne Probe berechnet. Von diesen berechneten Werten wurde bei gleicher Temperatur der Mittelwert gebildet, welcher in Tabelle 18 für die drei Auslagerungstemperaturen angeführt ist. Wie zu erwarten war, nimmt die Oxidationskonstante mit steigender Temperatur zu und ist ein Maß für die Stärke des Oxidationsfortschritts.

Tabelle 18: Parabolische Oxidationskonstanten für Si_3N_4

Auslagerungstemperatur [°C]	Parabolische Oxidationskonstante [$\mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$]
900	15
1000	53
1100	121

5.4.3) Thermoschockparameter

Zeitgleich gestartete Versuche, bei denen die Keramiken in einen Prüfstand (ATR) am LEC eingebaut wurden, haben gezeigt, dass neben den auftretenden Thermospannungen während des Fügeprozesses auch im Betrieb thermische Belastungen in Form von Thermoschock wesentlich zum Verschleiß der Keramiken beitragen. Dieser ist direkt von den physikalischen Materialeigenschaften abhängig und soll in diesem Kapitel rechnerisch ermittelt werden, um so die Thermoschockbeständigkeit der Keramiken abschätzen zu können. Je nach vorliegenden Randbedingungen wird zwischen unter-

schiedlichen Thermoschockparametern differenziert. In die Berechnung geht die Festigkeit direkt ein, daher sei an dieser Stelle noch einmal der Einfluss des effektiven Volumens hervorgehoben. Dieser muss auch bei der Interpretation der Thermoschockparameter im Hinterkopf behalten werden. Für die Festigkeit von MoSi₂ wurde der geringste Festigkeitswert mit 284 MPa aus der RoR-Serie mit dem größten effektiven Volumen verwendet, um die Thermoschockbeständigkeit nicht zu überschätzen.

Der erste Thermoschockparameter R_s entspricht der maximalen Temperaturdifferenz ΔT , bei der die Festigkeit σ_b des Werkstoffs erreicht wird. Diese ist, mit der Annahme einer Normalspannung gleich Null an der freien Oberfläche, vom E-Modul E und der thermischen Ausdehnung α abhängig und wird mit der Formel

$$R_s = \frac{\sigma_b}{\alpha * E} \quad (16)$$

berechnet. Große Werte für den ersten Thermoschockparameter bedeuten höhere Temperaturdifferenzen bis zum Versagen und daher eine bessere Thermoschockbeständigkeit des Materials. Dieser Wert dient als Anhaltspunkt und wurde für alle drei Materialien berechnet. [3]

Da bei den Zündkerzenelektroden sowohl ein Aufheiz-Thermoschock (Zündung des Funkens) als auch ein Abkühl-Thermoschock (anströmende Luft nach dem Funkenüberschlag) auftreten kann, wurde auch dieser Parameter berechnet.

Möchte man den Thermoschock aufgrund eines Abkühlvorgangs abschätzen, lässt sich der zweite Thermoschockparameter über

$$R_s' = \frac{\lambda * \sigma_b * (1 - \nu)}{\alpha * E} \quad (17)$$

ausdrücken. Er hängt im Vergleich zu R_s zusätzlich von der thermischen Leitfähigkeit λ und der Poissonzahl ν ab. Es gelten die Annahmen einer perfekten Abkühlung, einer kleinen Biot-Zahl und der Möglichkeit zur Ausdehnung in alle Richtungen. [3, 13]

Der dritte Thermoschockparameter beschreibt das Versagensverhalten bei konstanter Wärmezufuhr an der Oberfläche und wird mit

$$R_s'' = \frac{\lambda * \sigma_b * (1 - \nu)}{\alpha * E * \rho * C_p} \quad (18)$$

berechnet. Hier kommen die Eigenschaften Dichte ρ und Wärmekapazität C_p als relevante Werkstoffeigenschaften hinzu. Von *Hasselmann* wurden zwei weitere Parameter eingeführt, von denen ein weiterer, R_s'''' , an dieser Stelle vorgestellt werden soll. Dieser wird über das Verhältnis der Bruchzähigkeit K_{Ic} zur Festigkeit mit der Formel

$$R_s'''' = \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_b} \right)^2 \quad (19)$$

berechnet. Aufgrund von Inhomogenitäten und variierenden Zusammensetzungen im Material sowie getroffenen Vereinfachungen können alle vier Thermoschockparameter nur als grobe Richtwerte angesehen werden. [3, 13]

Für die Wärmeleitfähigkeit, die Poissonzahl und die Wärmekapazität wurden Literaturwerte herangezogen, da eine Messung dieser Materialeigenschaften im Zuge dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnte. Die recherchierten Werte sind dem Anhang zu entnehmen. In Tabelle 19 sind die berechneten Parameter (ber.) inklusive Literaturvergleich (Lit.) angeführt.

Tabelle 19: Thermoschockparameter

Material		R_s [K]	R'_s [kW * m ⁻¹]	R''_s [Wm ² KJ ⁻¹]	R'''_s [mm]
MoSi ₂	ber.	113	3,3	14	0,12
	Lit.	-	-	-	-
SiC	ber.	302	30	94	0,05
	Lit.	206	21	66	0,12
Si ₃ N ₄	ber.	478	17	60	0,03
	Lit.	495	17	75	0,11

Die Literaturdaten für SiC und Si₃N₄ wurden aus [3] entnommen, für MoSi₂ wurden keine Literaturwerte gefunden. Die größten Temperaturunterschiede hält Si₃N₄ – mit dem größten Wert für den ersten Thermoschockparameter R_s – aus. Auch für den zweiten Thermoschockparameter werden hohe Werte bevorzugt. Hier überholt SiC nun aufgrund der deutlich besseren Wärmeleitfähigkeit ($100 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) Si₃N₄ ($35 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) und weist auch beim dritten Parameter einen höheren Wert auf. In Hinblick auf die tatsächlichen Festigkeiten unter Berücksichtigung des effektiven Volumens (siehe Kapitel 5.3.1) kann dennoch angenommen werden, dass Si₃N₄ eine ähnlich gute Thermoschockbeständigkeit wie SiC aufweist. MoSi₂ schneidet bei diesen drei Thermoschockparametern am schlechtesten ab und wird daher vermutlich die geringste Thermoschockbeständigkeit haben. Dafür besitzt MoSi₂ den höchsten Wert für den letzten Parameter, weist also eine hohe Rissbruchzähigkeit in Relation zur Festigkeit auf. [3]

6) Fazit

Der Einfluss der ermittelten Werkstoffdaten von MoSi_2 , SiC und Si_3N_4 auf die Eignung für den Einsatz als Elektrodenmaterialien in Zündkerzen sei hier noch einmal zusammengefasst. Als Entscheidungsgrundlage, welche der Materialien für weitere Untersuchungen in einem Lichtbogenprüfstand gewählt werden sollen, dient einerseits die Erosionsbeständigkeit gemeinsam mit dem beobachteten Oxidationsverhalten, andererseits die abgeschätzte Thermoschockbeständigkeit der Keramiken.

Eine bessere Erosionsbeständigkeit des Elektrodenmaterials wirkt sich positiv auf dessen Lebensdauer aus. Die Beständigkeit gegen Erosion kann durch eine hohe Dichte und die damit verbundene steigende Wärmekapazität aufgrund der größeren Elektrodenmasse angehoben werden. Des Weiteren werden die Erosionseigenschaften durch hohe Schmelztemperaturen begünstigt, da dadurch eine Aufschmelzung des Materials hinausgezögert wird und die damit verbundenen Erosionsmechanismen ein geringeres Ausmaß annehmen. Höhere Schmelztemperaturen bedeuten höhere Werte für den E-Modul, daher sind auch hierfür hohe Werte wünschenswert. Auch wenn fraglich ist, wie sehr sich eine gute Verschleißbeständigkeit auf das Erosionsverhalten auswirkt, so beeinflusst eine hohe Härte jedoch zumindest das mechanische Verschleißverhalten positiv. Auch eine große Wärmekapazität des Elektrodenmaterials vermindert den Einfluss der Erosion.

Mitunter entscheidend für eine zuverlässige Leistung der keramischen Zündkerzen-elektrode ist neben dem Erosionsverhalten auch der Einfluss von Thermospannungen auf den Werkstoff. Diese sind nicht nur im Einsatz selbst, sondern bereits zuvor, im Zuge des Fügeprozesses der keramischen Elektrode an die metallischen Bauteile, relevant. So verbessert beispielsweise eine geringere relative Dichte aufgrund homogener Porenverteilung das Thermoschockverhalten von Keramiken. Einen weiteren Vorteil birgt die Porosität hinsichtlich einer damit verbundenen Reduktion des E-Moduls. Im Gegensatz zu den Anforderungen hinsichtlich der Erosionsbeständigkeit sind für ein zuverlässiges Thermoschockverhalten geringere Werte für den E-Modul vorteilhaft. Dadurch wird das Risiko einer Rissbildung und eines in weiterer Folge eintretenden Bauteilversagens vermindert. Dieses Risiko wird weiters durch hohe Festigkeiten des Elektrodenmaterials reduziert, welche aufgrund der mangelnden Duktilität von Keramiken umso entscheidender sind, um den Thermospannungen standhalten zu können. Entsprechend begünstigt auch eine hohe Rissbruchzähigkeit das Thermoschockverhalten. Durch eine geringere thermische Ausdehnung, eine niedrige Wärmekapazität sowie eine gute thermische Leitfähigkeit kann die Thermoschockbeständigkeit weiter verbessert werden.

Anschließend sind die für die Erosionsbeständigkeit und das Thermoschockverhalten relevanten Parameter tabellarisch zusammengefasst. In Tabelle 20 wird ein qualitativer Überblick über die beschriebenen Einflüsse gegeben. Dabei werden die gewünschten Werte über einen Pfeil nach oben (hohe Werte) bzw. über einen Pfeil nach unten (niedrige Werte) dargestellt. Wurde kein Einfluss festgestellt, ist dies mit einem Querstrich vermerkt. Es lässt sich erkennen, dass die Eigenschaften für eine Verbesserung des

Materialverhaltens hinsichtlich der Erosion und des Thermoschocks, mit Ausnahme der thermischen Leitfähigkeit, immer gegensätzlich laufen oder nur einen der beiden Parameter merklich beeinflussen. Daher ist in Tabelle 20 ebenfalls die Relevanz des jeweiligen Einflusses berücksichtigt worden, um so eine repräsentative Auswahl treffen zu können. Materialdaten, die Erosion und Thermoschock beeinflussen, wurden dem (vermutlich) stärker beeinflussten Parameter zugeordnet (×).

Tabelle 20: Einfluss der Materialeigenschaften auf Erosions- und Thermoschockverhalten

Materialeigenschaft	Erosion		Thermoschock	
	↑	×	↓	×
Dichte	↑	×	↓	
Festigkeit	-		↑	×
Rissbruchzähigkeit	-		↑	×
E-Modul	↑	×	↓	
Härte	↑	×	-	
Thermische Ausdehnung	-		↓	×
Thermische Leitfähigkeit	↑	×	↑	×
Wärmekapazität	↑		↓	×

Der Einfachheit halber gilt die Annahme, dass eine gute Erosionsbeständigkeit als gleichwertig mit einem guten Thermoschockverhalten zu betrachten ist. In Tabelle 21 erfolgt die Reihung der drei untersuchten Keramiken mittels gewichteter Werkstoffwahl unter Einbeziehung von Literaturwerten sowie der soeben aufgestellten Einflüsse.

Tabelle 21: Werkstoffwahl auf Basis der gewichteten Materialeigenschaften

Materialeigenschaft	ρ	σ_b	K_{Ic}	E	HV	α	λ	C_p	V_{ox}	Σ
Relevanz der Eigenschaft	4	4	4	2	2	1	5	2	5	
MoSi ₂	3	1	2	2	1	1	1	1	3	54
SiC	1	2	2	3	3	3	3	3	3	74
Si ₃ N ₄	2	3	3	3	2	2	2	2	1	60

Für die Performance der Keramiken wurden die Werte 1-3 vergeben, dabei erhielt jene Keramik, die hinsichtlich der gewählten Eigenschaft am geeignetsten erschien, den höchsten Wert. Bei einer Differenz der materialspezifischen Werte von weniger als 10 %, wurde die gleiche Punktzahl vergeben. Für die Gewichtung der Relevanz der einzelnen Eigenschaften wurden Werte von 1-5 gewählt. Eigenschaften, die Erosions- und Thermoschockverhalten gegensätzlich beeinflussen, erhielten maximal 3 Punkte, um diese gegengleiche Auswirkung bestmöglich miteinzubeziehen. Einen Sonderfall stellt die thermische Ausdehnung dar, welche für eine gute Thermoschockbeständigkeit laut *Munz* möglichst gering sein sollte. Da die keramische Elektrode jedoch für den Einbau in die Zündkerze mit einer metallischen Inconel-600-Legierung ($\alpha \approx 16 \times 10^{-6}$, laut DB im Anhang) gefügt wird, kann ein möglichst ähnlich hoher Wert für die Wärmeausdehnung von Keramiken wiederum die Thermospannungen reduzieren und so positiv zum Thermoschockverhalten beitragen.

SiC konnte im Zuge der gewichteten Werkstoffwahl die meisten Punkte erzielen und setzte sich in allen Eigenschaften mit Ausnahme der Dichte, der Festigkeit und der Kerbbruchzähigkeit gegenüber den anderen beiden Keramiken durch. Si₃N₄, welches genau in diesen beiden Kategorien punkten konnte, landet damit auf Platz zwei. Da allerdings das Oxidationsverhalten von Si₃N₄ nicht zufriedenstellend war, scheidet diese Keramik, bedingt durch die ausgeprägte Oxidschichtbildung im Zuge der Ofenauslagerung, aus. Ein möglicher Einsatz besteht gegebenenfalls in anderen Motoren mit niedrigeren Temperaturen im Brennraum. MoSi₂ lag nur hinsichtlich der Dichte sowie der Oxidationsbeständigkeit vor den Konkurrenzmaterialien und belegt Platz drei in dieser Wertung.

SiC und MoSi₂ wurden daher für weitere Untersuchungen an einem Prüfstand ausgewählt. Diese wurden von LEC erfolgreich durchgeführt. Im folgenden abschließenden Ausblick wird noch ein kurzer Einblick in die Resultate dieser, auf den Praxisteil der vorliegenden Arbeit aufbauende, Versuchsreihe gegeben. Es kann gezeigt werden, dass die gewählten Werkstoffe grundsätzlich für den Einsatz als Elektrodenmaterial geeignet sind, auch wenn für einen zuverlässigen Einsatz in Zündkerzenelektroden noch Adaptionen notwendig sind.

7) Ausblick in zukünftige Forschungsmöglichkeiten

Nachdem Si_3N_4 bereits im Zuge der Oxidationsversuche für einen Einsatz als Elektrodenmaterial ausgeschieden ist, wurden nur noch die beiden anderen Keramiken im Lichtbogenprüfstand (ATR) von LEC eingebaut. In untenstehendem Diagramm ist die Durchbruchspannung U in Abhängigkeit von der Prüfdauer für die beiden Keramiken MoSi_2 und SiC sowie eine Standardelektrode aufgetragen. Gut zu erkennen ist der ruhige Verlauf der Standardelektrode, während die beiden Keramiken sichtlich Schwankungen in der Durchbruchspannung zeigen. Diese Fluktuationen sind vermutlich auf eine Verringerung (sinkendes U) bzw. eine Aufweitung (steigendes U) des Elektrodenspalts zurückzuführen.

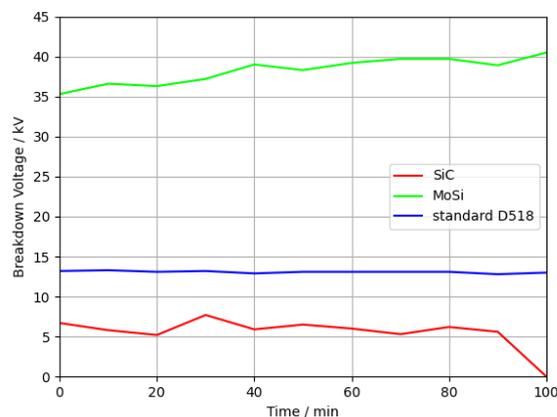


Abb. 52: Durchbruchspannung im ATR von MoSi_2 & SiC im Vergleich mit einer Standardelektrode

Durch ausbrechendes Material wird der Elektrodenspalt größer, die Durchbruchspannung steigt. Verkeilen sich jedoch Teile des Materials im Elektrodenspalt, wirkt dies wie eine Reduktion des Spalts und führt zu einer niedrigeren Durchbruchspannung. Nach nur 100 min Testzeit ist der Elektrodenspalt bei SiC gänzlich zusammengewachsen, U fällt auf 0 V ab und ein weiterer Betrieb ist nicht mehr möglich. MoSi_2 hingegen zeigt einen ansteigenden Trend in der Durchbruchsspannung. Dies repräsentiert einen laufenden Materialabtrag infolge der auftretenden Erosion. Wie stark dieser Abtrag ausfällt, ist in den folgenden Aufnahmen der im ATR getesteten Proben zu erkennen.

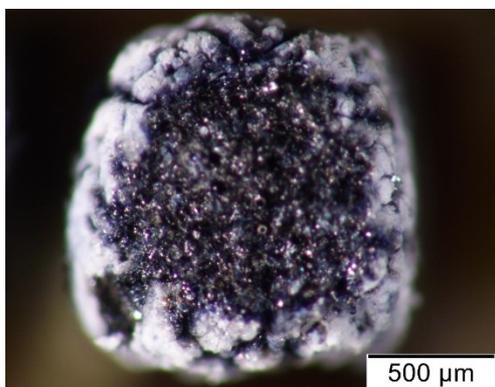


Abb. 53: SiC -Elektrode nach Betrieb im ATR (Front-View)

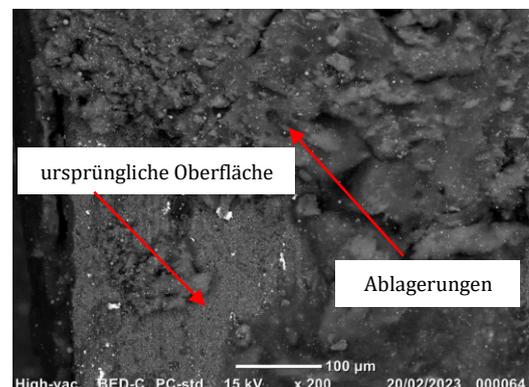


Abb. 54: SiC -Elektrode nach Betrieb im ATR (Ursprungs-Oberfläche und Ablagerungen)

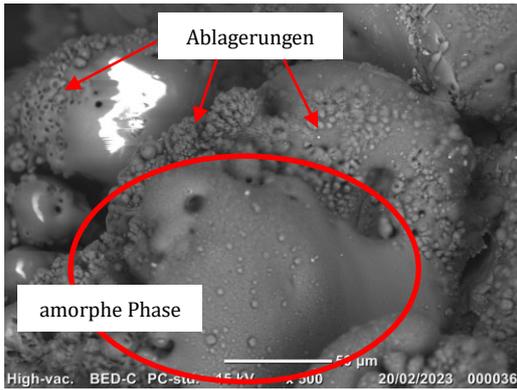


Abb. 55: SiC-Elektrode nach Betrieb im ATR (amorphe Phase und Materialrückstände)

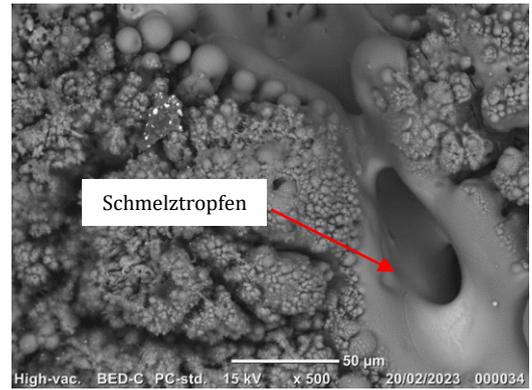


Abb. 56: SiC-Elektrode nach Betrieb im ATR (Schmelztropfen)

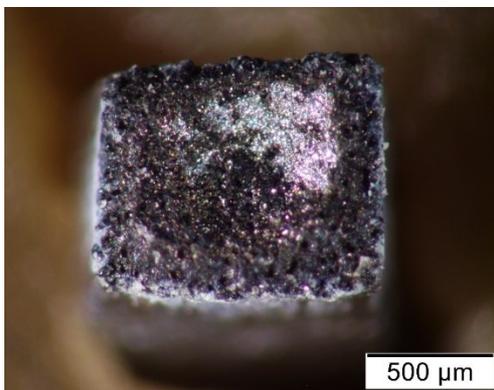


Abb. 57: Si₃N₄-Elektrode vor Betrieb im ATR (Front-View)



Abb. 58: Si₃N₄-Elektrode nach Betrieb im ATR (Front-View, abgerundet)

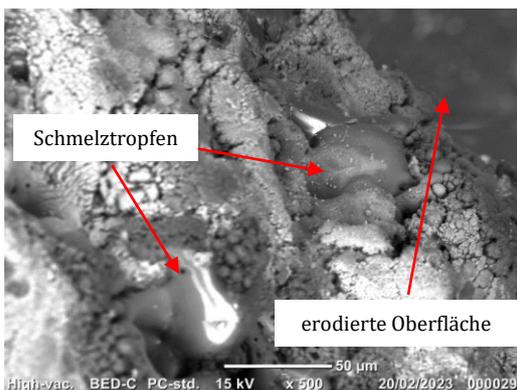


Abb. 59: Si₃N₄-Elektrode nach Betrieb im ATR (Schmelztropfen und erodierte Oberfläche)

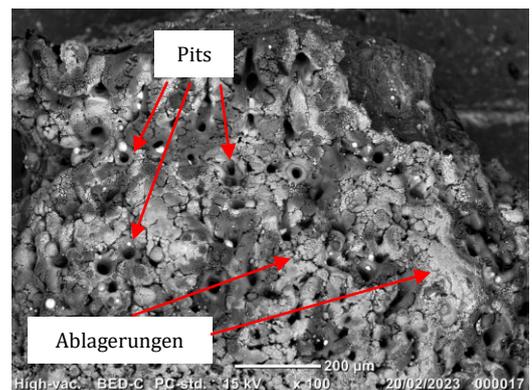


Abb. 60: Si₃N₄-Elektrode nach Betrieb im ATR (Pits und Ablagerungen)

Obwohl beide Keramiken eine hohe Porosität aufweisen, hielt sich der Verschleiß in Grenzen. Dennoch sind deutliche Oberflächenveränderungen, welche auf die Erosion zurückzuführen sind, erkennbar. Außerdem kam es zur stellenweisen Aufschmelzung des Materials. In den Aufnahmen sind Materialablagerungen, amorphe Phasen und „Pits“

markiert. Es wird vermutet, dass MoSi₂ aufgrund der Bildung einer durchlässigen SiO-Schicht bei 1800 °C (anstelle der dichten SiO₂-Lage) eine so ausgeprägte erosive Beanspruchung erfährt.

Es hat sich gezeigt, dass es mit MoSi₂ und SiC zwar grundsätzlich möglich ist, einen Funken zu zünden, jedoch sind sie für den Einsatz als Elektrodenmaterialien unter realen Belastungsbedingungen und -zeiten ungeeignet. Um mit keramischen Elektroden in Zukunft erfolgreich sein zu können, müssen noch einige Adaptierungen vorgenommen werden. Es müssen auch neue Materialien in eine weitere Forschung inkludiert werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Merker, Günter P. (2012): Grundlagen Verbrennungsmotoren. Funktionsweise, Simulation, Messtechnik. Unter Mitarbeit von Christian Schwarz, Rüdiger Teichmann, Peter Eckert, Frank Otto, Krüger Christian, Sebastian Rakowski et al. 6. Aufl. Wiesbaden: Springer Vieweg. in Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH (ATZ/MTZ-Fachbuch Ser).
- [2] Harrer, W., Tilz, A., Engelmayer, M., Gruber, M., Danzer, R., & Fimml, W. (2022). Development of Ceramic Electrodes for Spark Plugs: Materials Selection. *Ceramic forum international (CFI)*, 99(6), E1-E6.
- [3] Munz, Dietrich; Fett, Theo (Hg.) (1999): *Ceramics. Mechanical Properties, Failure Behaviour, Materials Selection*. Berlin Heidelberg: Springer.
- [4] Senthilkumar, S.; Manikandan, G.; Raju, D. M.; Chandran, P. M. (2016): Experimental Investigation on Improving Life of Spark Plug Using Various Coating. In: *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology* 5 (8), S. 175–185.
- [5] Rager, Jochen (2005): Funkenerosion an Zündkerzenelektroden. Universität des Saarlandes, Saarbrücken. Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät III Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften. Online verfügbar unter https://publikationen.sulb.uni-saarland.de/bitstream/20.500.11880/22383/1/Rager_-_Funkenerosion_an_Zuendkerzenelektroden.pdf, zuletzt geprüft am 07.12.2021.
- [6] Kalide, Wolfgang (2010): *Energieumwandlung in Kraft- und Arbeitsmaschinen. Kolbenmaschinen - Strömungsmaschinen - Kraftwerke*. Unter Mitarbeit von Herbert Sigloch. 10., bearb. Aufl. München: Hanser.
- [7] Roider, Heidi (2022): Wasserstofftaugliche Gasmotoren - ein Überblick. BHKW-Infozentrum GbR. Herrsching. Online verfügbar unter https://www.bhkw-infozentrum.de/bhkw-news/53846_Wasserstofftaugliche-Gasmotoren-ein-Ueberblick.html, zuletzt aktualisiert am 10.02.2022, zuletzt geprüft am 18.04.2023.
- [8] Reichelt, Susanne (2021): INNIO Jenbacher Gasmotoren bereit für Wasserstoff. INNIO Jenbacher GmbH & Co OG. Jenbach. Online verfügbar unter <https://www.innio.com/de/news-media/pressemitteilungen/innio-jenbacher-gasmotoren-bereit-fuer-wasserstoff>, zuletzt aktualisiert am 21.07.2021, zuletzt geprüft am 18.04.2023.
- [9] Maluck, Lucie (2019): Wie unterscheiden sich Gasmotoren von Dieselmotoren. MTU. Friedrichshafen, Deutschland. Online verfügbar unter <https://www.mtu-solutions.com/eu/de/stories/technologie/forschung-entwicklung/wie-unterscheiden-sich-gasmotoren-von-dieselmotoren.html>, zuletzt aktualisiert am 27.02.2019, zuletzt geprüft am 09.04.2023.
- [10] AAMPACT e.V.: Spark Plug. The International Independent Aftermarket Association. Schweinfurt. Online verfügbar unter <https://www.my-cardictionary.com/ignition/spark-plug.html>, zuletzt geprüft am 05.05.2023.
- [11] ChrisFix (2018): Spark Plug Replacement DIY. YouTube. Online verfügbar unter https://www.youtube.com/watch?v=m_ZsWQ_WXNo&list=PLx_1gPxDeQEDkXD9GUvRkg6phUCWhd_wD&index=2&t=143s, zuletzt geprüft am 05.05.2023.
- [12] Gruber, Manuel; Tilz, Anton; Harrer, Walter; Papsik, Roman; Fimml, Wolfgang; Engelmayer, Michael (2023): Feasibility study on electrically conductive joining of MoSi 2 electrodes for spark plugs. In: *Int J Applied Ceramic Tech*, Artikel ijac.14417. DOI: 10.1111/ijac.14417.
- [13] Frischholz, Peter (2003): *Brevier: Technische Keramik*. Verband der Keramischen Industrie e.V. Selb.
- [14] Scherjau, D.; Meyer, G.; Rosc, J.; Mai, Th.; Gschirr, A.; Wimmer, A. (2019): Erosion processes of electrodes – Experiments and modeling. In: *Wear* 428-429, S. 85–92. DOI: 10.1016/j.wear.2019.02.031.
- [15] Lasagni, A.; Soldera, F.; Mücklich, F. (2004): Quantitative investigation of material erosion caused by high-pressure discharges in air and nitrogen. In: *MEKU* 95 (2), S. 102–108. DOI: 10.3139/146.017916.
- [16] Soldera, F.; Lasagni, A.; Mücklich, F.; Kaiser, T.; Hrastnik, K. (2005): Determination of the cathode erosion and temperature for the phases of high voltage discharges using FEM simulations. In: *Computational Materials Science* 32 (1), S. 123–139. DOI: 10.1016/j.commatsci.2004.06.004.

- [17] Vieweg+Teubner Verlag Wiesbaden (Hg.) (2008): Vieweg Handbuch Maschinenbau. Unter Mitarbeit von Alfred Böge. Vieweg+Teubner Verlag Wiesbaden. 18. Aufl. Wiesbaden: Vieweg+Teubner.
- [18] Krishnamoorthi, T.; Anand, A.; Ashwinraj, R.; Deepak, C.; Muruganandham, N. (2019): Investigation and research on enhancing life of spark plug by using silicon gel, chromium oxide and zinc oxide. In: *International Journal of Intellectual Advancements and Research in Engineering Computations* 02 (07), S. 2896–2902.
- [19] Bargel, Hans-Jürgen; Schulze, Günter (2012): Werkstoffkunde. 11. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- [20] Bermejo, Raúl (2017): “Toward seashells under stress”: Bioinspired concepts to design tough layered ceramic composites. In: *Journal of the European Ceramic Society* 37 (13), S. 3823–3839. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.04.041.
- [21] Walker, JR. (2008): Ceramic electrode and ignition device therewith am 29.08.2008. Anmelden: 12/201,567. Veröffentlichungsnr: US 7,816,845 B2.
- [22] Walker et al. (2011): Ceramic electrode, ignition device therewith and methods of construction thereof am 23.09.2011. Anmelden: 13/243,543.
- [23] Walker, JR. (2013): Spark plug with ceramic electrode tip am 20.11.2013. Anmelden: 14/085,293.
- [24] Walker, et al., JR. (2014): Ceramic electrode including a perovskite or spinel structure for an ignition device and method of manufacturing am 29.10.2014. Anmelden: 14/526,862.
- [25] Bergmann, Wolfgang (2008): Werkstofftechnik 1. Struktureller Aufbau von Werkstoffen - Metallische Werkstoffe - Polymerwerkstoffe - Nichtmetallisch-anorganische Werkstoffe. 6. Aufl. München: Hanser.
- [26] Roos, Eberhard; Maile, Karl (2008): Werkstoffkunde für Ingenieure. Grundlagen, Anwendung, Prüfung. 3. Aufl. Berlin Heidelberg: Springer.
- [27] Gruber, M.; Krалеva, I.; Supancic, P.; Danzer, R.; Bermejo, R. (2020): A novel approach to assess the mechanical reliability of thin, ceramic-based multilayer architectures. In: *Journal of the European Ceramic Society* 40 (14), S. 4727–4736. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.02.016.
- [28] Friedrich, Holger; Wagner, Rolf; Sauerzapfe, Kai (2019): Development and Application of Electrically Conductive Ceramics. In: *Ceramic Applications* 7 (2), S. 35–39.
- [29] Gottstein, Günter (2007): Physikalische Grundlagen der Materialkunde. Mit 28 Tabellen. 3. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer (Springer-Lehrbuch).
- [30] Giesserei-Praxis: Edelmetall. Schiele & Schön GmbH. Berlin. Online verfügbar unter <https://www.giesserei-praxis.de/giesserei-lexikon/glossar/edelmetall>.
- [31] Ni, De-Wei; Zhang, Guo-Jun; Kan, Yan-Mei; Wang, Pei-Ling (2010): Hot Pressed HfB₂ and HfB₂-20vol%SiC Ceramics Based on HfB₂ Powder Synthesized via Borochemical Reduction of HfO₂. In: *International Journal of Applied Ceramic Technology* 7 (6), S. 830–836. DOI: 10.1111/j.1744-7402.2009.02404.x.
- [32] Danzer, R.; Lube, T.; Supancic, P.; Damani, R. (2008): Fracture of Ceramics. In: *Advanced Engineering Materials* 10 (4), S. 275–298. DOI: 10.1002/adem.200700347.
- [33] Weibull, Waloddi (1939): *Statistical Theory of Strength of Materials*. Stockholm: Royal Swedish Institute for Engineering Research
- [34] Wachtman, John B.; Cannon, W. Roger; Matthewson, M. John (2009): *Mechanical Properties of Ceramics*. 2. Aufl.: John Wiley & Sons.
- [35] Issler, Lothar; Ruoff, Hans; Häfele, Peter (1995): *Festigkeitslehre - Grundlagen*. Berlin, Heidelberg, s.l.: Springer Berlin Heidelberg (Springer eBook Collection Computer Science and Engineering).
- [36] Rossmannith, Hans-Peter (1982): *Grundlagen der Bruchmechanik*. Vienna: Springer Vienna.
- [37] Bermejo, Raúl; Ceseracciu, Luca; Llanes, Luis; Anglada, Marc (2009): Fracture of Layered Ceramics. In: *KEM* 409, S. 94–106. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.409.94.

- [38] HASSELMAN, D. P. H. (1969). Unified Theory of Thermal Shock Fracture Initiation and Crack Propagation in Brittle Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 52(11), 600–604. doi:10.1111/j.1151-2916.1969.tb15848.x
- [39] Jain, Anubhav; Ong, Shyue Ping; Hautier, Geoffroy; Chen, Wei; Richards, William Davidson; Dacek (2020): Materials Data on MoSi₂ by Materials Project. Unter Mitarbeit von The Materials Project. Online verfügbar unter <https://materialsproject.org/materials/mp-2592?formula=Si2Mo>, zuletzt geprüft am 22.04.2023.
- [40] Vries, J. W. C. de; van Ommen, A. H. (1988): Transport properties of hexagonal and tetragonal MoSi₂ thin films. Philips Research Laboratories. In: *Journal of Applied Physics* 64 (2), S. 749–752. DOI: 10.1063/1.341918.
- [41] Chou, T. C.; Nieh, T. G. (1993): Mechanism of MoSi₂ pest during low temperature oxidation. In: *Journal of Materials Research* 8 (1), S. 214–226. DOI: 10.1017/S0884291400120540.
- [42] Ayalew, Tesfaye (2004): SiC semiconductor devices technology, modeling and simulation. Dissertation. TU Wien, Wien. Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik. Online verfügbar unter <https://repositum.tuwien.at/bitstream/20.500.12708/20405/1/Ayalew%20Tefaye%20-%202004%20-%20SiC%20semiconductor%20devices%20technology%20modeling%20and...pdf>.
- [43] Jain, Anubhav; Ong, Shyue Ping; Hautier, Geoffroy; Chen, Wei; Richards, William Davidson; Dacek; (2020b): Materials Data on SiC by Materials Project. Unter Mitarbeit von The Materials Project. Online verfügbar unter <https://materialsproject.org/materials/mp-8062?chemsys=C-Si>, zuletzt geprüft am 22.04.2023.
- [44] Jain, Anubhav; Ong, Shyue Ping; Hautier, Geoffroy; Chen, Wei; Richards, William Davidson; Dacek (2020a): Materials Data on Si₃N₄ by Materials Project. Unter Mitarbeit von The Materials Project. Online verfügbar unter <https://materialsproject.org/materials/mp-988?chemsys=Si-N>, zuletzt geprüft am 22.04.2023.
- [45] Deschaux-Beaume, F.; Fréty, N.; Cutard, T.; Colin, C. (2007): Oxidation modelling of a Si₃N₄-TiN ceramic: Microstructure and kinetic laws. In: *Ceramics International* 33 (7), S. 1331–1339. DOI: 10.1016/j.ceramint.2006.04.016.
- [46] ÖNORM EN 623-2, 01.01.1994: Allgemeine und strukturelle Eigenschaften Teil 2: Bestimmung von Dichte und Porosität.
- [47] Sartorius Weighing Technology GmbH (2015): Betriebsanleitung Sartorius YDK03. Dichtebestimmungsset. Goettingen.
- [48] Gross, Dietmar; Seelig, Thomas (2007): Bruchmechanik. Mit einer Einführung in die Mikromechanik. 4., bearb. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer.
- [49] Kriegesmann, Jochen (Hg.) (2009): Technische keramische Werkstoffe. Kapitel 6.2.3.1 - Der 4-Kugerversuch zur Ermittlung der biaxialen Biegefestigkeit spröder Werkstoffe. Unter Mitarbeit von Robert Danzer, Peter Supancic und Walter Harrer. Montanuniversität Leoben. Ellerau: HvB Verlag GbR.
- [50] Staudacher, Maximilian (2020): Vergleich biaxialer Versuchsmethoden zur Festigkeitsmessung von Keramiken. Masterarbeit. Montanuniversität Leoben, Leoben. Institut für Struktur- und Funktionskeramik.
- [51] ÖNORM EN 843-5, 01.01.1997: Advanced technical ceramics - Monolithic ceramics - Mechanical tests at room temperature - Part 5: Statistical analysis
- [52] ÖNORM EN 843-1, 01.08.2008: Hochleistungskeramik - Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur - Teil 1: Bestimmung der Biegefestigkeit.
- [53] ASTM C 1499-05, 01.06.2005: Standard Test Method for Monotonic Equibiaxial Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature.
- [54] Ebeid, Kamal; Wille, Sebastian; Hamdy, Amina; Salah, Tarek; El-Etreby, Amr; Kern, Matthias (2014): Effect of changes in sintering parameters on monolithic translucent zirconia ceramic dental material. In: *Dental materials: official publication of the Academy of Dental Materials* 30 (12), e419-e424. DOI: 10.1016/j.dental.2014.09.003.
- [55] Börger A, Supancic P, Danzer R. The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: Stress distribution in the disc. *Journal of the European Ceramic Society*. 2002;22:1425–36. doi:10.1016/S0955-2219(01)00458-7.
- [56] Quinn, G. D. (2018): The Fracture Toughness Round Robins in VAMAS: What We Have Learned.

- [57] DIN EN ISO 23146:2016-11, 11-2016: Hochleistungskeramik_ - Prüfverfahren zur Bestimmung der Bruchzähigkeit monolithischer Keramik_ - Verfahren für Biegeproben mit V-Kerb (SEVNB-Verfahren).
- [58] DIN EN ISO 23146:2012: Hochleistungskeramik - Prüfverfahren zur Bestimmung der Bruchzähigkeit monolithischer Keramik - Verfahren für Biegeproben mit V-Kerb.
- [59] MatWeb Material Property Data (2023): Molybdenum Disilicide, MoSi₂. MatWeb Material Property Data. Online verfügbar unter <https://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=558a124500514e8fba670c9cf68ce04f&ckck=1>.
- [60] ÖNORM EN 843-2, 01.03.2007: Hochleistungskeramik - Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur - Teil 2: Bestimmung des Elastizitätsmoduls, Schubmoduls und der Poissonzahl.
- [61] ÖNORM ENV 843-4: Hochleistungskeramik - Monolithische Keramik - Mechanische Eigenschaften bei Raumtemperatur - Teil 4: Vickers-, Knoop- und Rockwell-Härteprüfung.
- [62] ISO 14705:2016: Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Test method for hardness of monolithic ceramics at room temperature.
- [63] ÖNORM EN 821-1, 01.05.1995: Hochleistungskeramik - Monolithische Keramik - Thermophysikalische Eigenschaften - Teil 1: Bestimmung der thermischen Längenänderung.
- [64] Sharif, A. A. (2010): High-temperature oxidation of MoSi₂. In: J Mater Sci 45 (4), S. 865–870. DOI: 10.1007/s10853-009-4012-8.
- [65] Kovalčíková, Alexandra; Sedláček, Jaroslav; Lenčėš, Zoltán; Bystrický, Roman; Dusza, Ján; Šajgalík, Pavol (2016): Oxidation resistance of SiC ceramics prepared by different processing routes. In: Journal of the European Ceramic Society 36 (15), S. 3783–3793. DOI: 10.1016/j.je

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Querschnitt einer Zündkerze [10]	6
Abb. 2: Zündkerzenelektroden mit Zündfunken [11]	7
Abb. 3: Skizzierung der Energiebilanz an der Elektrodenoberfläche [5]	8
Abb. 4: Elektrische Leitfähigkeiten verschiedener Werkstoffe [28]	13
Abb. 5: Schematische Darstellung der Besetzung der erlaubten Energiebänder durch Elektronen für Metall, Halbleiter und Isolator [29]	13
Abb. 6: Die drei fundamentalen Rissöffnungsarten [36]	16
Abb. 7: Hexagonale Gitterstruktur MoSi ₂ [39]	21
Abb. 8: Bandstruktur MoSi ₂ [39]	21
Abb. 9: Kubische Gitterstruktur SiC [43]	22
Abb. 10: Bandstruktur SiC [43]	22
Abb. 11: Hexagonale Gitterstruktur Si ₃ N ₄ [44]	22
Abb. 12: Bandstruktur hexagonales Si ₃ N ₄ [44]	22
Abb. 13: Probenmaterial Platte SiC	24
Abb. 14: Probenmaterial Platte Si ₃ N ₄	24
Abb. 15: Probenmaterial Heizstab MoSi ₂	24
Abb. 16: Prüfkörper Dichte-, E-Modul- & Bruchzähigkeitsmessung vor der Reinigung	24
Abb. 17: Prüfkörper 4PB nach Bruch	24
Abb. 18: Prüfkörper B3B & RoR	24
Abb. 19: Prüfkörper Dilatometer	24
Abb. 20: Prüfkörper Oxidationsversuche	25
Abb. 21: Aufbau einer Waage zur Dichtebestimmung nach Archimedes (adaptiert aus [44])	26
Abb. 22: REM-Aufnahme von (a) MoSi ₂ -Gefüge, (b) SiC-Gefüge und (c) Si ₃ N ₄ -Gefüge	28
Abb. 23: Versuchsaufbau 4PB [52]	30
Abb. 24: Weibulldiagramm 4PB von SiC und Si ₃ N ₄ (<i>generiert mit Mathematica</i>)	31
Abb. 25: Weibulldiagramm 4PB von SiC Mitte und Rand (<i>generiert mit Mathematica</i>)	31
Abb. 26: Weibulldiagramm 4PB von SiC, alle Serien (<i>generiert mit Mathematica</i>)	33
Abb. 27: Inhomogene Porenverteilung	33
Abb. 28: Pore im Material	33
Abb. 29: Risse im Material	33
Abb. 30: Versuchsaufbau B3B-Test & Spannungsverlauf (<i>generiert mit Mathematica/Ansys</i>)	34
Abb. 31: Weibulldiagramm B3B von MoSi ₂ (<i>generiert mit Mathematica</i>)	35
Abb. 32: Versuchsaufbau RoR-Test & Spannungsverlauf (<i>generiert mit Mathematica/Ansys</i>)	36
Abb. 33: Weibulldiagramm von MoSi ₂ , Vergleich B3B und RoR (<i>generiert mit Mathematica</i>)	38
Abb. 34: Abhängigkeit der Festigkeit vom effektiven Volumen (<i>generiert mit Mathematica</i>)	39
Abb. 35: Bruchbild B3B-Versuch	40
Abb. 36: Bruchbild RoR-Versuch	40
Abb. 37: Bruchfläche mit oberflächlicher Pore am Bruchausgang	40
Abb. 38: Bruchfläche mit Einschluss am Bruchausgang	41
Abb. 39: Kerben in MoSi ₂ (a), SiC (b) und Si ₃ N ₄ (c)	43
Abb. 40: Versuchsaufbau E-Modul-Messung	43
Abb. 41: Messgeraden der E-Modul-Messung von Si ₃ N ₄	44
Abb. 42: Härteeindruck einer Vickerspyramide (HV1) in Si ₃ N ₄	45
Abb. 43: Temperaturführung bei den Dilatometerversuchen	47
Abb. 44: Temperaturabhängiger Verlauf der thermischen Ausdehnungskoeffizienten	48
Abb. 45: Oxidationsproben vor und nach der Ofenauslagerung	50

Abb. 46: Oberfläche der Oxidationsproben vor (rechts) und nach (links) der Ofenauslagerung bei 900 °C für 10 h. (a) MoSi ₂ , (b) SiC (c) Si ₃ N ₄	51
Abb. 47: REM-Aufnahmen MoSi ₂ -Oxidationsproben bei (a) 900 °C für 10 h und (b) 1000 °C für 25 h.....	51
Abb. 48: REM-Aufnahmen SiC-Oxidationsproben bei (a) 900 °C für 10 h und (b) 1000 °C für 25 h.....	51
Abb. 49: REM-Aufnahmen Si ₃ N ₄ -Oxidationsproben bei a) 900 °C für 10 h und b) 1000 °C für 25 h....	52
Abb. 50: Vergrößerte REM-Aufnahmen einiger Si ₃ N ₄ -Oxidationsschichten.....	52
Abb. 51: Quadrierte Oxidschichtdicke in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer für 900 °C, 1000 °C und 1100 °C.....	53
Abb. 52: Durchbruchspannung im ATR von MoSi ₂ & SiC im Vergleich mit einer Standardelektrode .	59
Abb. 53: SiC-Elektrode nach Betrieb im ATR (Front-View)	59
Abb. 54: SiC-Elektrode nach Betrieb im ATR (Ursprungs-Oberfläche und Ablagerungen).....	59
Abb. 55: SiC-Elektrode nach Betrieb im ATR (amorphe Phase und Materialrückstände).....	60
Abb. 56: SiC-Elektrode nach Betrieb im ATR (Schmelztröpfchen)	60
Abb. 57: Si ₃ N ₄ -Elektrode vor Betrieb im ATR (Front-View)	60
Abb. 58: Si ₃ N ₄ -Elektrode nach Betrieb im ATR (Front-View, abgerundet)	60
Abb. 59: Si ₃ N ₄ -Elektrode nach Betrieb im ATR (Schmelztropfen und erodierte Oberfläche).....	60
Abb. 60: Si ₃ N ₄ -ELEktrode nach Betrieb im ATR (Pits und Ablagerungen)	60

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ergebnisse Dichte	27
Tabelle 2: Maschinenkonfiguration 4PB	30
Tabelle 3: Ergebnisse 4PB (SiC und Si ₃ N ₄)	31
Tabelle 4: Ergebnisse 4PB SiC-Serien im Vergleich.....	32
Tabelle 5: Maschinenkonfiguration B3B-Versuch.....	35
Tabelle 6: Ergebnisse B3B (MoSi ₂)	35
Tabelle 7: Maschinenkonfiguration RoR-Versuch.....	37
Tabelle 8: Ergebnisse RoR im Vergleich mit B3B (MoSi ₂)	38
Tabelle 9: Effektive Volumina für die verschiedenen Biegeprüfungen.....	39
Tabelle 10: Maschinenkonfiguration Rissbruchzähigkeit	42
Tabelle 11: Ergebnisse Rissbruchzähigkeit	42
Tabelle 12: Maschinenkonfiguration E-Modul-Messung.....	44
Tabelle 13: Ergebnisse E-Modul	44
Tabelle 14: Ergebnisse Härte	46
Tabelle 15: Maschinenkonfiguration Dilatometer	47
Tabelle 16: Literaturvergleich der thermischen Ausdehnungskoeffizienten.....	48
Tabelle 17: Ergebnisse Oxidationsversuche	50
Tabelle 18: Parabolische Oxidationskonstanten für Si ₃ N ₄	53
Tabelle 19: Thermoschockparameter	55
Tabelle 20: Einfluss der Materialeigenschaften auf Erosions- und Thermoschockverhalten.....	57
Tabelle 21: Werkstoffwahl auf Basis der gewichteten Materialeigenschaften.....	57
Tabelle 22: Materialdatenblatt SiC (FCT).....	70
Tabelle 23: Materialdaten Si ₃ N ₄ (FCT)	71
Tabelle 24: Ausschnitt des Datenblatts "Valbruna GL 1 / Alloy 600 / 2.4816"	72
Tabelle 25: Thermoschockparameter einiger Keramiken.....	73
Tabelle 26: Dichtewerte (in g × cm ⁻³) von H ₂ O bei Temperatur T (in °C)	73
Tabelle 27: Messdaten Dichte MoSi ₂	74
Tabelle 28: Messdaten Dichte SiC.....	74
Tabelle 29: Messdaten Dichte Si ₃ N ₄	75
Tabelle 30: Abmessungen Biegefestigkeit 4PB SiC.....	75
Tabelle 31: Abmessungen Biegefestigkeit 4PB Si ₃ N ₄	76
Tabelle 32: Messdaten Biegefestigkeit 4PB SiC Serie 1	77
Tabelle 33: Messdaten Biegefestigkeit 4PB SiC Serie 2 - Rand.....	77
Tabelle 34: Messdaten Biegefestigkeit 4PB SiC Serie 2 - Mitte.....	78
Tabelle 35: Messdaten Biegefestigkeit 4PB Si ₃ N ₄	78
Tabelle 36: Abmessungen und Messdaten Biegefestigkeit B3B MoSi ₂ – 9 mm Luft.....	79
Tabelle 37: Abmessungen und Messdaten Biegefestigkeit B3B MoSi ₂ - 9 mm Wasser.....	80
Tabelle 38: Abmessungen und Messdaten Biegefestigkeit B3B MoSi ₂ - 17,8 mm Luft	81
Tabelle 39: Abmessungen und Messdaten Biegefestigkeit RoR MoSi ₂ - 17,8 mm Luft.....	82
Tabelle 40: Messdaten Rissbruchzähigkeit MoSi ₂	83
Tabelle 41: Messdaten Rissbruchzähigkeit SiC	83
Tabelle 42: Messdaten Rissbruchzähigkeit Si ₃ N ₄	84
Tabelle 43: Abmessungen E-Modul & Rissbruchzähigkeit MoSi ₂	84
Tabelle 44: Abmessungen E-Modul & Rissbruchzähigkeit SiC	84
Tabelle 45: Abmessungen E-Modul & Rissbruchzähigkeit Si ₃ N ₄	85
Tabelle 46: Messdaten Vickershärte MoSi ₂	85

Tabelle 47: Messdaten Vickershärte SiC.....	86
Tabelle 48: Messdaten Vickershärte Si ₃ N ₄	86
Tabelle 49: Messdaten Oxidationsbeständigkeit MoSi ₂	87
Tabelle 50: Messdaten Oxidationsbeständigkeit SiC.....	88
Tabelle 51: Messdaten Oxidationsbeständigkeit Si ₃ N ₄	89

Anhang

Tabelle 22: Materialdatenblatt SiC (FCT)

FCT SiC Werkstoffe		
<i>FCT-Materialbezeichnung</i>		SC-EC
Werkstoffbeschreibung		elektrisch leitfähiges SiC*
Herstellungsverfahren		gesintert
Farbe		schwarz
Bauteilgeometrie		dreidimensionale Komponenten
maximale Bauteilgröße		Ø 700 mm, Länge 1500 mm
Anwendungsbereiche		Maschinenbau, Umformtechnik, Chemie-Apparatebau, Wärmebehandlungstechnik Solar- und Halbleitertechnik, Luft- und Raumfahrt
<i>Allgemeine Werkstoffeigenschaften</i>		
Zusammensetzung		SiC
Sinteradditive / Fasergehalt		TiB ₂ / C
Dichte ρ	[1] (%)	> 3,15
Restporosität	(%)	< 3
davon offene Porosität	(%)	0
Korngröße (Längsrichtung)	(µm)	1 – 10
<i>Mechanische Eigenschaften</i>		
Druckfestigkeit	(MPa)	> 3.000
Biegefestigkeit σ RT	[2] (MPa)	360 – 550
Biegefestigkeit σ 1000 °C	[2] (MPa)	–
Biegefestigkeit σ 1350 °C	[2] (MPa)	–
Weibull-Modul m		10
Elastizitätsmodul E	(GPa)	370
Härte H HK5	[3] (GPa)	–
Risszähigkeit K _{IC}	[4] (MPam ^{1/2})	4,0
Querkontraktionszahl ν		–
<i>Thermische Eigenschaften</i>		
Max. Einsatztemperatur		
– inerte Atmosphäre	(°C)	1.500
– oxidierende Atmosphäre	(°C)	1.100
spezifische Wärmekapazität (RT)	(J/kgK)	–
Wärmeleitfähigkeit λ (RT)	(W/mK)	–
Wärmeausdehnungskoeff. α RT-1000°C	(10 ⁻⁶ K ⁻¹)	–
RT ± 20 °C	(10 ⁻⁶ K ⁻¹)	–
Thermoschockparameter R ₁	[5] (K)	–
Thermoschockparameter R ₂	[6] (W/m)	–
<i>Elektrische Eigenschaften</i>		
Elektrischer Widerstand (RT)	Ωcm	5 × 10 ⁻³ – 10 ⁶ *
Dielektrizitätskonstante (1 MHz)	–	–

Tabelle 23: Materialdaten Si₃N₄ (FCT)

FCT Si₃N₄ Sonderwerkstoffe		
<i>FCT-Materialbezeichnung</i>		SN-EC / SN-ESC
Werkstoffbeschreibung	Elektrisch leit- / halbleitendes Si ₃ N ₄	
Herstellungsverfahren	gasdruckgesintert / heißgepresst	
Farbe	braungold	
Bauteilgeometrie	dreidimensionale / planare Komponenten	
maximale Bauteilgröße	Ø 610 mm, Länge 1500 mm / Ø 400 mm, Dicke 75 mm	
Anwendungsbereiche	Maschinenbau, Gießereitechnik, Chemie- Apparatebau, Luft- und Raumfahrt	
<i>Allgemeine Werkstoffeigenschaften</i>		
Zusammensetzung	Si ₃ N ₄ / TiN	
Sinteradditive	RE ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃	
Dichte ρ [1] (%)	< 4,10 / > 3,55	
Restporosität (%)	< 0,2	
davon offene Porosität (%)	0	
Korngröße (Längsrichtung) (µm)	1 – 10	
<i>Mechanische Eigenschaften</i>		
Druckfestigkeit (MPa)	3.000	
Biegefestigkeit σ RT [2] (MPa)	720 / 690	
Weibull-Modul m	> 12	
Elastizitätsmodul E (GPa)	340 / 320	
Härte H [3] (GPa)	14,6 / 15,2	
Risszähigkeit K _{IC} [4] (MPam ^{1/2})	6,3	
Querkontraktionszahl ν	0,26	
<i>Thermische Eigenschaften</i>		
Max. Einsatztemperatur		
- inerte Atmosphäre (°C)	1.000	
- oxidierende Atmosphäre (°C)	800	
spezifische Wärmekapazität (RT) (J/kgK)	620	
Wärmeleitfähigkeit λ (RT) (W/mK)	24	
Wärmeausdehnungskoeff. α RT-1000°C (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	4,7	
RT- 250°C (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	2,3 / 2,1	
RT ± 20 °C (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	2,1 / 1,9	
Thermoschockparameter R ₁ [5] (K)	345 / 335	
Thermoschockparameter R ₂ [6] (W/m)	8.300 / 8.040	
<i>Elektrische Eigenschaften</i>		
Elektrischer Widerstand (RT) Ωcm	10 ⁻⁵ – 10 ¹ / 10 ⁴	
Dielektrizitätskonstante (1 MHz)	-	

Tabelle 24: Ausschnitt des Datenblatts "Valbruna GL 1 / Alloy 600 / 2.4816"

Physikalische Eigenschaften

mittlerer Wärmeausdehnungsbeiwert ($10^{-6}K^{-1}$)

20°C – 100°C	13,2
20°C – 200°C	13,7
20°C – 300°C	14,0
20°C – 400°C	14,4
20°C – 500°C	14,8
20°C – 600°C	15,2
20°C – 700°C	15,5
20°C – 800°C	15,9
20°C – 900°C	16,3

Wärmeleitfähigkeit ($W/(Km)$)

bei Raumtemperatur	14,8
bei 100°C	15,5
bei 800°C	28,0

spezifischer elektrischer Widerstand ($Ohm \times qmm / m$)

bei 20°C	1,03
----------	------

spezifische Wärme (J/kgK)

bei Raumtemperatur	460
--------------------	-----

Elastizitätsmodul (Richtwert) (GPa)

bei Raumtemperatur	206
--------------------	-----

Dichte ($kg \times m^{-3}$)

8450

Schmelzbereich

1370 – 1425 °C

Tabelle 25: Thermoschockparameter einiger Keramiken

	Al ₂ O ₃	MgO	ZrO ₂	SiC	Si ₃ N ₄		BeO	Al ₂ TiO ₅
					HPSN	RBSN		
α (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	8	12	11	4	3.2	2.5	8	1.8
E (GPa)	400	270	200	350	300	180	360	30
ν	0.22	0.17	0.25	0.2	0.28	0.23	0.25	0.2
λ (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	30	30	2.5	100	35	10	300	2.5
ρ (g cm ⁻³)	3.9	3.5	6.0	3.2	3.3	2.4	3.0	3.6
C (J g ⁻¹ K ⁻¹)	1.0	1.0	0.5	1.0	0.7	0.7	1.3	0.7
σ_c (MPa)	300	180	950	360	660	200	180	65
K_{Ic} (MPam ^{1/2})	4.5	3.0	10	4	7	2	4.8	
R_s (K)	73	46	324	206	495	342	47	962
R_s' (kW m ⁻¹)	2.19	1.38	0.81	20.6	17.3	3.42	14.1	2.41
R_s'' (Wcm ² g ⁻¹ K)	5.6	3.9	2.7	66	75	20	36	9.6
R_s''' (mm)	0.23	0.28	0.11	0.12	0.11	0.10	0.71	

Tabelle 26: Dichtewerte (in g × cm⁻³) von H₂O bei Temperatur T (in °C)

T/°C	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
10.	0,99973	0,99972	0,99971	0,99970	0,99969	0,99968	0,99967	0,99966	0,99965	0,99964
11.	0,99963	0,99962	0,99961	0,99960	0,99959	0,99958	0,99957	0,99956	0,99955	0,99954
12.	0,99953	0,99951	0,99950	0,99949	0,99948	0,99947	0,99946	0,99944	0,99943	0,99942
13.	0,99941	0,99939	0,99938	0,99937	0,99935	0,99934	0,99933	0,99931	0,99930	0,99929
14.	0,99927	0,99926	0,99924	0,99923	0,99922	0,99920	0,99919	0,99917	0,99916	0,99914
15.	0,99913	0,99911	0,99910	0,99908	0,99907	0,99905	0,99904	0,99902	0,99900	0,99899
16.	0,99897	0,99896	0,99894	0,99892	0,99891	0,99889	0,99887	0,99885	0,99884	0,99882
17.	0,99880	0,99879	0,99877	0,99875	0,99873	0,99871	0,99870	0,99868	0,99866	0,99864
18.	0,99862	0,99860	0,99859	0,99857	0,99855	0,99853	0,99851	0,99849	0,99847	0,99845
19.	0,99843	0,99841	0,99839	0,99837	0,99835	0,99833	0,99831	0,99829	0,99827	0,99825
20.	0,99823	0,99821	0,99819	0,99817	0,99815	0,99813	0,99811	0,99808	0,99806	0,99804
21.	0,99802	0,99800	0,99798	0,99795	0,99793	0,99791	0,99789	0,99786	0,99784	0,99782
22.	0,99780	0,99777	0,99775	0,99773	0,99771	0,99768	0,99766	0,99764	0,99761	0,99759
23.	0,99756	0,99754	0,99752	0,99749	0,99747	0,99744	0,99742	0,99740	0,99737	0,99735
24.	0,99732	0,99730	0,99727	0,99725	0,99722	0,99720	0,99717	0,99715	0,99712	0,99710
25.	0,99707	0,99704	0,99702	0,99699	0,99697	0,99694	0,99691	0,99689	0,99686	0,99684
26.	0,99681	0,99678	0,99676	0,99673	0,99670	0,99668	0,99665	0,99662	0,99659	0,99657
27.	0,99654	0,99651	0,99648	0,99646	0,99643	0,99640	0,99637	0,99634	0,99632	0,99629
28.	0,99626	0,99623	0,99620	0,99617	0,99614	0,99612	0,99609	0,99606	0,99603	0,99600
29.	0,99597	0,99594	0,99591	0,99588	0,99585	0,99582	0,99579	0,99576	0,99573	0,99570
30.	0,99567	0,99564	0,99561	0,99558	0,99555	0,99552	0,99549	0,99546	0,99543	0,99540

- Datum: 21.01.2022
- Wassertemperatur: 21,8 °C
- Dichte des Wassers: 0,99784 g/cm³

Tabelle 27: Messdaten Dichte MoSi₂

Probe	Masse an der Luft [g]			Masse im Wasser [g]				
	L-01	L-02	L-03	W-01	W-02	W-03	W-04	W-05
01	3,5117	3,5117	3,5116	2,8792	2,8797	2,8793	2,8794	2,8796
02	3,1295	3,1293	3,1292	2,5656	2,5657	2,5652	2,5649	2,5650
03	3,5122	3,5122	3,5122	2,8796	2,8803	2,8796	2,8796	2,8799
04	3,1236	3,1236	3,1235	2,5614	2,5611	2,5606	2,5609	2,5612
05	3,1106	3,1105	3,1104	2,5497	2,5497	2,5496	2,5497	2,5499
06	3,1200	3,1201	3,1201	2,5581	2,5587	2,5590	2,5581	2,5583

- Datum: 21.01.2022
- Wassertemperatur: 21,5 °C
- Dichte des Wassers: 0,99813 g/cm³

Tabelle 28: Messdaten Dichte SiC

Probe	Masse an der Luft [g]			Masse im Wasser [g]				
	L-01	L-02	L-03	W-01	W-02	W-03	W-04	W-05
01	1,8516	1,8517	1,8517	1,2880	1,2886	1,2881	1,2887	1,2881
02	1,8691	1,8688	1,8690	1,3046	1,3050	1,3049	1,3052	1,3049
03	1,7821	1,7821	1,7819	1,2174	1,2172	1,2175	1,2173	1,2177
04	1,8511	1,8510	1,8510	1,2804	1,2804	1,2807	1,2803	1,2802
05	1,8904	1,8905	1,8906	1,3195	1,3193	1,3200	1,3197	1,3199
06	1,7517	1,7518	1,7517	1,1884	1,1879	1,1879	1,1880	1,1880

- Datum: 21.01.2022
- Wassertemperatur: 22,7 °C
- Dichte des Wassers: 0,99764 g/cm³

Tabelle 29: Messdaten Dichte Si₃N₄

Probe	Masse an der Luft [g]			Masse im Wasser [g]				
	L-01	L-02	L-03	W-01	W-02	W-03	W-04	W-05
01	2,2094	2,2094	2,2094	1,6628	1,6640	1,6640	1,6636	1,6642
02	2,1816	2,1817	2,1817	1,6423	1,6420	1,6431	1,6420	1,6428
03	2,2178	2,2177	2,2178	1,6698	1,6692	1,6693	1,6685	1,6693
04	2,1891	2,1891	2,1891	1,6483	1,6482	1,6483	1,6490	1,6585
05	2,1163	2,1165	2,1165	1,5940	1,5941	1,5938	1,5937	1,5942
06	2,2029	2,2029	2,2030	1,6587	1,6588	1,6593	1,6589	1,6592
07	2,1288	2,1288	2,1287	1,6032	1,6030	1,6033	1,6031	1,6037
08	2,1792	2,1791	2,1790	1,6415	1,6413	1,6413	1,6409	1,6409

Tabelle 30: Abmessungen Biegefestigkeit 4PB SiC

Probe	B1	B2	B3	H1	H2	H3
	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]
01	3,055	3,056	3,027	4,047	4,044	4,035
02	3,066	3,062	3,055	4,047	4,037	4,034
03	3,007	3,014	3,024	4,032	4,035	4,037
04	3,004	3,022	3,039	4,040	4,039	4,043
05	2,992	3,022	3,047	4,043	4,053	4,067
06	3,043	3,035	3,025	4,017	4,026	4,038
07	3,041	3,049	3,062	4,038	4,046	4,055
08	3,065	3,075	3,075	4,041	4,047	4,061
09	3,066	3,064	3,063	4,059	4,060	4,058
10	3,029	3,047	3,057	4,041	4,051	4,061
11	3,067	3,065	3,065	4,041	4,040	4,037
12	3,024	3,050	3,029	4,044	4,043	4,038
13	3,038	3,055	3,068	4,032	4,036	4,046
14	3,075	3,076	3,068	4,060	4,052	4,042
15	3,043	3,053	3,059	4,060	4,064	4,062

Tabelle 31: Abmessungen Biegefestigkeit 4PB Si₃N₄

	B1	B2	B3	H1	H2	H3
Probe	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]
01	3,050	3,052	3,047	3,909	3,918	3,916
02	3,066	3,072	3,072	3,907	3,906	3,900
03	3,041	3,048	3,050	3,905	3,908	3,902
04	3,040	3,047	3,054	3,899	3,899	3,902
05	3,078	3,064	3,050	3,872	3,856	3,845
06	3,063	3,063	3,050	3,894	3,904	3,913
07	3,043	3,050	3,051	3,895	3,903	3,906
08	3,071	3,072	3,074	3,868	3,867	3,857
09	3,045	3,043	3,032	3,876	3,884	3,892
10	3,040	3,041	3,041	3,863	3,868	3,875
11	3,035	3,042	3,043	3,865	3,863	3,854
12	3,046	3,066	3,079	3,894	3,896	3,896
13	3,040	3,043	3,050	3,964	3,964	3,962
14	3,059	3,048	3,045	3,949	3,943	3,928
15	3,036	3,043	3,044	3,965	3,967	3,956
16	3,063	3,057	3,048	3,915	3,919	3,920

- Datum: 22.02.2022
- Temperatur: 23,5 °C
- Relative Luftfeuchte: 27 %

Tabelle 32: Messdaten Biegefestigkeit 4PB SiC Serie 1

	F	σ	t
Probe	[N]	[MPa]	[s]
01	380,95	304,743	4,78
02	665,66	528,075	6,40
03	382,82	313,111	4,80
04	282,46	229,615	3,42
05	560,01	454,380	5,88
06	409,90	331,731	4,68
07	261,02	207,914	3,92
08	573,07	449,812	5,70
09	349,29	274,986	4,42
10	220,06	175,878	2,46
11	258,94	204,598	3,72
12	280,92	226,504	3,56
13	224,07	178,485	3,02
14	260,92	204,617	3,36
15	628,76	498,537	5,94

- Datum: 29.09.2022
- Temperatur: 20,6 °C
- Relative Luftfeuchte: 47 %

Tabelle 33: Messdaten Biegefestigkeit 4PB SiC Serie 2 - Rand

	F	σ	t
Probe	[N]	[MPa]	[s]
M01	598,73	491,965	11,28
M02	616,50	503,872	12,00
M03	563,03	464,440	10,54
M04	614,36	509,752	11,84
M05	605,38	499,427	12,08
M06	587,54	484,660	11,28
M07	646,13	527,446	12,20
M08	609,94	509,494	12,20
M09	224,89	185,366	5,50
M10	337,27	319,022	8,34

- Datum: 29.09.2022
- Temperatur: 20,6 °C
- Relative Luftfeuchte: 47 %

Tabelle 34: Messdaten Biegefestigkeit 4PB SiC Serie 2 - Mitte

	F	σ	t
Probe	[N]	[MPa]	[s]
R01	542,84	489,077	11,64
R02	651,97	534,435	11,78
R03	651,60	530,769	12,36
R04	529,59	433,645	10,08
R05	618,00	505,557	11,46
R06	512,83	430,818	10,28
R07	604,47	493,145	11,20
R08	508,09	411,718	9,62
R09	599,30	531,820	11,98
R10	522,62	428,720	9,94

- Datum: 22.02.2022
- Temperatur: 22,9 °C
- Relative Luftfeuchte: 36 %

Tabelle 35: Messdaten Biegefestigkeit 4PB Si₃N₄

	F	σ	t
Probe	[N]	[MPa]	[s]
01	894,42	736,957	22,00
02	1030,86	840,494	10,36
03	889,98	736,921	10,42
04	915,92	778,844	10,06
05	901,12	746,387	10,00
06	1013,00	831,882	10,24
07	923,73	763,644	9,44
08	1041,39	856,752	11,14
09	1033,71	863,960	10,48
10	1024,12	858,698	10,42
11	1000,36	841,067	10,34
12	984,89	808,024	9,88
13	977,87	798,894	10,06
14	961,80	789,833	9,58
15	963,44	788,659	10,18
16	1096,98	899,392	11,14

- Datum: 02.11.2022
- Temperatur: 22,0 °C
- Relative Luftfeuchte: 37 %

Tabelle 36: Abmessungen und Messdaten Biegefestigkeit B3B MoSi₂ – 9 mm Luft

	F	h
Probe	[N]	[mm]
01	43,73	0,515
02	34,08	0,484
03	32,00	0,479
04	41,00	0,512
05	40,37	0,502
06	45,05	0,536
07	36,20	0,493
08	44,36	0,537
09	37,85	0,488
10	33,99	0,455
11	41,03	0,515
12	37,49	0,477
13	37,11	0,484
14	36,66	0,523
15	36,80	0,497
16	40,22	0,513
17	34,03	0,498
18	42,00	0,503
19	33,41	0,479
20	36,85	0,477
21	38,38	0,513
22	40,56	0,501
23	37,79	0,488
24	35,15	0,454
25	38,47	0,496
26	34,46	0,503
27	39,58	0,477
28	39,16	0,484
29	37,55	0,497
30	42,19	0,495

- Datum: 09.11.2022
- Temperatur: 22,7 °C
- Relative Luftfeuchte: 27 %

Tabelle 37: Abmessungen und Messdaten Biegefestigkeit B3B MoSi₂ - 9 mm Wasser

	F	h
Probe	[N]	[mm]
01	39,89	0,518
02	34,61	0,523
03	36,26	0,518
04	32,62	0,506
05	35,64	0,516
06	37,10	0,515
07	35,29	0,501
08	43,82	0,526
09	42,73	0,530
10	36,60	0,518
11	34,43	0,490
12	42,58	0,538
13	38,49	0,507
14	41,83	0,531
15	35,66	0,498
16	38,56	0,526
17	35,61	0,495
18	37,77	0,524
19	39,24	0,498
20	37,51	0,506
21	36,51	0,516
22	37,81	0,494
23	38,66	0,512
24	34,55	0,506
25	33,70	0,511
26	40,66	0,534
27	37,52	0,500
28	32,59	0,478
29	35,40	0,477
30	33,36	0,491
04_2	37,02	0,505
11_2	39,24	0,515

- Datum: 02.11.2022
- Temperatur: 23,0 °C
- Relative Luftfeuchte: 36 %

Tabelle 38: Abmessungen und Messdaten Biegefestigkeit B3B MoSi₂ - 17,8 mm Luft

	F	h
Probe	[N]	[mm]
01	140,12	0,902
02	139,31	0,881
03	130,21	0,910
04	150,23	0,907
05	144,13	0,896
06	160,41	0,892
07	137,28	0,900
08	162,00	0,894
09	150,76	0,879
10	156,07	0,902
11	110,60	0,848
12	116,99	0,905
13	152,64	0,881
14	139,58	0,866
15	151,97	0,904
16	135,47	0,925
17	145,33	0,876
18	136,44	0,900
19	137,97	0,833

- Datum: 12.11.2022
- Temperatur: 23,0 °C
- Relative Luftfeuchte: 33 %

Tabelle 39: Abmessungen und Messdaten Biegefestigkeit RoR MoSi₂ - 17,8 mm Luft

	F	h
Probe	[N]	[mm]
01	3,63	0,897
01_2	87,05	0,897
01_3	214,35	0,897
01_4	486,29	0,897
02	528,08	0,876
03	530,12	0,886
04	0,48	0,882
04_2	467,62	0,882
05	514,96	0,881
06	511,74	0,873
07	456,14	0,914
08	502,66	0,913
09	473,87	0,869
10	455,62	0,880
11	1,20	0,913
11_2	561,01	0,913
12	534,39	0,909
13	494,92	0,856
14	447,75	0,922
15	464,92	0,902
16	406,40	0,888
17	1,46	0,894
17_2	578,32	0,894
18	454,31	0,868
19	604,29	0,936

- Datum: 08.03.2022
- Temperatur: 22,8 °C
- Relative Luftfeuchte: 17 %

Tabelle 40: Messdaten Rissbruchzähigkeit MoSi₂

	Kerblängen und -radien unzerstörte Probe						Kerblängen Bruchfläche		
	a1	a2	r1	r2	F	t	a1	a2	a3
Probe	[µm]	[µm]	[µm]	[µm]	[N]	[s]	[µm]	[µm]	[µm]
01	1204	1208	5,0	4,0	74,88	2,70	1205	1195	1204
02	1112	1123	6,5	6,0	79,58	2,48	1117	1114	1121
03	1019	1038	3,0	5,5	79,04	2,62	1019	1023	1032
04	1084	1162	5,0	5,0	75,86	2,74	1145	1151	1159
05	1129	1129	6,0	7,0	74,10	21,98	1105	1106	1101
06	x	x	x	x	76,36	2,74	1195	1194	1191

- Datum: 01.03.2022
- Temperatur: 24,4 °C
- Relative Luftfeuchte: 17 %

Tabelle 41: Messdaten Rissbruchzähigkeit SiC

	Kerblängen und -radien unzerstörte Probe						Kerblängen Bruchfläche		
	a1	a2	r1	r2	F	t	a1	a2	a3
Probe	[µm]	[µm]	[µm]	[µm]	[N]	[s]	[µm]	[µm]	[µm]
01-A	829	-	6,5	-	69,04	3,18	825	797	765
02-A	922	-	5,0	-	90,42	2,58	894	913	920
01-B	756	795	5,5	7,0	107,96	3,94	742	759	767
02-B	864	802	5,5	3,5	100,23	3,02	826	801	780
03-B	867	897	4,5	4,5	80,53	2,70	862	876	887
04-B	788	872	4,0	4,0	91,77	3,10	797	816	838
05-B	1103	1207	4,0	5,0	79,57	2,30	1098	1136	1164
06-B	969	916	4,5	3,0	73,73	3,06	943	929	921

- Datum: 08.03.2022
- Temperatur: 23,0 °C
- Relative Luftfeuchte: 17 %

Tabelle 42: Messdaten Rissbruchzähigkeit Si₃N₄

	Kerblängen und -radien unzerstörte Probe						Kerblängen Bruchfläche		
	a1	a2	r1	r2	F	t	a1	a2	a3
Probe	[µm]	[µm]	[µm]	[µm]	[N]	[s]	[µm]	[µm]	[µm]
01	736	780	3,5	4,0	136,05	4,20	768	788	730
02	783	841	2,5	3,0	128,42	4,40	834	804	781
03	971	1039	4,5	3,5	119,64	4,22	1022	998	967
04	987	895	2,5	4,5	117,17	5,22	984	997	905
05	774	773	5,0	3,0	128,44	4,04	773	771	772
06	926	890	4,0	4,5	130,41	4,14	928	918	889
07	938	984	5,5	3,5	114,35	3,96	932	953	970
08	933	790	4,0	4,5	-	-	-	-	-

Tabelle 43: Abmessungen E-Modul & Rissbruchzähigkeit MoSi₂

	B1	B2	B3	H1	H2	H3
Probe	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]
01	4,016	4,035	4,046	2,997	3,027	3,038
02	4,028	4,022	4,017	3,041	3,033	3,017
03	3,985	4,001	4,001	2,972	2,994	2,998
04	4,032	4,023	4,066	3,015	3,008	2,984
05	4,016	4,001	3,997	3,013	3,008	2,991
06	4,008	4,021	4,033	3,010	3,028	3,034

Tabelle 44: Abmessungen E-Modul & Rissbruchzähigkeit SiC

	B1	B2	B3	H1	H2	H3
Probe	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]
01	4,059	4,043	4,026	3,039	3,031	3,022
02	4,042	4,048	4,046	3,057	3,062	3,065
03	4,062	4,058	4,058	3,025	3,048	3,059
04	4,060	4,054	4,044	3,031	3,023	3,017
05	4,059	4,049	4,035	3,049	3,044	3,029
06	4,058	4,062	4,057	3,030	3,047	3,067

Tabelle 45: Abmessungen E-Modul & Rissbruchzähigkeit Si₃N₄

	B1	B2	B3	H1	H2	H3
Probe	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]
01	3,899	3,890	3,878	3,069	3,075	3,070
02	3,908	3,831	3,879	3,052	3,059	3,063
03	3,864	3,892	3,910	3,069	3,067	3,057
04	3,878	3,892	3,884	3,057	3,066	3,067
05	3,772	3,775	3,776	3,004	3,045	3,085
06	3,866	3,855	3,847	3,068	3,079	3,086
07	3,632	3,768	3,091	3,029	3,057	3,076
08	3,834	3,830	3,829	3,061	3,060	3,053

Tabelle 46: Messdaten Vickershärte MoSi₂

	P0X	vertikal	horizontal	P06	vertikal	horizontal	P10	vertikal	horizontal
#		[µm]	[µm]		[µm]	[µm]		[µm]	[µm]
01		47,58	46,62		47,04	47,38		46,82	46,27
02		48,14	47,94		45,65	45,99		45,86	45,44
03		45,09	44,61		45,85	45,51		45,58	44,89
04		43,51	44,34		45,30	44,75		47,79	45,51
05		46,27	45,24		44,89	45,09		45,51	45,65
06		45,86	45,24		45,86	45,09		44,26	41,50
07		46,00	46,69		46,27	46,20		44,96	45,51
08		45,65	44,89		43,93	45,10		45,87	46,62
09		45,23	46,00		45,09	45,44		44,89	45,10
10		45,72	44,68		45,72	45,99		44,68	45,02

Tabelle 47: Messdaten Vickershärte SiC

	P02	vertikal	horizontal	P08	vertikal	horizontal	P15	vertikal	horizontal
#		[μm]	[μm]		[μm]	[μm]		[μm]	[μm]
01		24,71	25,40		28,54	27,49		26,27	25,93
02		25,75	26,10		26,27	27,32		25,92	25,58
03		26,80	24,01		26,27	25,92		26,63	25,75
04		26,62	25,40		26,27	25,93		25,58	26,10
05		27,14	26,62		27,14	26,28		25,75	25,23
06		27,84	27,14		27,32	26,62		26,28	25,75
07		26,45	25,23		27,67	26,62		26,45	25,24
08		26,62	25,75		26,62	26,97		25,93	26,45
09		25,05	24,53		27,14	27,32		26,10	25,58
10		25,40	26,62		27,84	27,14		25,75	25,05

Tabelle 48: Messdaten Vickershärte Si₃N₄

	P08	vertikal	horizontal	P09	vertikal	horizontal	P16	vertikal	horizontal
#		[μm]	[μm]		[μm]	[μm]		[μm]	[μm]
01		35,73	32,95		34,26	33,54		33,85	33,52
02		34,14	34,00		33,67	32,83		34,38	33,33
03		33,80	34,15		34,04	33,36		34,02	34,59
04		34,69	34,51		34,38	33,87		34,56	33,49
05		34,16	33,78		34,56	34,20		34,39	33,55
06		35,05	34,74		34,23	34,07		33,31	33,32
07		34,15	34,34		34,95	34,00		34,02	33,35
08		33,65	33,96		32,97	32,61		34,38	33,71
09		34,17	33,80		34,23	33,73		34,35	33,71
10		33,30	32,93		34,22	33,70		33,66	33,00

Tabelle 49: Messdaten Oxidationsbeständigkeit MoSi₂

t	T		m vor Ofen	m nach Ofen	Δm	Δm
[h]	[°C]	Probe	[g]	[g]	[g]	[%]
5	1000	05	0,4661	0,4659	-0,0002	-0,04
5	1000	06	0,4667	0,4664	-0,0003	-0,06
10	1000	01	0,4711	0,4707	-0,0004	-0,08
10	1000	02	0,4715	0,4711	-0,0004	-0,08
25	1000	21	0,4714	0,4714	0,0000	0,00
25	1000	22	0,4705	0,4704	-0,0001	-0,02
50	1000	03	0,4710	0,4712	0,0002	0,04
50	1000	04	0,4690	0,4690	0,0000	0,00
5	900	17	0,4750	0,4747	-0,0003	-0,06
5	900	18	0,4679	0,4675	-0,0004	-0,09
10	900	15	0,4697	0,4696	-0,0001	-0,02
10	900	16	0,4711	0,4710	-0,0001	-0,02
25	900	23	0,2719	0,2718	-0,0001	-0,04
25	900	24	0,6679	0,6678	-0,0001	-0,01
50	900	11	0,4685	0,4684	-0,0001	-0,02
50	900	12	0,4658	0,4654	-0,0004	-0,09
5	1100	13	0,4725	0,4723	-0,0002	-0,04
5	1100	14	0,4690	0,4688	-0,0002	-0,04
10	1100	09	0,4692	0,4688	-0,0004	-0,09
10	1100	10	0,4676	0,4677	0,0001	0,02
25	1100	19	0,4683	0,4682	-0,0001	-0,02
25	1100	20	0,4683	0,4682	-0,0001	-0,02
50	1100	07	0,4705	0,4705	0,0000	0,00
50	1100	08	0,4666	0,4666	0,0000	0,00

Tabelle 50: Messdaten Oxidationsbeständigkeit SiC

t	T		m vor Ofen	m nach Ofen	Δm	Δm
[h]	[°C]	Probe	[g]	[g]	[g]	[%]
5	1000	05	0,3119	0,3118	-0,0001	0,3119
5	1000	06	0,2892	0,2893	0,0001	0,2892
10	1000	01	0,3139	0,3138	-0,0001	0,3139
10	1000	02	0,3028	0,3029	0,0001	0,3028
25	1000	21	0,3129	0,3129	0,0000	0,3129
25	1000	22	0,3099	0,3101	0,0002	0,3099
50	1000	03	0,2889	0,2888	-0,0001	0,2889
50	1000	04	0,3017	0,3021	0,0004	0,3017
5	900	17	0,2751	0,2724	-0,0027	0,2751
5	900	18	0,3015	0,3015	0,0000	0,3015
10	900	15	0,2976	0,2978	0,0002	0,2976
10	900	16	0,3084	0,3085	0,0001	0,3084
25	900	23	0,1430	0,1428	-0,0002	0,1430
25	900	24	0,3144	0,3145	0,0001	0,3144
50	900	11	0,2960	0,2964	0,0004	0,2960
50	900	12	0,3142	0,3145	0,0003	0,3142
5	1100	13	0,3088	0,3088	0,0000	0,3088
5	1100	14	0,2828	0,28	-0,0028	0,2828
10	1100	09	0,3071	0,3072	0,0001	0,3071
10	1100	10	0,3122	0,3125	0,0003	0,3122
25	1100	19	0,3085	0,3088	0,0003	0,3085
25	1100	20	0,2802	0,2759	-0,0043	0,2802
50	1100	07	0,3089	0,3093	0,0004	0,3089
50	1100	08	0,3108	0,3111	0,0003	0,3108

Tabelle 51: Messdaten Oxidationsbeständigkeit Si₃N₄

t	T		m vor Ofen	m nach Ofen	Δm	Δm
[h]	[°C]	Probe	[g]	[g]	[g]	[%]
1	1000	27	0,3631	0,3636	0,0005	0,14
5	1000	05	0,3616	0,363	0,0014	0,39
5	1000	06	0,3550	0,3565	0,0015	0,42
10	1000	01	0,3584	0,3602	0,0018	0,50
10	1000	02	0,3544	0,356	0,0016	0,45
25	1000	21	0,3498	0,3525	0,0027	0,77
25	1000	22	0,3606	0,3632	0,0026	0,72
50	1000	03	0,3599	0,3633	0,0034	0,94
50	1000	04	0,3558	0,3591	0,0033	0,93
1	900	28	0,3518	0,3520	0,0002	0,06
5	900	17	0,3597	0,3605	0,0008	0,22
5	900	18	0,3578	0,3584	0,0006	0,17
10	900	15	0,3628	0,3635	0,0007	0,19
10	900	16	0,3607	0,3614	0,0007	0,19
25	900	23	0,2939	0,2943	0,0004	0,14
25	900	24	0,3640	0,3650	0,0010	0,27
50	900	11	0,3465	0,3483	0,0018	0,52
50	900	12	0,3617	0,3634	0,0017	0,47
1	1100	26	0,3604	0,3617	0,0013	0,36
5	1100	13	0,3368	0,3391	0,0023	0,68
5	1100	14	0,3622	0,3647	0,0025	0,69
10	1100	09	0,3628	0,3659	0,0031	0,85
10	1100	10	0,3582	0,3618	0,0036	1,01
25	1100	19	0,3536	0,3576	0,004	1,13
25	1100	20	0,3567	0,3606	0,0039	1,09
50	1100	07	0,3609	0,3658	0,0049	1,36
50	1100	08	0,3522	0,3571	0,0049	1,39

Geräteliste

Gerätbezeichnung	Firma	Produktname	Sonstiges
Trennmaschine	Struers	Accutom-50	
Poliermaschine	Struers	Tegramin-30	65 µm – 1 µm Poliertücher
Ultraschallbad	Bandelin	Sonorex Super RK 106	
Elektrische Heizplatte	Güncol	T-1500	220 V ~, 1500 W
Kerbgerät	MU Leoben	Exact 6010 Kerbgerät	
Sputter-Gerät	Agar	Sputter Coater	Gold
Stereomikroskop	Olympus	SZH10 Research Stereo	Objektiv: DF Planapo IX Lichtquelle: KL 2500 LCD
Lichtmikroskop	Olympus	BX50	Lichtquelle: BX3M-PLSED
Einbettmaschine	Struers	LaboPress-3	
Schieber für Dickenmessung	Mitutoyo	Absolute ID-C112B	d = 0,001 mm
Elektronische Schieblehre	Mitutoyo	Absolute IP 65 Coolant Proof	d = 0,001 mm
Waage für Dichtemessung	Sartorius	BL210S	d = 0,1 mg, max. 210 g
Waage für Oxidationsproben	Sartorius	Analysenwaage	d = 0,1 mg
Dilatometer	Netzsch		Probenhalter: Quarzglas
Härteprüfgerät	Zwick	Typ 3212001	HV1, Indenter 5158
Microstrain	Messphysik	Microstrain ME 30/1	KMD 100 N
Universalprüfmaschine	ZwickRoell	Z010	KMD 200 N & 10 kN
Rasterelektronenmikroskop	Jeol	JCM 6000 Plus	Benchtop SEM
Ofen für Oxidationsversuche	HT Austria	L20/1000	6 kW