



KfK 4874

Mai 1991

Entwicklung einer Zugkriechapparatur für Hochleistungskeramiken und Zugkriechuntersuchungen an Siliziumnitridwerkstoffen

M. Gürtler

Institut für Material- und Festkörperforschung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Material- und Festkörperforschung

KfK 4874

ENTWICKLUNG EINER ZUGKRIECHAPPARATUR FÜR
HOCHLEISTUNGSKERAMIKEN UND ZUGKRIECHUNTERSUCHUNGEN AN
SILIZIUMNITRIDWERKSTOFFEN +)

Martin Gürtler

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

+) Von der Fakultät für Maschinenbau der Universität
Karlsruhe (TH) genehmigte Dissertation

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Entwicklung einer Zugkriechapparatur für
Hochleistungskeramiken und Zugkriechuntersuchungen an
Siliziumnitridwerkstoffen

Kurzfassung

Unter den Hochtemperatureigenschaften von technischer Keramik kommt dem Kriechverhalten eine entscheidende Bedeutung zu. Die häufig durchgeführten Biegekriechversuche ermöglichen in erster Linie eine qualitative Beurteilung bzw. einen Vergleich verschiedener Materialien. Nur über einen deutlich erhöhten Zeit- und Rechenaufwand kann eine quantitative Abschätzung des Kriechens gegeben werden. Zukünftig sollten deshalb vermehrt Zugkriechversuche an diesen Materialien durchgeführt werden.

Es werden die Kernpunkte bei der Entwicklung einer Zugkriechanlage beschrieben. Wichtig sind vor allem die Zugprobenform, das Einspannkonzept, die Minimierung der Biegemomente und die Messung der Kriechdehnung. Bei einem Biegemomentenanteil deutlich unter 5 % läßt die entwickelte Anlage Langzeitversuche bis 1400°C zu.

Untersucht werden zwei kommerziell erhältliche Siliziumnitridqualitäten, die sich im wesentlichen in ihren Sinteradditiven unterscheiden. Entscheidend für das Hochtemperaturverhalten ist die Beschaffenheit der Korngrenzenphase. Das Y- und Mg-haltige Material enthält Glasphase, die bei höheren Temperaturen erweicht. Dagegen ist die Korngrenzenphase des Yb-haltigen Materials weitgehend auskristallisiert. Die bei beiden Materialien gefundene hohe nichtlineare Spannungsabhängigkeit der minimalen Kriechgeschwindigkeiten kann unterschiedlichen Kriechmechanismen zugeordnet werden. Beim glasphasenhaltigen Material führt die Zusammensetzungsänderung der Glasphase während des Versuchs zu einer deutlichen Verfestigung des Materials und deshalb auch zu den ausgeprägten Primärkriechbereichen. Die Glühzeitabhängigkeit der minimalen Kriechgeschwindigkeiten legt eine versuchszeitunabhängige Analyse des Primärkriechens mit der Bestimmung der Spannungs- und Temperaturabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeiten nahe. Das Zeitstandverhalten beider Materialien kann durch eine Überlagerung von Kriechbruch und Bruch durch unterkritisches Rißwachstum charakterisiert werden. Vergleiche von Zug- und Biegekriechversuchen zeigen deutlich die Auswirkungen der Spannungsrelaxation der Zugrandfaser der Biegeprobe auf die Kriechkurven.

Development of a tensile creep apparatus for advanced
ceramics and tensile creep investigations of silicon
nitride materials

Abstract

The creep behaviour of advanced ceramics is a decisive factor. The frequently used bending creep tests are sufficient for qualitative comparison of different materials. A quantitative estimation of creep in bending requires extensive time and calculation. To alleviate these difficulties tensile creep experiments will in future become more widespread.

The critical components of the developed tensile creep concept for temperatures up to 1400°C are described, i.e. geometry of the test pieces, gripping and aligning system and the high temperature extensometer. Misalignment of less than 5 % can be achieved.

The creep behaviour of two sintered Si_3N_4 -materials is studied. One material contains Y_2O_3 and MgO as sintering additives and the second Yb_2O_3 . Whereas the first material shows crystalline as well as amorphous grain boundary phases, the Yb-containing material is to a large extension crystalline. Both materials exhibit high nonlinear stress dependencies of the minimal creep rates, which can be assigned to different creep mechanisms. For the material containing an amorphous grain boundary phase the change of the composition of the glassy phase leads to extended transient creep ranges. The dependency of the minimal creep rate on the annealing time suggests a time independent analysis of the primary creep behaviour to determine the stress and temperature dependency of the creep rates. The static fatigue behaviour of both materials can be described as a superposition of creep rupture and fracture by slow crack growth. Tensile and bending creep results are compared indicating clearly the stress relaxation effect which occurs in bending.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
2. Zugprüfung keramischer Werkstoffe in der Literatur.....	4
2.1. Zugprüfkonzepte.....	4
2.2. Zugkriechen von Si_3N_4 -Werkstoffen.....	12
3. Grundlegendes zum Kriechverhalten von keramischen Materialien.....	14
3.1. Makroskopische Beschreibung des Hochtemperatur- kriechens.....	14
3.2. Ursachen der Unterschiede in der Mechanik des Kriechverhaltens unter Biegung und Zug.....	18
3.2.1. Besonderheiten des Biegeversuchs.....	18
3.2.2. Errechnung der Spannungsumverteilung beim Biegekriechen.....	23
3.2.3. Besonderheiten des Zugversuches.....	25
4. Versuchsaufbau.....	27
4.1. Zugprobe.....	27
4.2. Einspannkonzent und Ofen.....	31
4.3. Ausgleichsvorrichtung zur Minimierung der Biegemomente.....	33
4.4. Dehnungsmessung.....	38
5. Literaturübersicht über Siliziumnitrid- Werkstoffe.....	42
5.1. Siliziumnitrid und dessen Sinterverhalten.....	42
5.2. Raumtemperatureigenschaften.....	44
5.3. Hochtemperatureigenschaften.....	47
5.3.1. Oxidation von Siliziumnitrid.....	47
5.3.2. Kriechverhalten und Festigkeit bei hohen Temperaturen.....	50
5.3.3. Zeitstandverhalten.....	54
6. Charakterisierung der untersuchten Materialien im Ausgangszustand.....	57
6.1. Chemische Zusammensetzung.....	58

6.2. Physikalische Eigenschaften.....	59
6.3. Mikrostruktur.....	60
6.4. Analyse der Korngrenzen.....	63
7. Zugkriechergebnisse.....	66
7.1. Zugkriechuntersuchungen an SSN(Y_2O_3, MgO).....	66
7.1.1. Kriechuntersuchungen an Zugproben ohne thermische Vorbehandlung.....	66
7.1.1.1. Spannungsabhängigkeit des Kriechens von SSN(Y_2O_3, MgO).....	67
7.1.1.2. Temperaturabhängigkeit des Kriechens von SSN(Y_2O_3, MgO).....	75
7.1.2. Kriechuntersuchungen an Zugproben mit thermischer Vorbehandlung.....	81
7.2. Zugkriechuntersuchungen an SSN(Yb_2O_3).....	83
7.2.1. Spannungsabhängigkeit des Kriechens von SSN(Yb_2O_3).....	84
7.2.2. Temperaturabhängigkeit des Kriechens von SSN(Yb_2O_3).....	86
7.2.3. Einfluß des thermischen Zyklrierens von SSN(Yb_2O_3) auf das Kriechverhalten.....	88
7.3. Zeitstandverhalten der beiden SSN-Qualitäten.....	89
8. Vergleich von Biegekriechen und Zugkriechen.....	95
8.1. Experimentelle Beobachtungen bei SSN(Y_2O_3, MgO) und SSN(Yb_2O_3).....	95
8.2. Rechnerischer Vergleich von Biege- und Zugkriechver- suchen bei SSN(Y_2O_3, MgO).....	97
9. Diskussion der Versuchsergebnisse.....	102
10. Zusammenfassung.....	110
11. Literatur.....	114

1. Einleitung und Aufgabenstellung

An der Entwicklung neuer Hochleistungskeramiken für Raum- und besonders auch für Hochtemperaturanwendungen wird weltweit intensiv gearbeitet. Dies führt sowohl bei monolithischer als auch bei z.B. durch Fasern oder Whisker verstärkter Keramik zu einer Vielzahl neuer Werkstoffe, deren Eigenschaftsprofile oft nicht hinreichend bekannt sind, so daß ihr Einsatz für einen Werkstoffanwender nicht problemlos ist. Geringe Änderungen im Herstellungsprozeß, ob beabsichtigt oder nicht, können z.B. die mechanischen Eigenschaften entscheidend beeinflussen.

Geeignete Kennwerte werden zur Dimensionierung für keramische Konstruktionswerkstoffe dringend benötigt. Deshalb ist es erforderlich, neben der Weiterentwicklung der Werkstoffe selbst auch geeignete Prüfverfahren zur Erzielung von konstruktionsrelevanten Daten auszuarbeiten. Da viele dieser neuen Werkstoffe neben mechanischen auch hohen thermischen Belastungen standhalten müssen, gilt es gezielt Hochtemperaturprüfstände aufzubauen.

Für Versuche bei Raumtemperatur bis hin zu Temperaturen unter 1000°C können oft die bei Metallen schon lange bewährten Prüfkonzeppte mehr oder weniger übernommen werden. Dagegen sind für die Hochtemperaturprüfung über 1000°C neue oder zumindest stark modifizierte Prüftechniken vonnöten, da diese hohen Prüftemperaturen für metallische Werkstoffe meist nicht erforderlich sind. Oft ist es deshalb nicht zu umgehen, für Probenaufnahmen oder ähnliches die neuentwickelten Keramiken selbst einzusetzen, d.h. keramikgerecht zu konstruieren.

Welche Kennwerte sind nun für den Konstrukteur und Werkstoffanwender besonders wichtig? Zur Charakterisierung keramischer Werkstoffe hat man sich bisher hauptsächlich mit dem Biegeversuch sowohl bei Raum- als auch bei Hochtemperatur beholfen. Aus Gründen, auf die in Kapitel 3.2. näher eingegangen wird, sind auch in der Hochtemperaturprüfung

Versuche anzustellen, die neben der Einachsigkeit zusätzlich homogene Spannungszustände erzeugen. Am eindeutigsten sind diese Spannungsverhältnisse bei Druck- oder Zugversuchen zu realisieren, wobei der Zugversuch die technisch relevanteren Kenndaten liefert, wenn an die üblichen Belastungsbedingungen beim Einsatz dieser Hochleistungskeramiken gedacht wird. Die gängige Forderung, Keramikwerkstoffe hauptsächlich mit Druckspannungen zu belasten, da erfahrungsgemäß spröde Werkstoffe wesentlich höhere Druck- als Zugspannungen übertragen können, ist nach heutigen technischen Erfordernissen in vielen Fällen nicht praktikabel.

Bei den hohen Prüftemperaturen über 1000°C zeigen Hochtemperaturkeramikmaterialien eine ausgeprägte zeitliche Abhängigkeit der Festigkeit, so daß in diesen Bereichen die Kurzzeithochtemperaturfestigkeit ihre Bedeutung für die Dimensionierung von Bauteilen verliert. Dagegen liefern Zeitstand- oder Kriechversuche bei hohen Temperaturen realistischere Werte für die Bauteilbemessung, wenn ein Werkstoff keiner zusätzlichen Ermüdungsbeanspruchung unterliegt. Der Kriechversuch stellt dabei die höheren Anforderungen an die Prüftechnik, da hierbei zusätzlich Probendehnungen während des Experiments zu messen sind.

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit bestand in der Entwicklung einer Zugkriechapparatur für keramische Werkstoffe. Dabei sollten spezielle Vorgaben hinsichtlich der geforderten Höchsttemperatur, der zu prüfenden Materialien und der Dehnungsmessung berücksichtigt werden. Für diese Aufgabe war eine Auseinandersetzung mit in der Literatur veröffentlichten Prüfkzepten unumgänglich und auch hilfreich (siehe Kapitel 2.1.). Die Hauptaufgabe war, an dieser Anlage Zugkriechversuche durchzuführen.

Gesintertes Siliziumnitrid gehört zu den keramischen Werkstoffen, die für den Einsatz bei hohen Temperaturen bei gleichzeitiger mechanischer Belastung ein großes Potential aufweisen. Durch eine endkonturnahe Fertigung liegen bei dieser Materialklasse die Bauteilherstellkosten deutlich

unter denen vergleichbarer Komponenten, bei denen von heißgepreßten oder heißisostatisch gepreßten Rohlingen ausgegangen wird.

Zwei kommerziell erhältliche, gesinterte Siliziumnitridqualitäten mit unterschiedlichen Zusätzen bilden deshalb die Grundlage für die Zugkriechuntersuchungen in dieser Arbeit. Betrachtungen zur Spannungs- und Temperaturabhängigkeit der Kriechkinetik bilden den Ausgangspunkt zur Klassifizierung der beiden Materialien hinsichtlich ihres Langzeithochtemperaturverhaltens, wobei auch die Einflüsse durch die Langzeitglühung, z.B. durch Oxidation oder sonstige Materialveränderungen, beachtet werden müssen. Wesentlich ist dabei das Verständnis des makroskopisch gemessenen Kriech- und Zeitstandverhaltens im Zusammenhang mit der Mikrostruktur der Materialien.

Außerdem wurden Ergebnisse aus den Zugkriechversuchen und parallel durchgeführten Biegekriechversuchen verglichen und bewertet. Denn Vergleiche zwischen der etablierten Versuchstechnik des Biegekriechens mit Zugkriechversuchen bei vergleichbaren Versuchsbedingungen könnten die Möglichkeit eröffnen, den sehr viel aufwendigeren und teureren Zugkriechversuch teilweise durch Biegekriechversuche zu ersetzen, und daraus Ergebnisse des Zugversuches zu errechnen.

2. Zugprüfung keramischer Werkstoffe in der Literatur

2.1. Zugprüfkonzepte

Probleme bei der Auswertung von Meßdaten aus Biegeversuchen, wie sie auch in Kapitel 3.2. angesprochen werden, wurden zum Anlaß genommen, für die mechanische Hochtemperaturprüfung von keramischen Materialien den einachsigen Zugversuch zu fordern [1-4]. Dies führte zur Entwicklung von Zugprüfkonzepten, die teilweise auch in der Literatur veröffentlicht wurden. Die Problemfelder bei solchen Anlagen, die normalerweise bei Temperaturen über 1000°C arbeiten, wie Lasteinleitung, Probenausrichtung, Heizung und Dehnungsmessung, werden in solchen Veröffentlichungen oft nur unvollständig beschrieben und von den einzelnen Autoren auch unterschiedlich gewichtet.

Das Ergebnis einer Literaturstudie zum Thema Zugprüfung an Ingenieurkeramik ist in Tabelle 2.1 zusammengefaßt, in der ausschließlich englisch- und deutschsprachige Veröffentlichungen berücksichtigt wurden und die auch nicht den Anspruch auf Vollständigkeit erhebt. Vielmehr liefert diese Zusammenstellung einen repräsentativen Querschnitt über den derzeitigen Stand bei dieser Versuchstechnik. Selbstverständlich kann eine solche Tabelle in vielen Fällen nicht die oft genialen konstruktiven Detaillösungen angemessen würdigen, die in den Originalarbeiten enthalten sind.

Bei den Zugprobenformen ist die jeweilige Gestaltung des Meßquerschnittes ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal. Auffällig ist, daß kreisförmige und rechteckige Querschnittsformen etwa gleich häufig vertreten sind. Die Gesamtprobenlängen reichen von ca. 40 mm für Hochtemperaturzugversuche, jedoch ohne Dehnungsmessung an der Probe [32], bis hin zu 302 mm bei Proben mit aufgeklebten Metallhülsen zur Krafteinleitung außerhalb des Ofens [31]. Für die letztgenannte Probenabmessung wird ein Keramikrundstab von immerhin 270 mm Länge benötigt. Schon für 50 mm Probengesamtlänge wurde ein Meßsystem entwickelt, mit dem die

Versuchsart:	Zugkriechversuch	Zugversuch, Zugkriechversuch	Zugkriechversuch, Torsionskriechversuch	RT-, HT-Zugversuch, Zugkriechversuch
Probenmaterial:	Glaskeramik	HPSN (HS-110, HS-130)	HPSN	Al ₂ O ₃ , WC-Schneidwerkstoffe, Al ₂ O ₃ -WC-Composites
Prüfmedium:	Luft	Luft, Helium	Luft	Luft, Vakuum
max. Prüftemperatur:	1000°C	1350°C	1380°C	nur RT-Versuche, jedoch konst. Auslegung auf HT-Versuche
Temperaturmessung:			optisches Pyrometer	
Temperaturgradient über Meßlänge:			innerhalb der Verjüngung max. ±20°C	
max. Prüfkraft/ oder Spannung:	1000N			2000-3000N
Art der Kraftaufbringung:		Kriechen: Gewichte	Gewichte	Prüfmaschine
Probenform:	über die Meßlänge verjüngte Rundprobe	Doppelschulter-Rundprobe	stark verjüngte Rundprobe (Zug)	verjüngte Rundprobe
Gesamtlänge:	185mm (mit eingeklebten Metallhülsen am Probenende)	69,4mm	160,9mm	
Meßquerschnitt:	φ 5mm, l≈25mm	φ 6,35mm	φ 5,08mm, l≈38,1mm	φ 1,27 - 1,40mm
Dehnungsmessung:	außerhalb des Ofens, Annahme eines Norton'schen Kriechansatzes	außerhalb des Ofens	Verschiebung der Gewichte	
Genauigkeit der Dehnmes.:				
Probeneinspannung:	cold grips, Probe in Metallhülsen eingeklebt, Querbohrungen	hot grips, Luft: TD-Ni-Einspannung He: Mo-Einspannung, über Probenschulter	Poco Graphite Grips, warm grips	Ni-Cr-Legierung, RT: Karbidkugeln, HT: Karbidspanbacken
Probenausrichtung und Biegung B:	Schneidenlager	3 DMS, B<3% (kleine Last)		Berechnung aus Fertigungstoleranz: B<1%
Ofen:		geteilter Platinofen für Luft Schutzgasofen für He	Acetylenflamme (Höhe: 51mm)	
Literaturzitat:	[5]	[6,7]	[8]	[9]
Erscheinungsjahr:	1972	1973, 1975	1975	1976

01

Tabelle 2.1: Zugprüfstände aus Veröffentlichungen

Versuchsart:	Zugversuch, Zugkriechversuch	Zugkriechversuch Zugversuch	Zugversuch	Stat., dyn. und zykl. Ermüdung bei HT
Probenmaterial:	RBSN (isostatisch gepreßt)	HS-130 Si ₃ N ₄ , HPSN (MgO)	HPSN (NC-132)	SSiC(Al ₂ O ₃), SSN(MgO)
Prüfmedium:	Luft	Luft	Luft	Luft
max. Prüftemperatur:	1400°C Zugkriechen: 1500°C	1375°C	1300°C (Ofen bis 1400°C)	1400°C
Temperaturmessung:	Pt/Pt-Rh-Thermoelement		2 Thermoelemente Pt-13Rh	Thermoelemente
Temperaturgradient über Meßlänge:	±1°C	±11°C		≤±5°C
max. Prüfkraft/ oder Spannung:				
Art der Kraftaufbringung:	Gewichte, Prüfmaschine	Prüfmaschine	Standard-Dauerstand- maschine	Prüfmaschine
Probenform:	Rundprobe mit Kegelstumpfenden	Doppelschulter- rundprobe	stark verjüngte Flachprobe Bohrungen für Probeneinspannung	Doppelschulterrundprobe
Gesamtlänge:	57mm	127mm	114mm	128mm
Meßquerschnitt:	φ 3,5mm, l=30mm	φ 6,40-6,43mm l=50,8mm	3,2x3,2mm ² ; l=13mm	φ 7mm, l=36mm
Dehnungsmessung:	an Einspannbacken abgegriffen	über Si ₃ N ₄ -Arme und Al ₂ O ₃ -Stangen	keine Dehnungsmessung	
Genauigkeit der Dehnungsmessung:	±0,20/00			
Probeneinspannung:	hot grips	hot grips, Probenschulter in BN- oder Graphit-Pulver	hot grips, SiC-Zugstangen mit SiC-Bolzen	Probenschulter von BN-Pulver umgeben
Probenausrichtung und Biegung B:	B≤4-5% im Bruchlastbereich (ab 75MPa), 3DMS Kreuzschneidengelenke	Überprüfung mit 9 DMS	Kreuzgelenke mit SiC-Bolzen untere Zugstange durch Federstab ausrichtbar, 8 DMS, B≤3% bei Voll-Last	Prüfung mittels DMS
Ofen:	Kriechen: 6 MoSi ₂ -Heizel. Zug: 8 SiC-Heizstäbe			MoSi ₂ -Heizelemente (max. 1500°C)
Literaturzitat:	[10]	[11]	[12]	[13]
Erscheinungsjahr:	1977, 1979	1979	1982	1983

Fortsetzung: Tabelle 2.1

Versuchsart:	Zugkriechversuch	Stat. und zykl. Ermüdung bei HT	Zugversuch	Zugversuch
Probenmaterial:	HPSN (Y203, Al203)	RBSN	Glasmatrix verstärkt durch Nicalonfaser (unidirektional)	SiC-faserverstärkte Glaskeramik
Prüfmedium:	Luft	Luft	Luft	Luft
max. Prüftemperatur:	1300°C	1200°C	1000°C	1000°C erreichbar innerhalb 10 min
Temperaturmessung:		Thermoelement		Thermoelemente
Temperaturgradient über Meßlänge:				±10°C
max. Prüfkraft/oder Spannung:				
Art der Kraftaufbringung:			Servohydr. Prüfmaschine (Instron 1331)	servohydraulische Prüfmaschine
Probenform:	Flachprobe mit Bohrungen	Doppelschulter-Rundprobe	Flachprobe mit 2x5°-Einspannkonus Verjüngung durch 76mm Radius	Flachprobe, verjüngt auf schmaler und breiter Seite
Gesamtlänge:	137mm	114mm	76mm	50,8mm
Meßquerschnitt:	3x2mm ² , l=30mm	φ 3,2mm; l=13,6mm	6,4xca.1,2mm ² , l=19mm	2,54x1,27mm ² , l=12,7mm
Dehnungsmessung:	optisches Extensometer (Zimmer), Meßmarken: Querschnittsänd.		Quarzfühlerextensometer (Instron) axial und transversal	Querhauptverschiebung
Genauigkeit der Dehnungsmessung:	5µm			
Probeneinspannung:	hot grips, SSiC-Zugstangen mit SSiC-Bolzen	cold grips, gummiüberzogene geteilte Halter, Lasteinbringung über Probenschulter	der Probenkontur nachgebildete Metalleinspannbacken	cold grips, Klemmung über breite Seite
Probenausrichtung und Biegung B:	Überprüfung durch photoelastisches Modell		wassergekühlte Ausrichtringe	
Ofen:	MoSi2-Heizelemente	Hochintensitätslampen bestrahlen nur die Meßlänge	HT-Ofen, Instron Mod. 3117 3-Zonen-Ofen	2x1kW-Wolfram-Halogen-Strahler mit Reflektoren
Literaturzitat:	[14]	[15]	[16]	[17]
Erscheinungsjahr:	1983	1985	1985	1985

Fortsetzung: Tabelle 2.1

Versuchsart:	Zugversuch	Zugkriechversuch	Zugversuch	Zugversuch, zykl. Ermüdung, HT
Probenmaterial:	HIPSN (Y2O3)	SiSiC	SiC, SiC/TiB2	
Prüfmedium:	Hydrauliköl	Luft	Luft	
max. Prüftemperatur:	Raumtemperatur	1380°C (Auslegung auf 1500°C)	Raumtemperatur	
Temperaturmessung:				
Temperaturgradient über Meßlänge:				
max. Prüfkraft/ oder Spannung:	$\sigma = P(A - A_s) / A_s$ P=hydr. Druck; P=60MPa	130MPa		
Art der Kraftaufbringung:	hydr. Druck	über Scherengelenk mit SiC-Rollen als Drehpkt.		
Probenform:	Rundprobe	relativ kurze Flachprobe	Flachprobe, Einspannwinkel 2x10,44°, Übergangsradius 2,5mm	
Gesamtlänge:	120mm		89mm	
Meßquerschnitt:	ϕ 9-10mm	Rechteckquerschnitt l=14mm	3,2x3,2mm ² , l=50mm	
Dehnungsmessung:	keine Dehnungsmessung	hochauflös. Teleskop SiC-Fähnchen mit Pt-Draht	DMS	
Genauigkeit der Dehnungsmessung:		$\pm 2\mu\text{m}$ bei 1300°C		
Probeneinspannung:	Probe in Kolben eingeklebt	hot grips, über Probenschulter	drehbar gelagerte Backen, die sich an Probenwinkel anlegen	cold grips, Instron super grip
Probenausrichtung und Biegung B:	B<4%	Auflagefläche der Probenschulter kreisförmig ausgebildet	B≤1%	ORNL-System, 4DMS B<0.5% bei 6660N, B≈2.5% bei 666N
Ofen:				
Literaturzitat:	[18-20]	[21]	[22]	[23,24]
Erscheinungsjahr:	1986	1986	1987	1985, 1988

Fortsetzung: Tabelle 2.1

Versuchsart:	Zugversuch	Zugkriechversuch	Zugversuch	Zugkriechversuch, Zugversuch bei RT
Probenmaterial:	Si ₃ N ₄ , SiC	SiSiC, Si ₃ N ₄ (Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃)		RBSN
Prüfmedium:	Luft Vakuum	Luft		Luft
max. Prüftemperatur:	1400°C	1200°C		1450°C, max. Ofentemperatur: 1500°C
Temperaturmessung:	Pt10%Rh/Pt30%Rh			3 Thermolemente Pt/Pt13Rh geschützt durch Al ₂ O ₃ -Rohre
Temperaturgradient über Meßlänge:	<3°C			±2,5°C bei 1500°C
max. Prüfkraft/ oder Spannung:				5000N / 400MPa
Art der Kraftaufbringung:	Prüfmaschine	Gewichte		Gewichte constant load creep machine
Probenform:	flach mit kreis- rundem Querschnitt	Flachproben mit Bohrungen	Doppelschulter- Rundprobe	über Meßlänge verjüngte Rundprobe
Gesamtlänge:	80mm	76,2mm	165mm	mit Metallhülsen=302mm
Meßquerschnitt:	φ 2,8mm, l=25mm	2,54x2,54mm ² , l=17,5mm	φ 6,35mm	φ 4mm, l=20mm
Dehnungsmessung:	Maschinenweg	optisches Extensometer (Zimmer)		im kalten Bereich mit 4 um 90° versetzte Dehnungsaufnehmer
Genauigkeit der Dehnungsmessung:		1µm bei 1100°C		±0,18µm/°C
Probeneinspannung:	hot grips, SiC-Kreuzgelenke Krafteinleitung durch SiC-Rol- len über Probenaußenkontur	hot grips, SiSiC-Zug- stangen mit Bohrungen für SiC-Bolzen		cold grips, Probe in Metallhülsen eingeklebt, Querbohrungen in Metallhülsen
Probenausrichtung und Biegung B:	Kreuzgelenke im kalten Bereich SiC: 1000N→B<6% Si ₃ N ₄ : 500N→B<4%	4 DMS, B<2%		B<2% bei Prüfspannung Messung auch bei hohen Temperaturen schneidengelagerte Kreuzgelenke
Ofen:	Luft: MoSi ₂ -Heizelemente Vakuum: Mo-Netzheizelemente			h=165mm, d _{außen} =115mm, d _{innen} =19,5mm 20%Rh-Pt-Legierung, heiße Zonenlänge: ca.25mm
Literaturzitat:	[25,26]	[27-29]	[30]	[31]
Erscheinungsjahr:	1987,1988	1988	1988	1988

Fortsetzung: Tabelle 2.1

Versuchsart:	Zugversuch	Zugversuch	Zugkriechversuch
Probenmaterial:	Y-TZP	Faserverstärktes RBSN (SiC-Faser)	SiSiC
Prüfmedium:	Luft	Luft	Luft
max. Prüftemperatur:	1450°C	1500°C	1500°C SiSiC: 1300°C
Temperaturmessung:		5 Thermoelemente Typ S	
Temperaturgradient über Meßlänge:		1300°C: ±3,5°C 1500°C: ±2,5°C	
max. Prüfkraft/ oder Spannung:	680N bei 1250°C		
Art der Kraftaufbringung:	Prüfmaschine	Prüfmaschine	Pneumatikzylinder
Probenform:	Flachproben mit Einspannkeilen	Flachprobe	Flachprobe mit Bohrungen
Gesamtlänge:	ca. 40mm (geschätzt aus Zeichnung)	190mm	50mm
Meßquerschnitt:	4x4mm ² , l=14mm	12,9x2,2mm ²	2,5x2,5mm ² , l=20mm
Dehnungsmessung:	Messung der Querhauptbewegung	Instron 3118-051 l=25mm	hochauflösendes Teleskop SiC-Fähnchen mit Pt-Draht
Genauigkeit der Dehnungsmessung:			±2µm bei 1300°C
Probeneinspannung:	hot grips, Al2O3-Rohre mit Bohrungen für abgeschliffene Al2O3-Bolzen	an breiten Enden mit Al-Platten beklebt, zwischen Backen mit je 4 Schrauben geklemmt	hot grips, SiC-Zugstangen mit Bohrungen für SiC-Bolzen
Probenausrichtung und Biegung B:	4DMS, B≤5% bei 500N, über tef- lonbeschichtetes Axialgleitlag.	Instron super grip 3118-42 (ORNL) 8 DMS: B=2,35% bei 4,5kN, B _{max} =5,5%	4DMS B<2% ab 50MPa
Ofen:	MoSi2-Heizelemente	kurzer Ofen Instron 3118-108 1500°C	
Literaturzitat:	[32]	[33]	[4,34]
Erscheinungsjahr:	1988	1988	1988, 1989

Fortsetzung: Tabelle 2.1

Kriechdehnung direkt am Probenmeßquerschnitt ermittelt wird [4,21,34]. In Abbildung 2.1 werden einige typische Zugprobenformen gezeigt.

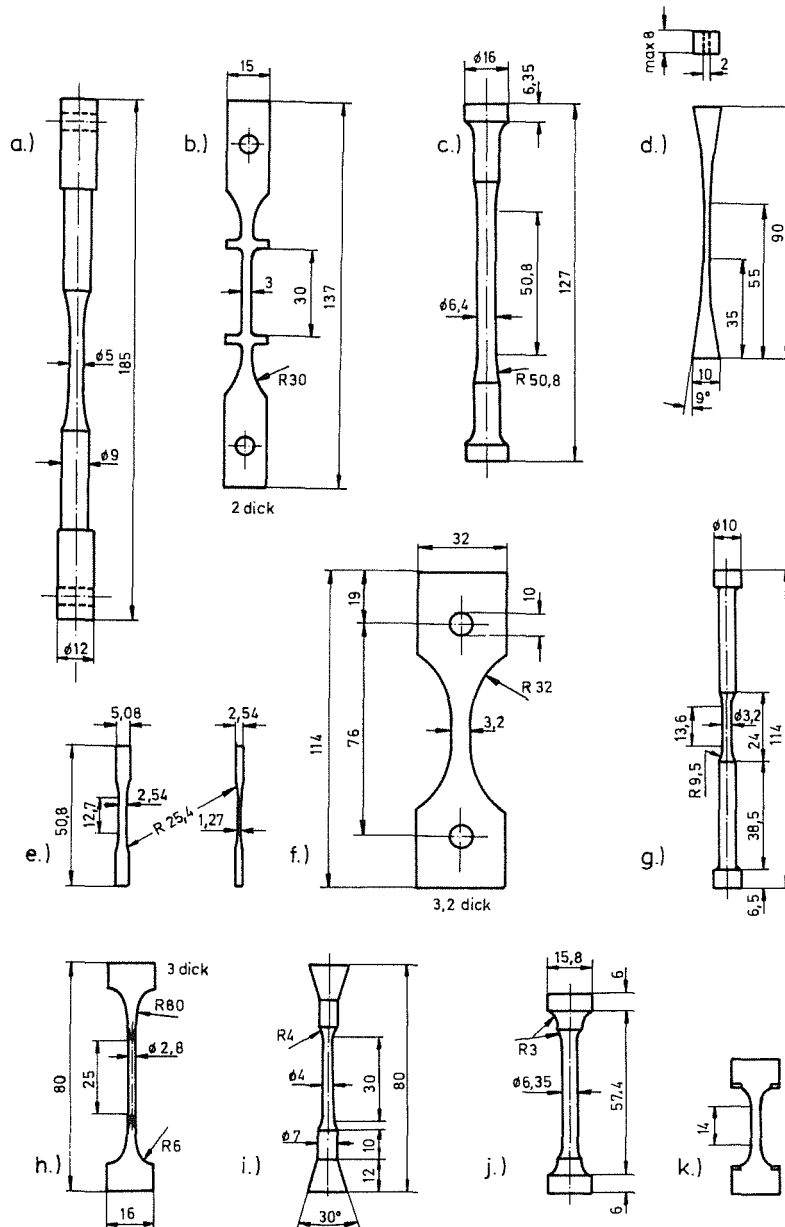


Abb. 2.1: Zugprobenformen für Hochtemperaturkeramiken nach einer Zusammenstellung von Grathwohl [1], (a) [5], (b) [13], (c) [11], (d) diese Arbeit, (e) [17], (f) [12], (g) [35], (h) [26], (i) [36], (j) [7], (k) [37]

Bis auf wenige Ausnahmen sind die Anlagen für Zugkriech- bzw. Zugversuche ausschließlich an Luft konzipiert.

Die Mehrzahl der Systeme arbeiten mit "hot grips", d.h. die Krafteinleitung in die Probe geschieht im heißen Bereich. Bei einigen dieser Anlagen ist die Einspannvorrichtung selbst nochmals vor direkter Wärmestrahlung geschützt.

2.2. Zugkriechen von Si_3N_4 -Werkstoffen

Veröffentlichte Ergebnisse von Zugkriechversuchen an Si_3N_4 -Werkstoffen sind in Tabelle 2.2 zusammengefaßt. Insgesamt fällt auf, daß die gezogenen Schlußfolgerungen meist auf sehr wenigen Zugkriechversuchen beruhen. In vielen Arbeiten wird explizit die Vorläufigkeit der erzielten Ergebnisse hervorgehoben. Die ermittelten Spannungs- und Temperaturabhängigkeiten der Kriechgeschwindigkeiten, ausgedrückt im Spannungsexponenten n bzw. in der Aktivierungsenergie Q (siehe Kapitel 3.1.), schwanken in weiten Bereichen.

Werkstoff	Versuchsparameter	Ergebnis	Referenz
RBSN	1200 und 1400°C, 29,4 - 73,6 MPa Luft	1200°C: keine eindeutigen sekundären Kriechbereiche trotz fehlender stationärer Bereiche Bestimmung von $n = 5,6$ 1400°C: sekundäres Kriechen, $n = 4,8$	[10]
HPSN(MgO) verschiedene MgO- Gehalte	1260°C 100 und 170 MPa Luft	lange sekundäre Kriechbereiche eigene Herstellung mit 2 Gew% MgO: 1260°C, 100 MPa $\rightarrow \dot{\epsilon}_S = 1,0E-6$ 1/h 1260°C, 170 MPa $\rightarrow \dot{\epsilon}_S = 1,6E-6$ 1/h kommerzielles Material: 1260°C, 100 MPa $\rightarrow \dot{\epsilon}_S = 7,5E-5$ 1/h	[11]
HPSN(Y_2O_3, Al_2O_3)	1170 - 1300°C 100 - 220 MPa Luft	beträchtliche Verbesserung des Kriechverhaltens durch Vorglühungen keine Bestimmung von Spannungsexponent und Aktivierungsenergie	[14]
HPSN	1000 - 1318°C 27,6 - 110,2 MPa Luft, Helium	Luft: 1149 - 1200°C $\rightarrow n \approx 2$; ab 40 MPa 1315°C $\rightarrow n \approx 4,8$; 70,5 MPa $\rightarrow Q = 535$ kJ/mol Helium: 1260° $\rightarrow n \approx 3$; 70,5 MPa $\rightarrow Q = 546$ bzw. 630 kJ/mol je nach Materialreinheit Verformung durch Korngrenzgleiten; Temperatur und Verunreinigungen regeln das Kriechverhalten von Si_3N_4 durch ihren Einfluß auf das viskose Fließen der Korngrenzenphase; Kriechverformung führt zu Rissen an Tripelpktn. \rightarrow Ende des stat. Bereichs $T \downarrow$ und $\sigma \uparrow$: kein stat. Bereich; $T \uparrow$ und $\sigma \downarrow$: Primär-, Sekundär- und Tertiärbereich Tertiärbereich kann kurz oder nicht nachweisbar sein	[6,7]
RBSN	1450°C ca. 5 - 40 MPa Luft	5 Kriechversuche zum Beweis der Leistungsfähigkeit der Anlage lange stationäre Kriechbereiche Bruchdehnung $\approx 0,5 - 2\%$; Spannungsexponent ≈ 2	[31]
RBSN	1450°C 7,5, 15, 30 MPa Luft	30 MPa: großer Primärbereich, kein Stationärbereich, kurzer Tertiärbereich 15 MPa: überwiegend tertiäres Kriechen 7,5 MPa: zwischen 20 und 30 h Zunahme der Kriechgeschwindigkeit danach Abnahme	[38]
SSN(Y_2O_3, Al_2O_3)	1100 - 1200°C 100, 150, 200 MPa Luft	1100°C: $n = 0,3$ 200 MPa: $Q \approx 300 - 500$ kJ/mol Werte sind sehr unsicher	[28]

Tabelle 2.2: Auswahl an Veröffentlichungen zum Zugkriechen von Siliziumnitridwerkstoffen

3. Grundlegendes zum Kriechverhalten von keramischen Materialien

3.1. Makroskopische Beschreibung des Hochtemperaturkriechens

Kriechversuche liefern im allgemeinen Kriechkurven, die in drei Abschnitte unterteilt werden können. Der primäre Bereich, auch Übergangsbereich genannt, ist durch eine stetig abnehmende Kriechgeschwindigkeit gekennzeichnet. Im sekundären Bereich stellt sich eine konstante Kriechgeschwindigkeit ein. Man spricht auch vom stationären Kriechbereich. Der tertiäre Bereich ist durch eine zunehmende Kriechgeschwindigkeit bis zum Probenbruch charakterisiert. Für die Dimensionierung von kriechenden Bauteilen sind vor allem der primäre und der sekundäre Bereich relevant. Abbildung 3.1 zeigt schematisch den Verlauf einer Kriechkurve.

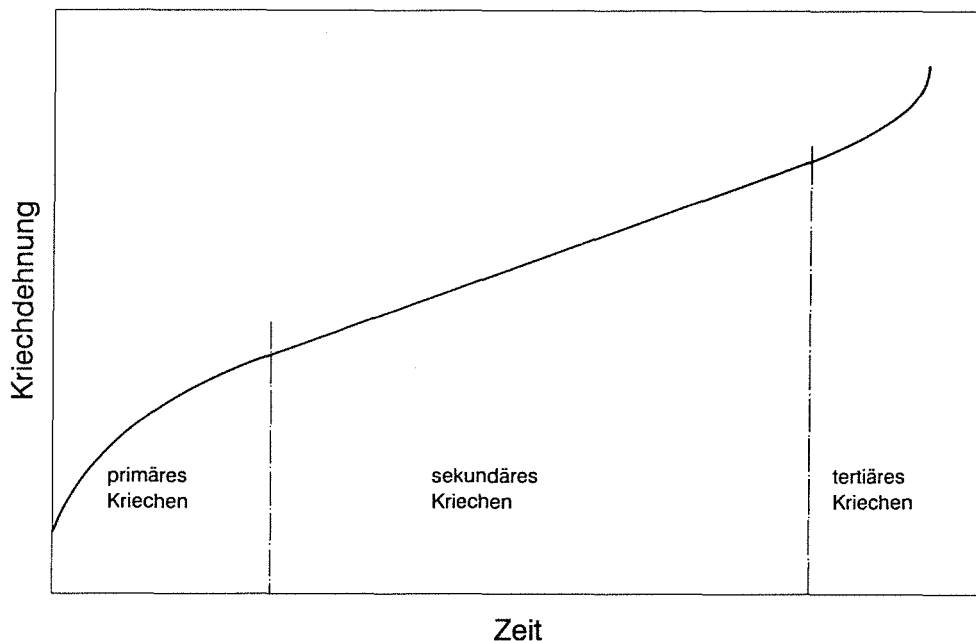


Abb. 3.1: Prinzipieller Verlauf einer Kriechkurve

Mitunter können auch Kriechkurven gemessen werden, die keinen tertiären Bereich zeigen, bei denen die Probe also ohne vorherige Ankündigung aus dem Sekundärbereich herausbricht. Auch Kriechkurven mit ausschließlich primärem Bereich wurden bei einigen Materialien unter bestimmten Beanspruchungsbedingungen festgestellt [10,39]. Beim sogenann-

ten logarithmischen Kriechen oder Erschöpfungskriechen wird mit zunehmender Kriechzeit die Kriechgeschwindigkeit immer kleiner, d.h. es kommt schließlich keine weitere meßbare Kriechverformung zustande. Eine zusätzliche Kriechkurvenvariante ergibt sich durch das Fehlen des Bereichs mit konstanter Kriechgeschwindigkeit, wobei unmittelbar aus dem Primärbereich heraus die Kriechgeschwindigkeit bis zum Probenbruch wieder ansteigt. Kennzeichnend für diese Kurvenart in der Auftragung der Kriechdehnung über der Zeit ist ein Wendepunkt, dem eine minimale Kriechgeschwindigkeit zugeordnet werden kann.

Die Spannungsabhängigkeit der Kriechkurve wird im Primärbereich im allgemeinen als erste Näherung durch eine Produktform

$$\epsilon_p = g(\sigma) \cdot h(t) \quad (3.1)$$

beschrieben, die von Nutting [40] eingeführt wurde. Da eine Vielzahl von Spannungs- und Zeitfunktionen denkbar sind [41], kommen für den multiplikativen Ansatz viele Funktionen in Frage. Beispielhaft seien die Ansätze

$$\epsilon_p = C \cdot \sigma^n \cdot t^m \quad (3.2)$$

bzw.

$$\epsilon_p = C \cdot \sigma^n \cdot (1 - e^{-m \cdot t}) \quad (3.3)$$

genannt. Durch Differentiation der Dehnung nach der Zeit werden funktionale Abhängigkeiten der Kriechgeschwindigkeiten von Spannung und Zeit gefunden

$$\dot{\epsilon}_p = f(\sigma, t) \quad (3.4).$$

Die damit verbundene zeitliche Abnahme der Kriechgeschwindigkeit (Zeitverfestigungsregel) besagt, daß die momentane Kriechgeschwindigkeit nur von der Kriechzeit und der momentan anliegenden Spannung abhängt.

Ist dagegen die Abnahme der Kriechgeschwindigkeit von der Kriechdehnung selbst und der Spannung, der das Material unterworfen ist, abhängig, spricht man von Dehnungsverfestigung (Gleichung 3.5).

$$\dot{\epsilon}_p = f(\sigma, \epsilon_p) \quad (3.5)$$

Kann die primäre Kriechkurve z.B. durch Gleichung 3.2 beschrieben werden, dann folgt durch Differentiation dieser Gleichung nach der Zeit unmittelbar die Beziehung für die Zeitverfestigung

$$\dot{\epsilon}_p = C \cdot m \cdot \sigma^{n_z} \cdot t^{m-1} \quad (3.6).$$

Das Gesetz für die Dehnungsverfestigung folgt dann unmittelbar aus Gleichung 3.2 und Gleichung 3.6 durch Elimination der Zeit t

$$\dot{\epsilon}_p = m \cdot C^{1/m} \cdot \sigma^{n_z/m} \cdot \epsilon_p^{(m-1)/m} \quad (3.7).$$

Nach Zusammenfassung der Konstanten ergibt sich die Beziehung für die Dehnungsverfestigungsregel zu

$$\dot{\epsilon}_p = C_1 \cdot \sigma^{n_D} \cdot \epsilon_p^{-p} \quad (3.8).$$

Allgemein kann man sagen, daß bei den meisten Werkstoffen bessere Resultate erreicht werden, wenn der Dehnungsverfestigungsansatz und nicht der Zeitverfestigungsansatz angewandt wird [42]. Dies erscheint auch verständlich, da, anders als bei der Zeitverfestigung, die Dehnungsverfestigung den Verfestigungsvorgang mit einem Materialzustand, der momentanen Dehnung, korreliert. Dennoch wird in der Praxis weitaus häufiger von der Annahme der Zeitverfestigung ausgegangen. Die Gründe hierfür liegen in der mathematisch erheblich einfacheren Handhabbarkeit. Die Elimination der Zeit zur Bestimmung des Dehnungsverfestigungsverhaltens kann bei komplizierten Zeitverfestigungsansätzen oft nur auf numerischem Wege erreicht werden.

Die sich an das primäre Kriechen anschließende sekundäre Komponente wird üblicherweise zur rechnerischen Vereinfachung bereits von Beginn des Kriechversuches an als wirksam betrachtet. Für den Bereich des sekundären Kriechens, der oft allein für die Dimensionierung von Bauteilen herangezogen wird, sind z.B. die folgenden Ansätze für die Spannungsabhängigkeit gebräuchlich [42,43].

$$\dot{\epsilon}_s = B_0 \cdot \sigma^n \quad (3.9)$$

$$\dot{\epsilon}_s = B_1 \cdot \exp(\beta_0 \cdot \sigma) \quad (3.10)$$

$$\dot{\epsilon}_s = B_2 \cdot \sinh(\beta_1 \cdot \sigma) \quad (3.11)$$

$$\dot{\epsilon}_s = B_3 \cdot [\sinh(\beta_2 \cdot \sigma)]^{n_1} \quad (3.12)$$

Während für die Ansätze 3.10 und 3.11 theoretische Begründungen aus energetischen Überlegungen gegeben werden können [42], handelt es sich bei den beiden übrigen um empirische Ansätze. Am häufigsten verwendet wird der Norton'sche Potenzansatz 3.9.

Durch die Überlagerung zweier Funktionen $f_1(\sigma)$ und $f_2(T)$, die voneinander unabhängig sein sollen, wird sowohl der Spannungs- als auch der Temperatureinfluß auf die stationäre Kriechgeschwindigkeit erfaßt

$$\dot{\epsilon}_s = f_1(\sigma) \cdot f_2(T) \quad (3.13).$$

Für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit wird der Arrhenius-Ansatz $f_2(T)$

$$f_2(T) = \exp(-Q/RT) \quad (3.14)$$

verwendet. Q ist hierin eine Aktivierungsenergie und R ist die allgemeine Gaskonstante. Bei Kombination mit der Norton'schen Gleichung 3.9 ergibt sich

$$\dot{\epsilon}_s = A_1 \sigma^n \cdot \exp(-Q/RT) \quad (3.14a).$$

Die Temperaturabhängigkeit für das sekundäre Kriechen läßt sich auch auf das primäre Kriechen anwenden [42].

3.2. Ursachen der Unterschiede in der Mechanik des Kriechverhaltens unter Biegung und Zug

3.2.1. Besonderheiten des Biegeversuchs

Wird eine Probe mit einem Biegemoment belastet, kommt es bei linearelastischem Materialverhalten zu einer linearen Spannungs- und Dehnungsverteilung über die Biegeprobenhöhe. Die mit Zug- und Druckspannungen beaufschlagten Querschnittsteile werden durch eine unbeanspruchte Probenschicht, die neutrale Faser, getrennt. Aus dem Biegemoment M_b , dem Elastizitätsmodul E und dem Widerstandsmoment gegen Biegung W_b können unmittelbar die auftretenden Randspannungen

$$\sigma_R = \pm \frac{M_b}{W_b} \quad (3.15)$$

und die Randdehnungen

$$\varepsilon_R = \pm \frac{1}{E} \cdot \frac{M_b}{W_b} \quad (3.16)$$

angegeben werden. Aus der Biegetheorie folgt, daß die elastische Durchbiegung in Probenmitte proportional zum dort übertragenen Biegemoment und damit auch proportional zur dort auftretenden Randspannung bzw. Randdehnung ist. Dies führt zur Aussage, daß bei rein elastischem Materialverhalten bis zum Probenbruch, wie es bei keramischen Materialien bei Raumtemperatur in der Regel der Fall ist, die Festigkeit, gemessen als Biegefestigkeit, unmittelbar angegeben werden kann. Aus der Auftragung der Randspannung über der Randdehnung folgt als Steigung unmittelbar der Elastizitätsmodul des untersuchten Werkstoffs.

Bei hohen Temperaturen (z.B. $>1100^\circ\text{C}$) zeigen keramische Materialien auf Si_3N_4 -Basis ein mit steigender Temperatur zu-

nehmendes elastisch-plastisches Werkstoffverhalten [6] mit den im folgenden für die Versuchsauswertung dargestellten Konsequenzen.

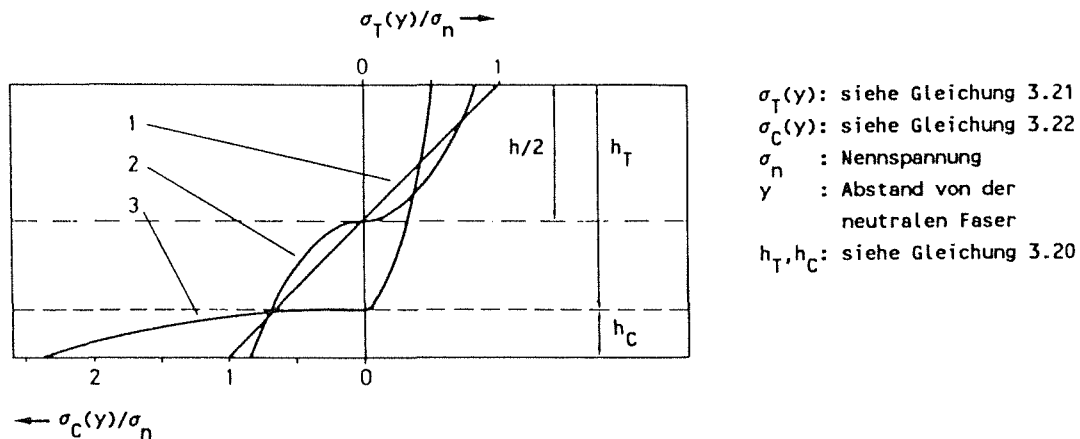


Abb. 3.2: Spannungsverteilung in der Biegeprobe nach Erreichen stationärer Betriebszustände nach [44]
 1: elastische Spannungsverteilung
 2: symmetrisches Kriechverhalten
 3: unsymmetrisches Kriechverhalten

Zu Beginn der Biegekriechbeanspruchung stellt sich eine über die Probenhöhe lineare Spannungsverteilung ein, die mit zunehmender Zeit relaxiert. Da bei unveränderter Probenbelastung das Biegemoment konstant ist, werden sich die Zug- bzw. Druckspannungen in den Außenbereichen des Biegebalkens reduzieren, während es in weiter innen liegenden Probenbereichen zu einer Erhöhung der Zug- bzw. Druckspannungen kommt. Dies tritt jedoch nur dann ein, wenn der Spannungsexponent n im Norton'schen Kriechgesetz (Gleichung 3.9) größer 1 ist, d.h. wenn die Kriechgeschwindigkeit nichtlinear von der Kriechspannung abhängt. Da zusätzlich Keramiken normalerweise unter Druck langsamer kriechen als unter Zug, führt dies zu einem Hineinwandern der neutralen Faser in den ursprünglichen Druckbereich mit der Konsequenz einer weiteren Reduktion der Spannung in der Zugrandfaser. In Abbildung 3.2 sind die sich nach Erreichen stationärer Zustände einstellenden Spannungsverteilungen über der Probendicke für den Fall des symmetrischen und des unsymmetrischen Kriechens zusammen mit der linearen Ausgangsspannungsverteilung qualitativ eingezeichnet.

Die Kriechdehnung selbst wird aus der Probendurchbiegung bei Gültigkeit der Bernoulli-Hypothese berechnet [45]. Diese besagt, daß ebene Querschnitte auch bei überelastischer Biegeverformung eben bleiben. Erfahrungsgemäß ist nämlich die elastisch-plastische Dehnungsverteilung auch linear über die Biegeprobenhöhe verteilt. Das wiederum bedeutet, daß die im Biegeversuch ermittelte Kriechkurve nicht bei einer konstanten Randfaserspannung ermittelt wird, sondern bei sich je nach Relaxationsgesetz reduzierender Randfaserspannung.

Relaxations- und Kriechphänomene sind immer zeitabhängige Vorgänge, was bedeutet, daß die Relaxation der Randzugspannung je nach Material und Belastungsparametern sich über unterschiedliche Zeiträume erstreckt. Die abnehmende Randzugspannung führt zu einem Abfall in der aufgezeichneten Kriechgeschwindigkeit, der nichts mit einem materialbedingten Primärkriechen zu tun hat. Die gemessene Biegekriechkurve beinhaltet also sowohl das "Primärkriechen", herrührend aus der Spannungsumverteilung, als auch das materialbedingte Primärkriechen [46]. Bei der Analyse einer Biegekriechkurve stellt sich deshalb das Problem der Unterscheidung des primären "Materialkriechens" unter homogener Spannung vom transienten Zustand der Spannungsumverteilung im Biegebalken; damit verbunden ist die Schwierigkeit die Komponente des reinen Materialkriechens herauszufiltern.

Eine Konsequenz der inhomogenen Spannungsverteilung über die Biegeprobenhöhe ist die Ausbildung von veränderlichen Kriechschädigungen über die Probenhöhe. Eine wichtige Rolle, vor allem auch bei glasphasenhaltigen Keramiken, spielt dabei der Prozeß der Porenbildung und des Porenwachstums. Wird eine kritische Dehnungsgeschwindigkeit für die Porenbildung überschritten, gilt für das Porenwachstum in zweiphasigen Keramiken bei vorliegender Ausgangsporenverteilung [47]

$$\dot{\eta} = 3 \cdot 10^4 \pi \frac{\sigma^2}{EG} \eta \left[\frac{\delta}{c} \right]^3 \quad (3.17).$$

Hierin ist η der lokale Porenanteil, der sich aus dem Verhältnis der mittleren Porenlänge zum mittleren Porenabstand ergibt, während $\dot{\eta}$ das Porenwachstum beschreibt. δ ist in dieser Beziehung die Dicke der viskosen Phase entlang der Korngrenzen. Die Zugspannung σ wirkt senkrecht zur Porenmittelebene. E ist der Elastizitätsmodul und G der Schubmodul; c ist der mittlere Abstand der Poren voneinander. Porenbildungs- und Porenwachstumsprozesse im Druckbereich der Biegeprobe treten, wenn überhaupt, nur sehr viel schwächer auf und können für diese Betrachtungen, in denen es um makroskopisch meßbare Auswirkungen auf die Kriechkinetik der Biegeprobe geht, vernachlässigt werden.

Hasselman et al. [48,49] haben die Auswirkungen von Kriechschädigungen auf die Kriechgeschwindigkeit eines Materials untersucht. Zunächst führt die Bildung und das Wachsen von Poren zum sogenannten "elastischen Kriechen". Dieser Prozeß beschreibt die zeitabhängige Abnahme des E-Moduls durch die entstehende Kriechschädigung. Neben diesem elastischen Kriechen kommt es infolge fortschreitender Kriechschädigung an den entstehenden Kerben zu einer lokalen Erhöhung der Spannung. Dies wiederum führt zu einem beschleunigten Kriechen mit dem Ziel, die lokal überhöhten Spannungsspitzen abzubauen.

Bei der Vereinigung von Kriechporen kommt es zur Mikrorißbildung und zu anschließendem Rißwachstum, wobei die zuvor beschriebenen beiden kriechgeschwindigkeitserhöhenden Mechanismen das Kriechen zusätzlich verstärken. Neben der Rißentstehung aus Poren bilden sich Risse bevorzugt auch an strukturellen Inhomogenitäten, wie etwa Grobkornbereichen oder einzelnen großen Körnern. Fertigungsbedingte, rißähnliche Fehler sind z.B. die Folge eines fehlerhaften Herstellungsprozesses. Aber auch die Oberfläche von Keramikkörpern wird oft zum Ausgangspunkt von Rissen. Sie entstehen in der Regel an Bearbeitungsriefen und anderen Oberflächenfehlern oder z.B. an Oxidationsnarben. Das langsame Rißwachstum unter Kriechbedingungen wird oftmals durch ein empirisches Gesetz der Form

$$\frac{da}{dt} = A \cdot (\text{Beanspruchungsparameter})^N \quad (3.18)$$

beschrieben, wobei A eine Konstante und N der Riausbreitungsexponent ist. Neben dem K-Faktor wird unter Kriechbedingungen das C^* -Integral [50,51] als Beanspruchungsparameter verwendet. Sowohl K-Faktor als auch C^* -Integral beschreiben die Spannungen in der Umgebung der Rißspitze im jeweils gültigen Bereich. Für kurze Zeiten, bei denen die Kriechzone noch relativ klein gegenüber der Rißlänge ist, kann mit dem K-Konzept gerechnet werden. Wird eine charakteristische Zeit nach Riedel [52] überschritten, sollte das C^* -Konzept angewendet werden.

Wegen der nichtlinearen Zusammenhänge zwischen den Wachstumsgesetzen für Poren oder Risse und den anliegenden Spannungen bzw. Beanspruchungsparametern kommt es zu einer inhomogenen Verteilung der Kriechschädigungsmechanismen nicht nur über die Gesamthöhe der Biegeprobe sondern auch über die Zugseitenhhe. Dies führt zu einer nichtlinearen Verteilung von Poren und Mikrorissen über den Probenquerschnitt. Eine Korrelation zwischen Spannung und z.B. im Mikroskop beobachtbarer Kriechschädigung ist deshalb nur sehr unvollkommen möglich.

Die zuvor aufgeführten Beziehungen lassen erkennen, daß eine durch Schädigungsprozesse verursachte E-Modulverteilung über der Biegeprobenhöhe eine nichtlineare Funktion sein muß. Bisher übliche mathematische Modelle zur Analyse des Biegekriechens gehen jedoch von einem konstanten E-Modul über die Biegeprobenhöhe aus [53-55].

Bei der Umrechnung der gemessenen Durchbiegung in die Randfaserdehnung bei der Vierpunktbiegeprobe wird normalerweise davon ausgegangen, daß sich die Probe im Bereich zwischen den inneren Auflagerpunkten kreisförmig verformt, d.h. der Krümmungsradius wird dort als konstant angenommen. Tatsächlich zeigen jedoch Messungen von Jakus et al. [2], daß dies in der Realität nur näherungsweise der Fall ist. Vielmehr

stellt sich genau unterhalb der inneren Lasteinleitungsrollen ein minimaler Krümmungsradius ein, herrührend aus den erhöhten Spannungen an dieser Stelle infolge Hertz'scher Pressung. Viele Biegekriechproben brechen deshalb auch an diesen Krafteinleitungsstellen aufgrund des dort vorherrschenden komplizierten mehrachsigen Spannungszustandes.

3.2.2. Errechnung der Spannungsumverteilung beim Biegekriechen

Ansätze zur rechnerischen Behandlung des Biegekriechens, d.h. der Berechnung der Spannungsumverteilung im Biegebalken, werden in mehreren Publikationen gegeben. Frühere Arbeiten, wie die von Hollenberg et al. [56], Findley et al. [57] oder Timoshenko [58], betrachten Gleichgewichtszustände im Biegebalken, d.h. Spannungen im Biegebalken nach erfolgter Umverteilung.

Nach Timoshenko [58] läßt sich die Spannungsverteilung in der Biegeprobe nach abgeschlossener Spannungsrelaxation berechnen, wenn von der Gültigkeit des Norton'schen Kriechansatzes (Gleichung 3.9) ausgegangen werden kann. Mit y als dem Abstand von der neutralen Faser und σ_n als Nennspannung folgt für die Spannungsverteilung als Funktion von y

$$\sigma(y) = \sigma_n \cdot \frac{2n+1}{3n} \cdot \left(\frac{2y}{h} \right)^{1/n} \quad (3.19),$$

wobei h die Biegeprobenhöhe ist. Wird beispielsweise $n=5$ angenommen, so reduziert sich demnach die Randzugspannung auf 73% der Nennspannung. Dies wiederum würde bedeuten, daß die Kriechgeschwindigkeit auf 21% der Kriechgeschwindigkeit bei konstanter Spannung fällt.

Cohrt et al. [44] haben das zuvor erwähnte Ergebnis von Timoshenko auf unterschiedliches Kriechverhalten des Materials unter Zug- und Druckspannungen erweitert, da in der Regel bei gleichen Spannungsbeträgen Keramiken unter Druck langsamer kriechen als unter Zug. Dies führte zur Defini-

tion des Verhältnisses S von Druck- zu Zugspannung; d.h. um im Druck die selbe Kriechgeschwindigkeit zu erreichen wie im Zug, muß ein S -mal so großer Spannungsbetrag aufgebracht werden. Nach [44] ergibt sich damit das Verhältnis der Höhen der zug- und druckbelasteten Zonen zu

$$\frac{h_T}{h_c} = S^{\frac{n}{n+1}} \quad (3.20).$$

Für $S > 1$ folgt daraus ein Hineinwandern der neutralen Faser aus der Probenmitte in den ursprünglichen Druckbereich. Die Spannungsverteilung nach Relaxation kann für die Zugseite unmittelbar angegeben werden [44].

$$\sigma_T(y) = \sigma_n \cdot \frac{2n+1}{6n} \cdot \left[1 + S^{-\frac{n}{n+1}} \right] \cdot \left[\frac{y}{h_T} \right]^{1/n} \quad (3.21).$$

Für die Druckseite ergibt sich

$$\sigma_c(y) = \sigma_n \cdot \frac{2n+1}{6n} \cdot \left[1 + S^{\frac{n}{n+1}} \right] \cdot \left[\frac{y}{h_c} \right]^{1/n} \quad (3.22).$$

Mit $n=5$ und $S=7$ fällt die Randzugspannung auf 44% der Nennspannung und damit die Kriechgeschwindigkeit auf 1,6% der Kriechgeschwindigkeit bei konstanter Spannung. Für die Berechnung der Spannungsumverteilung müssen verschiedene Annahmen getroffen werden. Die Größen S , sowie n und B_0 aus dem Norton'schen Kriechgesetz 3.9 werden als konstant angenommen und somit vorausgesetzt, daß das Kriechgesetz bis zu den kleinsten Spannungen und auch für die entsprechenden Druckspannungen Gültigkeit besitzt.

Neuere Arbeiten, wie die von Cohrt et al. [59], Chuang [53,60] und Fett [54,61] treffen auch Aussagen über die Zeitabhängigkeit der Spannungsverteilung. In [53,60] werden dabei Relaxationsgesetze nach Gleichung 3.9 angenommen. Cohrt hat in [55] zusätzlich auch einen Dehnungsverfestigungsansatz in seine Betrachtungen mit aufgenommen, der auf Zugkriechkurven mit abnehmender Kriechgeschwindigkeit bis hin zu verschwindenden Kriechgeschwindigkeiten bei großen Dehnungen führt. Chuang et al. [53] haben neben der Stationarität des Zugkriechens zusätzlich angenommen, daß der

Spannungsexponent während eines Zugversuches nicht konstant ist. Dies wird aus Zugversuchen am gleichen Material geschlossen. Ab einer Grenzspannung tritt Kriechporosität mit der Folge eines erhöhten Spannungsexponenten auf. Fett [54,61] läßt sowohl primäres als auch sekundäres Kriechen zu, wobei, wie allgemein üblich, sich die gemessene Kriechgeschwindigkeit aus einer Überlagerung von Primär- und Sekundäranteil ergibt. Bei der Annahme derart komplexer Kriechgesetze ist es jedoch nur unter Einbeziehung von Vereinfachungen möglich, ohne Zuhilfenahme von Zug- und Druckkriechversuchen die Parameter der Kriechgesetze aus Biegekriechversuchen zu bestimmen. Nach [54] kann das asymmetrische Kriechverhalten nicht aus einer Durchbiegungsmessung allein gewonnen werden. Häufig wird deshalb für das Primärkriechen kein unterschiedliches Kriechverhalten unter Zug- bzw. Druckbelastung vorausgesetzt. Das asymmetrische Kriechverhalten bei der Annahme stationärer Kriechgesetze kann z.B. durch Literaturangaben in die Rechnung mit einbezogen werden, oder es werden wie in [54] beschrieben Verlängerungsmessungen an den Biegestäbchen durchgeführt.

3.2.3. Besonderheiten des Zugversuches

Der Zugversuch unterscheidet sich vom bisher behandelten Biegeversuch vor allem darin, daß (im Idealfall) eine homogene Spannungsverteilung über den Probenquerschnitt vorliegt, die zudem zeitlich konstant ist. Die Kriechkurve wird folglich bei konstanter Spannung ermittelt; demzufolge wird nur das reine Kriechen als Materialeigenschaft gemessen ohne scheinbare Primäranteile durch komplizierte Spannungsumverteilungen. Das gesamte Prüfvolumen weist keine spannungsbedingten Gradienten der sich während des Versuchs bildenden Kriechschädigungen auf. Die beobachteten Kriechschädigungen können also unmittelbar einer Spannung und einer Versuchsdauer zugeordnet werden.

In [62] haben Fett et al. ein sehr allgemein gehaltenes Kriechgesetz für die Rechnung der Spannungsumverteilung im

Biegebalken formuliert. In Kapitel 8.2. wird näher auf diese Veröffentlichung eingegangen, die einen Versuch darstellt, mit Hilfe dieses Ansatzes aus Biegekriechversuchen an einem der beiden untersuchten Materialien die Zugkriechkurven vorherzusagen und sie durch Zugkriechversuche direkt zu bestätigen.

4. Versuchsaufbau

Die Zugkriechversuche wurden an einer eigens dafür entwickelten Apparatur durchgeführt. Zur Verfügung stand hierfür eine Dauerstandprüfmaschine der Firma Amsler (DSM 6105), bei der die Lastaufbringung über zwei vorgespannte Zugfedern erfolgt. Die Zugfedern werden dabei durch eine spindelgetriebene Traverse, je nachdem ob Zug- oder Druckkräfte anzufahren sind, wechselweise gedehnt oder gestaucht, wobei die Federn unter Zug vorgespannt sind, um einen kontinuierlichen Nulldurchgang der Kraft zu gewährleisten. Die maximal erreichbare Kraft der Maschine wird durch die Dimensionierung der Federn vorgegeben. Mit der zur Verfügung stehenden Version können maximal ± 5000 N aufgebracht werden. Durch die maximale Prüfkraft der Maschine ist auch eine vorläufige Festlegung des Prüfquerschnittes der Zugprobe gegeben.

4.1. Zugprobe

Sowohl runde als auch rechteckige Querschnittsformen (siehe Kapitel 2.1.) haben Vor- und Nachteile bezüglich Probenfertigung und Materialprüfung. Die Fertigung erfordert ein Höchstmaß an Sorgfalt und Genauigkeit, da kleinste Fertigungsungenauigkeiten zu schädlichen Biegemomenten führen und somit keine homogene Spannung über den Probenquerschnitt vorliegt.

In Tabelle 4.1 sind Vor- und Nachteile sowohl von Rund- als auch von Rechteckproben zusammengefaßt. Ausschlaggebend für die Wahl der Probenform innerhalb dieser Arbeit war das Vorliegen der Versuchsmaterialien als dünne Platten. Für Rundproben und speziell für runde Einspannköpfe reicht die Plattendicke nicht aus. Die in der Tabelle 4.1 aufgeführten Nachteile der Rechteckprobe müssen dabei in Kauf genommen werden, insbesondere führen Rechteckproben zu höheren Probenherstellkosten.

Probenquerschnitt	Vorteile	Nachteile
rechteckig	<p>Außer Schleifen auch alternative Fertigungsverfahren wie z.B. Ultraschallschwingläppen anwendbar</p> <p>In dünnen Platten vorliegendes Material läßt sich zu Proben verarbeiten</p> <p>Durch Schleifen in Längsrichtung keine Querriefen</p> <p>Möglichkeit der einfacheren Durchführung von Bruchmechanikexperimenten durch Vorschädigung z.B. durch Kerbe oder Loch</p>	<p>Aufwendige Fertigung bei Herstellung durch Schleifen</p> <p>Kanten müssen von Hand sorgfältig verrundet werden</p> <p>Erforderliche Endgenauigkeiten bedingen höchste Sorgfalt und hochgenaue Werkzeugmaschinen für Herstellung</p>
rund	<p>Einfacheres Rundschleifen</p> <p>Keine Probleme mit Kantenausbrüchen</p> <p>Gute Symmetrieeigenschaften sind bei Herstellung einfacher zu erzielen</p> <p>Wenn Ausgangswerkstoff als Rundhalbzug vorliegt einfache Fertigung</p>	<p>Eventuell Querriefen vom Schleifen</p> <p>Probeneinspannköpfe erfordern viel Material</p> <p>In dünnen Platten vorliegendes Material läßt sich nicht oder nur sehr aufwendig zu Rundproben verarbeiten</p> <p>Einzigste Fertigungsmöglichkeit Schleifen</p>

Tabelle 4.1: Vor- und Nachteile von Rund- und Rechteckproben

Ein weiterer wesentlicher Punkt betrifft die Ausbildung des Meßlängenquerschnitts. Aus der Literatur [5] sind Verfahren bekannt, bei der Dehnungsmessung nichtkonstante Querschnitte bzw. Temperaturgradienten, z.B. durch eine Wegmessung außerhalb des Ofens, in der Umrechnung der Kriechdehnung mit zu berücksichtigen. Dies jedoch setzt die Annahme bestimmter Kriechgesetze - häufig wird auch nur sekundäres Kriechen berücksichtigt - voraus. Will man jedoch ohne hypothetische Annahmen auskommen, muß die Probe einen Längenbereich mit konstantem Querschnitt für die Dehnungsmessung aufweisen.

Wie in Kapitel 2.1. gezeigt, werden für das Problem der Krafteinleitung in die Zugprobe in der Literatur mehrere Möglichkeiten je nach Probenform beschrieben. Bei Rechteckproben kann die Kraftübertragung durch eine Bohrung mit passendem Bolzen oder durch entsprechende Gestaltung der Außenkontur der Probenenden erfolgen. Um genügend Sicherheit bei der Kraftübertragung mit Probenbohrungen und Bolzen zu haben, ist ein sehr groß dimensionierter Probenkopf im Verhältnis zum geprüften Werkstoffvolumen erforderlich. Deshalb wurde die Außenkontur der Probenenden in Form eines Einspannkeils ausgeführt. Für den Einspannwinkel selbst wurde ein Kompromiß zwischen der maximalen Breite am Probenende und der durch zunehmend flachere Keilwinkel ansteigenden seitwärts gerichteten Aufspreizkraft in den Probeneinspannköpfen gesucht.

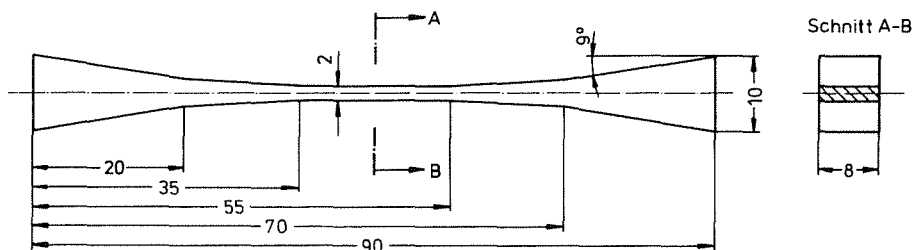


Abb. 4.1: Keramikzugprobe [63,64]

Abbildung 4.1 zeigt die letztlich gewählte Zugprobenform. Die Probe hat eine Gesamtlänge von 90 mm und einen Meßquerschnitt von maximal $2 \times 8 \text{ mm}^2$. Falls dünnere Platten vorliegen, kann auch mit reduzierten Probenbreiten gearbeitet

werden. Der Probenbereich mit konstantem Querschnitt, innerhalb dessen die Dehnungsmessung erfolgen kann, beträgt 20 mm. Um Spannungsüberhöhungen an Knickpunkten der Probenkontur ungefährlich klein zu halten, wurde zwischen den 18°-Einspannkeilen und der parallelen Meßlänge ein Übergangswinkel gewählt, der die beiden Flächen sanft miteinander verbindet. Die noch verbleibenden Ecken werden durch vorgegebene Radien entschärft. Anstelle der Übergangswinkel können auch groß gewählte Übergangsradien vorgesehen werden.

Wichtig für möglichst kleine überlagerte Biegemomente ist vor allem die Einhaltung der erforderlichen Symmetrietoleranz. Wird die Biegung über die Dicke von 2 mm betrachtet, kann aufgrund einer einfachen Abschätzung abgeleitet werden, daß die tatsächliche Probenachse größtenfalls 17 μm von der ideal gedachten Zugachse verschoben sein darf, um einen Biegespannungsanteil von 5 % nicht zu überschreiten. Ausgangspunkt dieser Abschätzung [30] ist die Forderung

$$\sigma_b \leq 0,05 \cdot \sigma_z$$

mit

$$\sigma_b = \frac{M \cdot \frac{h}{2}}{I} \quad ; \quad M = F \cdot \Delta x \quad ; \quad I = \frac{b \cdot h^3}{12} \quad (4.1)$$

bzw.

$$\sigma_z = \frac{F}{b \cdot h} \quad ,$$

wobei F die Zugkraft, h die Meßquerschnittsprobenhöhe (Nennmaß: 2 mm), b die Probenbreite (Nennmaß: 8 mm) und Δx die Verschiebung der Profilmittellinie ist. Es wurde deshalb die Forderung erhoben, daß die Mittellinie des gesamten Probenprofils zwischen zwei parallelen Ebenen liegen soll, die einen Abstand von 10 μm haben und symmetrisch zur Mittelebene des 20 mm langen und 2 mm hohen parallelen Mittelstückes liegen.

Wie aus Versuchen mit Biegeproben bekannt ist, haben die Oberflächengüte und die Schleifrichtung einen erheblichen Einfluß auf die Meßwerte. Die Zugproben sollen deshalb längs, d.h. in Beanspruchungsrichtung geschliffen werden,

da dann keine Kerbwirkungen durch Schleifriefen zu erwarten sind.

4.2. Einspannkonzepkt und Ofen

Die Krafteinleitung in die Zugprobe ist durch die im vorhergehenden Kapitel beschriebene Probenform teilweise festgelegt. Für die Materialauswahl ist zusätzlich zu beachten, daß ein Glühofen zur Anwendung kommt, der eine im Verhältnis zur Probenlänge recht große beheizte Länge von 200 mm hat. Dies bringt außer der mechanischen auch eine hohe thermische Beanspruchung der Probeneinspannköpfe mit sich, die sich praktisch auf der gleichen Temperatur wie die Proben befinden (max. 1400°C). Die Probeneinspannköpfe wurden deshalb aus SiSiC hergestellt. Diese Hochleistungskeramik hat den Vorteil, daß sie wegen der elektrischen Leitfähigkeit funkenerosiv bearbeitet werden kann. Abbildung 4.2 zeigt die Zeichnung des Einspannsystems mit

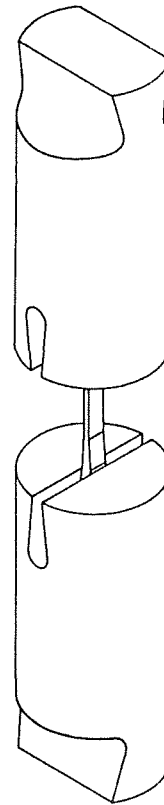


Abb. 4.2: Einspannsystem (warm grips) aus SiSiC mit eingebauter Zugprobe

Zugprobe. Kennzeichnend ist zum einen die Durchgangsnut zur Aufnahme des Probenkopfes mit dem Nutflankenwinkel von $2 \times 9^\circ$ entsprechend der Probenkopfgestaltung, zum anderen die schwalbenschwanzähnliche Führung am gegenüberliegenden Ende des Bauteils, die in Verbindung mit den entsprechend gestalteten Gegenstücken der wassergekühlten metallischen Zugstangen die Aufgabe der Kraftübertragung erfüllen. Der Durchmesser der Einspannköpfe wurde so gewählt, daß die Ge-

samtspannung (Zugspannung und Biegespannung) im gefährdeten Querschnitt nicht über 20 MPa ansteigt, wenn Zugkräfte bis 2000 N zur Anwendung kommen. Zum Schutz vor direkter Wärmestrahlung werden die Probeneinspannköpfe allseitig mit einer 10 mm dicken Isolierschicht auf Al_2O_3 -Basis ummantelt.

Zwischen Probenkopf und Einspannfläche wird eine ausgleichende Zwischenschicht eingelegt, die gleichzeitig das eventuell auftretende Zusammensintern von Probe und Einspannung verhindern soll. Hierfür haben sich keramische Papiere auf Al_2O_3 -Basis bewährt.

Zur Probenheizung wird ein widerstandsbeheizter Ofen mit MoSi_2 -Heizelementen benutzt, mit dessen Hilfe eine maximale Probentemperatur von 1400°C erreicht werden kann. Die zuvor angesprochene große beheizte Ofenhöhe hat den Vorteil, daß über die Probenmeßlänge ein sehr geringer Temperaturgradient vorhanden ist. Abbildung 4.3 zeigt als Beispiel ein Temperaturprofil, das bei

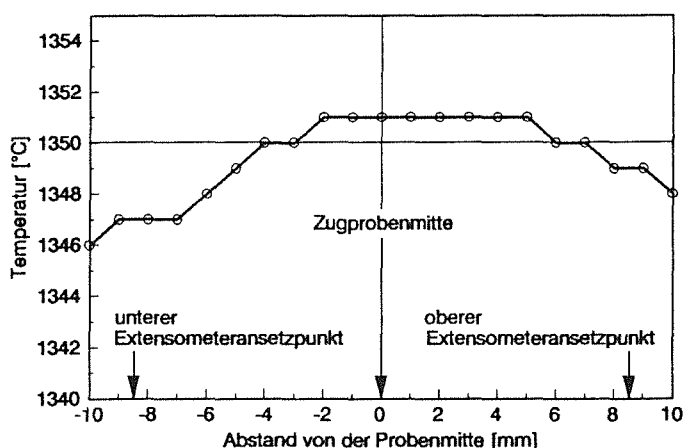


Abb. 4.3: Temperaturprofil im Bereich der Probenmeßlänge bei einem Sollwert von 1350°C [63]

bei 1350°C mit eingebauter Zugprobe gemessen wurde. Dabei konnte die Temperatur zwischen den beiden Ansatzpunkten für die Dehnungsmessung mit einem Abstand von 17 mm auf $\pm 2^\circ\text{C}$ konstant gehalten werden.

Abbildung 4.4 zeigt die gesamte Anlage ohne Dehnungsmeßsystem in einer Schnittdarstellung.

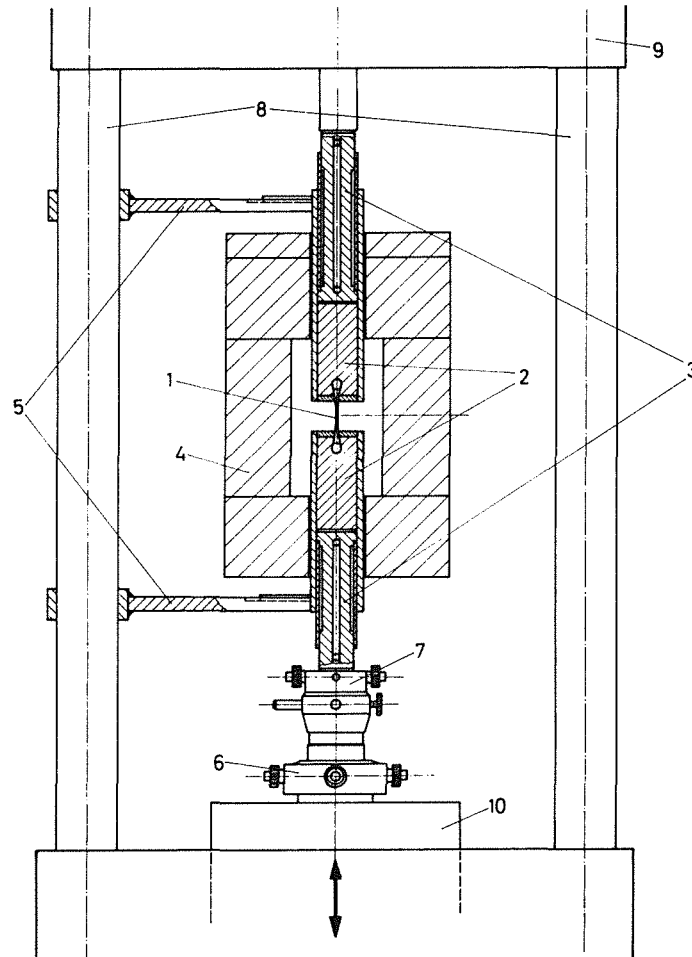


Abb. 4.4: Zugkriechanlage ohne Extensometer [63,64]

- 1: Zugprobe
- 2: keramische Probeneinspannköpfe
- 3: wassergekühlte metallische Zugstangen
- 4: Ofen
- 5: Ofenaufhängung
- 6: Kreuzschlitten zur Minimierung des Fluchtungsfehlers
- 7: Kippvorrichtung
- 8: Prüfmaschinensäulen
- 9: Querhaupt
- 10: Prüfmaschinentisch

4.3. Ausgleichsvorrichtung zur Minimierung der Biegemomente

Die Prüfung von spröden Werkstoffen im Zugversuch setzt, falls die gemessenen Eigenschaften wenig streuen sollen, ein hohes Maß an Ausrichtgüte des gesamten Zugsystems voraus. Ungenügende Ausrichtung, d.h. eine von der ideal gedachten Zugachse abweichende Mittellinie des Zugsystems, verursacht entweder durch Fertigungsungenauigkeiten der

Probe oder des Zuggeschirrs sowie durch nicht sorgfältigen Einbau der Probe, führt zu Spannungs- und Dehnungsgradienten über den Probenquerschnitt und damit zu einer Biegebeanspruchung der Probe. Eine Angabe zur Fluchtungsgenauigkeit der Querhauptbohrung und der Prüfmaschinentischbohrung wurde vom Prüfmaschinenhersteller nicht gemacht. Bezüglich Fertigungsgenauigkeiten sind die Bearbeitungen der Schwalbenschwanzführungen und der Probenaufnahmenuten als besonders kritisch anzusehen. Hier wurden Symmetrietoleranzen von 0,005 mm angestrebt. Bei der Diskussion der Genauigkeitsanforderungen an einen solchen Prüfstand darf jedoch nicht außer acht gelassen werden, daß Kriechversuche, abgesehen von Spannungswechselfersuchen, bei konstanten Belastungsbedingungen durchgeführt werden. Wichtig ist, daß das Zugsystem am jeweiligen, vor Versuchsbeginn feststehenden Belastungspunkt auf minimale Biegemomente in der Probe ausgerichtet ist. Natürlich kann man versuchen, durch entsprechend in die Laststrecke eingebaute Ausrichtelemente im gesamten durchfahrenen Kraftbereich eine optimale Ausrichtgüte zu erhalten. Einfacher ist es jedoch, mit einstellbaren Ausrichtvorrichtungen zu arbeiten, mit denen man genau bei Prüflast das gesamte Zugsystem abgleichen kann.

Experimentell wird die in die Probe eingebrachte Biegebeanspruchung innerhalb des elastischen Verformungsbereichs durch DMS ermittelt und mit der mittleren Zugdehnung verglichen. Die Biegung B ist definiert als

$$B = \pm \frac{\epsilon_b}{\epsilon_0} \cdot 100 \% = \pm \frac{\sigma_b}{\sigma_0} \cdot 100 \% \quad (4.2),$$

wobei ϵ_b bzw. σ_b der Biegedehnung bzw. -spannung und ϵ_0 bzw. σ_0 der gemittelten Zugdehnung bzw. -spannung entspricht. Zu beachten ist hierbei, daß die gefundenen Werte der Biegung B von der jeweiligen Prüfkraft abhängen, d.h. daß dies keine absoluten, sondern nur relative Werte sind. Wichtig ist deshalb immer die Angabe der Prüfspannung, bei der B ermittelt wurde.

Als Anhaltspunkte sollen einige ASTM-Vorschriften für maximal zulässige Biegungen B angegeben werden, die jedoch für Versuche an Metallen gelten. Für spröde Materialien werden meist ohne Zahlenangaben kleinere Werte empfohlen. In der ASTM E 328-86 [65] werden für Spannungsrelaxationsversuche im Zug $\pm 5\%$ angegeben. ASTM E 139-83 [66] schreibt für Kriechversuche und Kriechbruchversuche $\pm 10\%$ vor und ASTM E 150-64 (Reapproved 1981) [67] für die gleichen Versuchstypen $\pm 7,5\%$, jedoch unter Bedingungen der schnellen Aufheizung und kurzer Zeiten. In ASTM E 328-86 [65] und E 139-83 [66] soll B mit Zugkräften bestimmt werden, die erheblich unter der Versuchslast liegen, während in E 150-64 [67] keine Angaben zur Last gemacht werden, bei der B bestimmt werden soll. In diesem Zusammenhang ist noch die ASTM-Empfehlung E 111-82 (Reapproved 1988) [68] über die Bestimmung des E-Moduls bei Ausschluß des Kriechens interessant. B soll hier bei Endlast $\pm 3\%$ nicht übersteigen.

In [10] werden Warmzug- und Zugkriechversuche an reaktionsgesintertem Siliziumnitrid beschrieben. Dabei zeigen die Versuche zur Ermittlung der überlagerten Biegespannung unter Zugbelastung am Prüfkörper, daß mit einem von der Zugspannung herrührenden Biegeanteil bei Raumtemperaturprüfung von 4 bis 5 % zu rechnen ist. Mit steigender Prüftemperatur wird diese Biegespannung infolge des Abfalls des E-Moduls sowie durch besseres Anschmiegen des Zug-Prüfkörpers an die konisch ausgebildeten Beilegeringe der Zug-Einspannvorrichtung teilweise abgebaut. Eine Exzentrizität der Zugprobe von beispielsweise 0,02 mm kann zusätzlich eine der Zugbeanspruchung überlagerte Biegespannung von 4 bis 5 % hervorrufen.

Govila [12] hat bei seinen Zugversuchen an heißgepreßtem Si_3N_4 bei Temperaturen bis 1400°C Biegespannungsanteile unter 3% bei Prüflast zugelassen. Die Biegedehnungen wurden mit acht Dehnmeßstreifen (DMS) gemessen. Die anfängliche Ausrichtung wird bei Vollast durchgeführt. Danach werden die DMS-Leitungen durchtrennt und die DMS verbleiben auf der Probe, wo sie beim Aufheizen verbrennen.

Ebenfalls maximal 3 % Biegedehnungsanteil läßt Kossowsky et al. [6,7] bei Zug- und Zugkriechversuchen an heißgepreßtem Si_3N_4 zu. Die Ausrichtung erfolgt an jeder Zugprobe mittels dreier DMS bei Raumtemperatur. Bei Temperaturerhöhung verbrennen die DMS ohne Anzeichen von Oberflächenschäden.

In [23,24] wird eine hydraulische Ausrichtvorrichtung für Zugversuche beschrieben. Messungen an Glaskeramik-Zugproben ergaben, daß bei einer Zuglast von 6660 N der Biegespannungsanteil bei ca. 0,5 % liegt. Bei 666 N wurden 2,5 % gemessen.

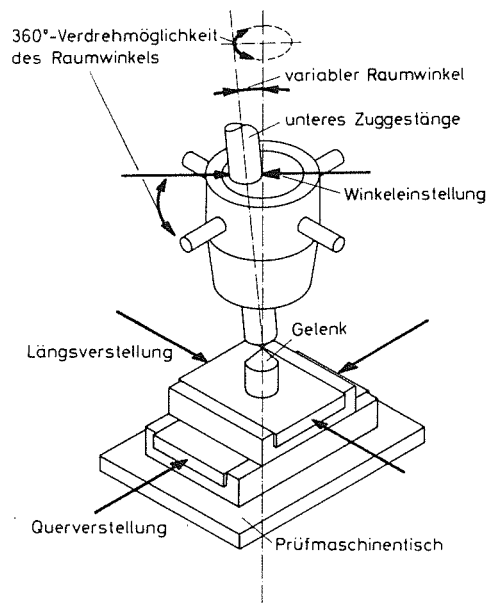


Abb. 4.5: Schematische Darstellung der Einstellmöglichkeiten der unteren Zugstange bei Prüflast zur Minimierung der Biegemomente

Bei der Entwicklung der dieser Arbeit zugrundeliegenden Anlage wurde durch Vorversuche ermittelt, daß sich über eine Selbstausrichtung der Zugstangen mit Hilfe der eingeleiteten Zugkräfte über konventionelle Kreuzgelenke nicht hinreichend reproduzierbar kleine Biegemomentenanteile einstellen. Deshalb wurde eine starre Kopplung der oberen Zugstange an das Querhaupt und der unteren Zugstange an den für die Krafteinleitung beweglichen Prüfmastentisch vorgezogen. Unumgänglich bei einer solchen Lösung mit starrgeführten Zugstangen ist jedoch die Einstellmöglichkeit einer der beiden Zugstangen möglichst unter Prüflast. In der

bestehenden Anlage kann die untere Zugstange mit Hilfe eines Kreuztisches verschoben werden. Weiterhin ist es möglich, die untere Zugstange zu kippen und den gewählten Kippwinkel über 360° zu drehen, so daß jeder beliebige Raumwinkel eingestellt werden kann. Von Vorteil ist, daß diese Einstellmöglichkeiten auch unter Prüflast gegeben sind. Abbildung 4.5 zeigt schematisch die vielfältigen Einstellmöglichkeiten der beschriebenen Vorrichtung.

Zur Ermittlung der Biegespannungen werden sämtliche Zugproben innerhalb der Meßlänge auf allen vier Seiten mit DMS beklebt (Abbildung 4.6). Nach dem Einbau der so präparierten Proben wird bis auf die Kraft, die für den speziellen Kriechversuch vorgesehen ist, belastet und bei konstant gehaltener Probenlast die Biegedehnungen durch Verstellen der Einstellvorrichtung minimiert. Ohne Schwierigkeiten lassen sich bei Raumtemperatur Biegedehnungsanteile deutlich unter 5 % erzielen.

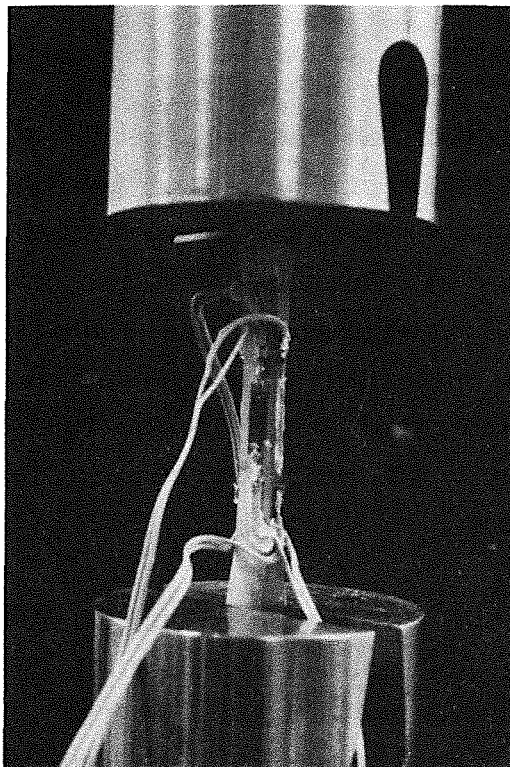


Abb. 4.6: Zugprobe eingebaut und DMS appliziert zur Bestimmung der überlagerten Biegemomente

Nach dieser Systemanpassung werden die DMS vor dem Aufheizen entfernt, da bei den untersuchten Materialien deutliche

Reaktionszonen vorhanden sind, wenn die DMS beim Aufheizen abgebrannt werden. Danach wird unter einer Vorlast zwischen 20 und 30 N, d.h. zwischen 1,25 und 1,88 MPa bei einem Nennquerschnitt von 16 mm^2 , aufgeheizt. Vor der Beaufschlagung der Probe mit der Prüflast wird gewartet bis sich das gesamte System im thermischen Gleichgewicht befindet. Das thermische Gleichgewicht wird dann als erreicht betrachtet, wenn das während der Aufheizphase mit Hilfe des Extensometers (siehe Kapitel 4.4.) registrierte Meßsignal zeitlich konstant verläuft.

Es ist zu erwarten, daß sich bei höheren Prüftemperaturen die Biegemomentenanteile durch Kriech- und Relaxationsvorgänge nach kurzer Zeit bis auf sehr kleine Werte reduziert haben. Weiterhin wird angenommen, daß sich durch das Aufheizen des Systems keine schlechteren Werte gegenüber den bei Raumtemperatur ermittelten Biegeanteilen ergeben.

4.4. Dehnungsmessung

Die Messung der Kriechdehnung sollte im Probenbereich mit konstantem Querschnitt erfolgen. Die Berechnung der Dehnung ϵ aus der Verlängerung der gesamten Probe führt zu großen Schwierigkeiten, da bei Berücksichtigung des veränderlichen Querschnitts das Kriechgesetz, das erst ermittelt werden soll, als bekannt vorausgesetzt werden muß. Überdies ist eine konstante Temperatur über die gesamte Probenlänge wesentlich aufwendiger zu realisieren als über den kürzeren Meßbereich innerhalb des parallelen Teils der Probe.

Bei der entwickelten Dehnungsmessung wird die Dehnung der Zugprobe auf einer der schmalen Probenseiten im Abstand von 17 mm innerhalb der Probenmeßlänge seitlich durch zwei Taster abgegriffen. Abbildung 4.7 zeigt den prinzipiellen Aufbau des Meßsystems. Die Verlängerung des Probenbereichs zwischen den Meßfühlern wird über ein Gelenk auf die kalte Seite des Gerätes übertragen und dort mit Hilfe eines kapazitiven Wegmeßsystems aufgezeichnet. Im Vordergrund steht

die konstruktive Gestaltung des Gelenks. Wesentliche Anforderungen sind absolute Spielfreiheit, weitgehende Reibungsfreiheit und Rückstellmomentenfreiheit. Es kam deshalb eine biegeschlaffe Folie zur Anwendung, die für kleine Drehwinkel die zuvor genannten Forderungen sehr gut erfüllt. Durch eine Aufhängung des Meßsystems an Seilen wird die horizontale Anpreßkraft aufgebracht. Stabilisiert wird das frei hängende System durch ein ebenfalls an Seilen frei hängendes Gewicht. Die Winkel, die die oberen und unteren Seile jeweils mit einer gedachten Vertikalen bilden, sind ein direktes Maß für die Anpreßkräfte des oberen und unteren Meßfühlers an die Probe, wobei es möglich ist, durch unterschiedliche Einstellungen des oberen und unteren Seilwinkels die Anpreßkraft jedes Fühlers separat einzustellen. Insbesondere können annähernd gleiche Anpreßkräfte für beide Taster realisiert werden. Experimentell wurde für beide Taster zusammen eine maximale Anpreßkraft auf die Probe von ca. 5 N ermittelt.

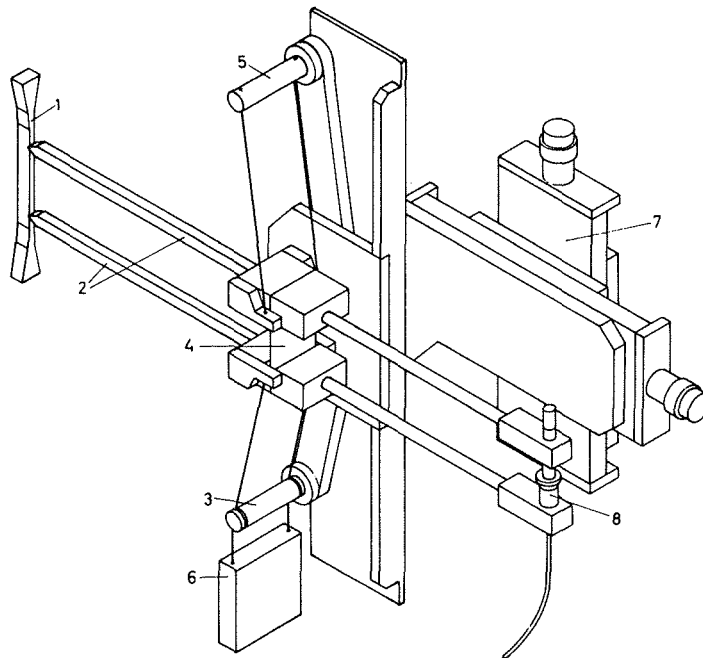


Abb. 4.7: Schematische Darstellung des Hochtemperatur-Extensometers

- 1: Zugprobe
- 2: Meßarme aus Siliziumcarbid
- 3: Seilumlenkrolle
- 4: Invar-Folie
- 5: Obere Seilaufhängung
- 6: Stabilisierungsmasse
- 7: Kreuzschlitten
- 8: Kapazitives Wegmeßsystem

Für die Kinematik des Systems ist es wichtig, daß sämtliche Drehpunkte sowohl der Folie als auch der Seilaufhängungen des frei hängenden Systems möglichst in Meßfühlermittelebene liegen. Nur dann ist gewährleistet, daß beim Auseinandergehen der Fühlerspitzen diese denselben Kreis beschreiben. Positioniert wird das Meßsystem über einen Kreuzschlitten, der mit Kragarmen an der Prüfmaschinensäule befestigt ist.

Wegen der hohen thermischen Belastung bestehen die Meßfühler aus Al_2O_3 oder bei Prüftemperaturen über 1250°C aus SiC oder RSiC . Das Folienmaterial ist Invar-Metall; die Foliendicke liegt unter $0,1\text{ mm}$. Die übrigen frei hängenden Teile bestehen aus einer Aluminiumlegierung oder aus Edelstahl.

Die thermische Ausdehnung der Teile durch die Wärmeleitung der Meßfühler aus dem Ofen spielt für die Präzision der Dehnungsmessung keine Rolle. Vor Beginn der Lastaufbringung wird so lange gewartet, bis das aufgezeichnete Probenverlängerungssignal sich nicht mehr ändert, d.h. das gesamte Meßsystem sich im thermischen Gleichgewicht befindet. Um Störungen von außen so gering wie möglich zu halten, ist das ganze Meßsystem in einem thermostatisierten Gehäuse untergebracht.

Die Auflösung sowie die Drift des registrierten Signals richtet sich zunächst nach der Qualität des verwendeten kapazitiven Wegmeßsystems. Vorversuche am verwendeten Wegmeßsystem ergaben ein ausgezeichnetes Langzeitverhalten bei einer Auflösung weit unter $1\text{ }\mu\text{m}$. Das Gesamtsystem jedoch zeigt bei Temperaturen bis 1400°C ein Grundrauschen von $\pm 1\text{ }\mu\text{m}$ für SiC -Meßtaster. Das Grundrauschen ist stärker, falls bis ca. 1250°C Al_2O_3 -Meßfühler zum Einsatz kommen. Bei Raumtemperatur entspricht die Auflösung des Extensometers dem des kapazitiven Wegmeßsystems. Daraus kann man schließen, daß es durch komplizierte Luftströmungsverhältnisse im Ofen, verbunden mit sich ständig ändernden Wärmeübergangsverhältnissen an die Meßfühler infolge wechselnder

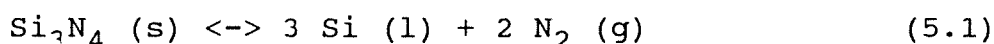
thermischer Ausdehnungserscheinungen, zu einem unruhigeren Meßsignal kommt. Da Al_2O_3 im Vergleich zu RSiC oder SSiC einen etwa doppelt so hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten hat, kann damit auch das höhere Rauschsignal bei Verwendung von Al_2O_3 -Meßfühlern erklärt werden.

5. Literaturübersicht über Siliziumnitrid-Werkstoffe

5.1. Siliziumnitrid und dessen Sinterverhalten

Siliziumnitrid kommt in zwei verschiedenen hexagonalen Modifikationen als α - oder β - Si_3N_4 vor [69,70]. Die Grundeinheit dieser beiden Modifikationen ist ein schwach verzerrter SiN_4 -Tetraeder mit jeweils einem zentral gelegenen Si-Atom und 4 an den Ecken des Tetraeders liegenden N-Atomen. Nach heutigem Verständnis wird davon ausgegangen, daß es sich bei α - und β - Si_3N_4 um polymorphe Modifikationen handelt. Die α -Phase wird als die energiereichere Tieftemperaturmodifikation betrachtet. Bei ansteigenden Temperaturen $\geq 1400^\circ\text{C}$ wird die α -Phase zunehmend thermodynamisch instabil und wandelt in die β -Phase um.

Für das Sintern von reinem Si_3N_4 dürften Volumendiffusionsvorgänge entscheidend sein. Da vermutet wird, daß die Diffusion von Stickstoff in α - und β - Si_3N_4 als der langsamste Vorgang geschwindigkeitsbestimmend ist, kann durch eine größenmäßige Bewertung der entsprechenden Selbstdiffusionskoeffizienten eine Abschätzung der Sinterfähigkeit von Si_3N_4 gegeben werden [71]. Im Vergleich zum Selbstdiffusionskoeffizienten von Sauerstoff und Aluminium in polykristallinem Al_2O_3 bei vergleichbaren Temperaturen liegen die entsprechenden Koeffizienten für Stickstoff in α - und β - Si_3N_4 um etwa 4 Größenordnungen niedriger [72]. Dies bedeutet aber, daß reines Si_3N_4 nicht ohne zusätzliche Maßnahmen zu hohen Dichten gesintert werden kann. Dabei ist die Sintertertemperatur wegen einsetzender Zersetzungsreaktionen entsprechend



begrenzt auf maximale Temperaturen, die vom jeweils gewählten Stickstoffdruck abhängen, z.B. auf 1900°C bei 1 bar N_2 . Es ist deshalb erforderlich, für die Herstellung von Bauteilen aus Siliziumnitrid spezielle Verfahren, die diese Schwierigkeiten umgehen, anzuwenden. Hierzu gehört das Re-

aktionssintern, durch das ein poröser Werkstoff entsteht (RBSN). Weiterhin ist es möglich, durch Beimischung von Sinterhilfsmitteln über einen Flüssigphasensinterprozeß ein dichtes Material zu bekommen (SSN). Daneben kann ein von außen einwirkender Druck, wie er beim heiß- oder heißisostatischen Pressen zur Anwendung kommt, eine Verdichtung von Siliziumnitrid mit z.B. verminderten Mengen an Sinteradditiven oder mit Sinterzusätzen, die höher refraktäre Flüssigphasen bilden, bewirken (HPSN, HIPSN).

Die Art und Menge der Sinteradditive bestimmen die Temperatur für beginnende Verdichtung und die Sintergeschwindigkeit. Weiterhin haben sie Einfluß auf die Morphologie der β - Si_3N_4 -Körner und die Eigenschaften der Korngrenzenphase und damit auf die Hochtemperatureigenschaften des Materials. Deshalb sind neben der Erweichungstemperatur der aus den Additiven, SiO_2 und den Verunreinigungen gebildeten intergranularen Phasen auch deren Anteil und Viskosität bei der Sintertemperatur, deren Löslichkeit von Stickstoff sowie deren Benetzbarkeit von Si_3N_4 von großer Bedeutung. Die bisher verwendeten Sinterhilfsmittel können in drei Gruppen unterteilt werden [71]:

- Oxide wie MgO , Y_2O_3 , $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, Yb_2O_3 , die keine festen Lösungen mit Si_3N_4 aber silikatische Korngrenzenphasen bilden.
- Oxide und Nichtoxide wie BeO , BeSiN_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlN}$, $\text{AlN} + \text{Y}_2\text{O}_3$, die feste Lösungen mit Si_3N_4 bilden.
- Nichtoxide wie Be_3N_2 , ZrN , ZrC , $\text{Zr} + \text{AlN}$, Mg_3N_2 , die hochviskose Korngrenzenphasen bilden.

Zur Erzielung eines günstigen Sinterverhaltens sollte nach [71] ein Ausgangspulver mit hoher spezifischer Oberfläche, hohem α -Gehalt, einem O_2 -Gehalt von ca. 1,5 %, geringem Kohlenstoff- und Verunreinigungsgehalt und einer äquiaxialen Partikelmorphologie ausgewählt werden. Die sich ergebende Mikrostruktur nach dem Sintern besteht aus den zwei hexagonalen Phasen α - und β - Si_3N_4 und aus einer amorphen oder teilkristallinen silikatischen oder oxinitridischen Korngrenzenphase mit einem Anteil zwischen 5 und 20 %. In

dieser intergranularen Phase sind die Verunreinigungen und Additive, mit Ausnahme derjenigen, die eine feste Lösung mit Si_3N_4 eingegangen sind, konzentriert.

Ein wichtiges Merkmal von gesintertem Siliziumnitrid ist die Morphologie der $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Körner. Während die noch im Sintergefüge verbleibenden α -Körner äquiaxial sind (0,1 - 2 μm), zeigen $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Körner längliche Kornformen mit einem Längen- zu Durchmesser Verhältnis zwischen 5 und 10 [73]. Die kommerziell erhältlichen SSN-Qualitäten weisen in den meisten Fällen ein vollständig in die β -Phase umgewandeltes Gefüge auf.

5.2. Raumtemperatureigenschaften

Entwicklungen bei SSN-Werkstoffen zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften sowohl bei Raumtemperatur als auch bei hohen Temperaturen setzen voraus, daß die versagensrelevanten Mechanismen bisheriger Werkstoffe hinreichend bekannt sind. Die Forderung, Einschlüsse, Poren und Risse bei der Werkstoffherstellung zu vermeiden, ist unmittelbar einsichtig, da ein derart geschädigtes Gefüge bei Spannungseinwirkung durch Kerbwirkungen und damit Spannungsüberhöhungen im Kerb- oder Rißgrund zu vorzeitigem Versagen entweder durch unterkritischen oder katastrophalen Rißfortschritt führt.

Um verbesserte mechanische Eigenschaften bei Raumtemperatur bzw. bis zur Transformationstemperatur der amorphen Korngrenzenphase zu erhalten, bestehen zur Optimierung des Gefüges vor allem zwei Möglichkeiten. Zum einen ist dies der Streckungsgrad, das Längen- zu Durchmesser Verhältnis der $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Körner. Ein zunehmender Streckungsgrad der Körner wirkt sich positiv auf die mechanischen Eigenschaften aus, da die Verzahnung der Körner einen wachsenden Riß umlenken kann, was zu einem erhöhten Energieaufwand für den Rißfortschritt führt [74-76]. Die Grundgleichung für die Berechnung von zulässigen Fehlergrößen ist gegeben durch

$$K_{IC} = \sigma_B \sqrt{a_c} Y \quad (5.2a)$$

mit K_{IC} als der Rißzähigkeit, σ_B als der Bruchspannung, a_c als der kritischen Rißlänge und Y als einer geometrischen Korrekturfunktion. Nach [77] gibt es einen linearen Zusammenhang zwischen Raumtemperaturfestigkeit σ_B und Streckungsgrad \bar{a} . In [78] wird diese Linearität mit Gleichung 5.2a verknüpft

$$\sigma_B \sim \bar{a} \cdot \frac{K_{IC}}{\sqrt{d_{max}}} \quad (5.2b).$$

Bei Materialien, deren Poren- oder Inhomogenitätsabmessungen kleiner als die maximale Korngröße sind, wird die sonst übliche kritische Rißlänge a_c durch die maximale Korngröße d_{max} ersetzt. Eine mit dem Streckungsgrad zunehmende Festigkeit ist jedoch begrenzt, da die Festigkeit bei zu hohen Streckungsgraden wieder abfällt, da sehr dünne lange Körner dem fortschreitenden Riß keinen Widerstand mehr entgegensetzen und einfach durchtrennt werden. Der Mechanismus der Rißablenkung und Rißverzweigung kann also nicht mehr stattfinden. Gleichung 5.2b zeigt gleichzeitig die zweite Möglichkeit zur Gefügeoptimierung durch Reduktion der Korngröße d_{max} . Kleinere Korngrößen führen zu höheren Festigkeitswerten. Aus Gleichung 5.2b ist auch zu entnehmen, daß der Streckungsgrad wesentlich stärker in die Beziehung für die Festigkeit eingeht als die Korngröße. In Abbildung 5.1 nach [78] sind die gefundenen Zusammenhänge zwischen Streckungsgrad \bar{a} , der maximalen Kornlänge d_{max} und der Biegefestigkeit schematisch zusammengefaßt.

Die Gefügeparameter \bar{a} und d_{max} lassen sich durch die Wahl der Ausgangspulver, der Herstellbedingungen und der Art und Menge von Sinterhilfsmitteln positiv beeinflussen. Wird über die Haltezeit, die zur Erreichung der vollständigen α - β -Umwandlung notwendig ist, gesintert, kann eine Globularisierung der β -Körner beobachtet werden; eine Folge der Oberflächenminimierung durch Einformung und Kornwachstum [78]. Daraus kann unmittelbar abgeleitet werden, daß die

höchsten Werte der mechanischen Eigenschaften mit Proben erreicht werden, bei denen die α - β -Umwandlung noch nicht vollständig abgeschlossen ist, wobei jedoch die Enddichte schon nahezu erreicht ist. Dieses Stadium der Übersättigung mit Kristallisationskeimen, entstanden durch die Instabilität der hoch- α -haltigen Ausgangspulver, führt zu spontaner Kristallisation und damit zu einem feinkörnigen Gefüge mit β -Stäbchen mit hohen Streckungsgraden. Die mit der Sinterzeit zunehmende Dichte, die jedoch mit einer Gefügevergrößerung einhergeht, ergibt wieder etwas zurückgehende Festigkeitswerte [79].

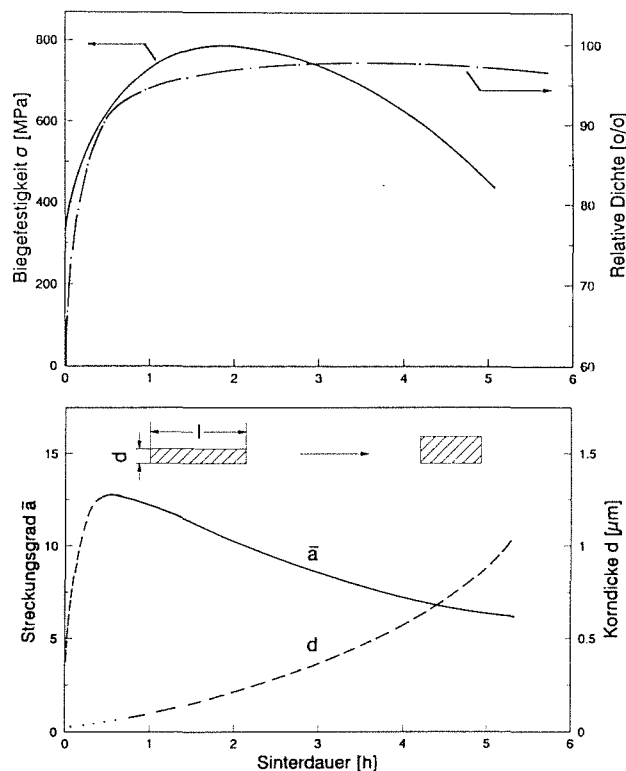


Abb. 5.1: Dichte, Gefügebeschaffenheit und Biegefestigkeit von gesintertem Si_3N_4 in Abhängigkeit von den Sinterbedingungen nach [78]

Einen weiteren wesentlichen Einfluß auf die Gefügeparameter \bar{a} und d_{max} haben Art und Menge der Sinteradditive. Dabei zeigt sich, daß der Streckungsgrad mit zunehmender Viskosität der flüssigen Phase zunimmt [80]. Bei höheren Viskositäten wird die Diffusion von gelöstem Material herabgesetzt, was zu einer örtlich höheren Übersättigung führt. Damit ergeben sich Stäbchen mit höherem Längen- zu Durchmesser-Verhältnis. Die abgeschwächte Globularisierung bei

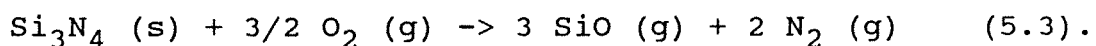
hohen Viskositäten der flüssigen Phase kann ebenso auf eine erschwerte Diffusion zurückgeführt werden.

Durch sehr feine Ausgangspulver können durch höhere Sinteraktivitäten und kürzere Diffusionswege auch höhere Übersättigungen erreicht werden. Dies führt zu einem insgesamt feinkörnigeren Gefüge und wegen der hohen Übersättigung zu β -Stäbchen mit einem hohen Streckungsgrad [71]. Insgesamt ist aber festzuhalten, daß zu Mechanismen der Beeinflussung des Gefüges durch die Pulvercharakteristik erst wenig bekannt ist. In [81] wurde bei einem HPSN mit 5 % MgO festgestellt, daß Verunreinigungen wie Ca, Na und K keine Auswirkungen auf die Raumtemperaturfestigkeit haben.

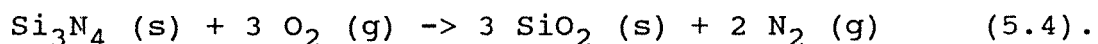
5.3. Hochtemperatureigenschaften

5.3.1. Oxidation von Siliziumnitrid

Die Oxidation von reinem Siliziumnitrid hängt zunächst wesentlich vom herrschenden Sauerstoffpartialdruck der umgebenden Atmosphäre ab. Wird mit niedrigen Drucken gearbeitet, kommt es zu einem Gewichtsverlust entsprechend der Reaktion



Dieser sogenannten aktiven Oxidation steht die passive Oxidation gegenüber, die bei höheren Konzentrationen an Sauerstoff abläuft. Hierbei bildet sich eine schützende zunächst amorphe Schicht aus SiO_2 nach der Beziehung



Die Bildung dieser SiO_2 -Schicht erschwert zunehmend die weitere Oxidation. Ist die gebildete Deckschicht dicht, d.h. trennt sie die beiden Reaktionspartner voneinander, ist eine weitere Reaktion nur dann möglich, wenn einer der beiden durch diese Schicht hindurchdiffundieren kann. Da

der Selbstdiffusionskoeffizient von Silizium durch SiO_2 um 3 - 6 Größenordnungen kleiner ist als der für Sauerstoff durch SiO_2 , ist der Sauerstofftransport bestimmend für den Oxidationsfortgang [82].

Diffusionsgesteuerte Oxidationsvorgänge, wie der oben beschriebene, sind durch parabolische Wachstumsgesetze gekennzeichnet. Auch in gesinterten Siliziumnitridwerkstoffen kann die Oxidation durch ein parabolisches Zeitgesetz der Form

$$(\Delta G/A)^2 = k_p \cdot t \quad (5.5)$$

beschrieben werden [83,84]. Der Ausdruck $(\Delta G/A)$ ist die Gewichtszunahme pro Flächeneinheit, t ist die Oxidationszeit und k_p die parabolische Oxidationskonstante. Durch Art und Menge der Additive und Verunreinigungen wird k_p stark beeinflusst. SiO_2 bildet sich als dünner Oberflächenfilm mit der Konsequenz eines Gradienten im chemischen Potential zwischen der mit Sinteradditiven angereicherten Korngrenzenphase und der SiO_2 -Schicht. Z.B. bei Si_3N_4 , das mit MgO gesintert wird, hat das System das Bestreben, durch eine Wanderung von Mg^{2+} -Kationen in das reine SiO_2 -Glas hinein den chemischen Gleichgewichtszustand durch Maximierung der Mischungsentropie herzustellen bis die Kationenkonzentration ausgeglichen ist. Eine zweite Triebkraft für die auswärts gerichtete Diffusion von Mg^{2+} -Kationen ist die Reduktion der freien Energie durch die Reaktion von Mg^{2+} mit SiO_2 und O^{2-} zu kristallinem MgSiO_3 in der Oxidschicht [85]. Beide Mechanismen verursachen somit eine Verarmung an Mg^{2+} -Kationen in der Korngrenzenphase und somit einen Konzentrationsgradienten dieser Spezies ins Materialinnere hinein. Durch die Verarmung an Mg^{2+} -Kationen wird in der Korngrenzenphase Sauerstoff freigesetzt, der dann mit Si_3N_4 zu $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ reagieren kann, wobei N^{3-} -Ionen freigesetzt werden, die ebenfalls nach außen wegdiffundieren, und so die Ladungsneutralität im Materialinnern gewährleistet wird. Der aus dem Grundmaterial freigesetzte Stickstoff kann entweder durch die Oxidschicht in die Umgebungsatmosphäre ge-

langen, oder, was häufig beobachtet wird, zur Bildung von Stickstoffblasen führen, wobei angenommen werden kann, daß in der amorphen Oxidschicht die N_2 -Permeation wesentlich kleiner als die O_2 -Permeation ist [86]. Da die Sauerstoffdiffusion aus der Umgebung durch Magnesiumsilikat deutlich zunimmt, ist die Magnesiumdiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Oxidation.

Zur Klärung der Oxidationsmechanismen bei mit anderen oxidischen Additiven gesintertem Si_3N_4 müssen die Diffusionsgeschwindigkeiten der jeweils beteiligten Ionen berücksichtigt werden. Beeinflusst werden diese Diffusionsgeschwindigkeiten unter anderem durch unterschiedliche Ionenradien, Wertigkeiten, Ausdehnung und Kristallinität der Korngrenzen sowie verschiedene Bildungsgeschwindigkeiten und Viskositäten der Silikate bei der jeweiligen Oxidationstemperatur. Die bei MgO-haltigen Materialien geschilderten Prozesse laufen im Prinzip auch bei diesen Werkstoffen ab. Der jeweils geschwindigkeitsbestimmende Mechanismus kann sich aber z.B. von der Kationendiffusion zur Sauerstoffdiffusion durch die Oxidschicht verlagern, falls die Kationendiffusion z.B. durch einen hohen Kristallisationsgrad erschwert ist. In Abbildung 5.2 nach [87] werden Si_3N_4 -Werkstoffe mit unterschiedlichen Additiven und Gehalten in ihrem Oxidationsverhalten miteinander verglichen. In Y_2O_3 -haltigen Materialien verbleibt wegen Auskristallisation nur wenig Glasphase in den Korngrenzen, die auch höher viskos ist. Dadurch kommt es zu einer sehr viel langsamer ablaufenden Oxidation mit entsprechend kleinerer Gewichtszunahme.

Y_2O_3 -haltige Materialien zeigen jedoch eine "katastrophale" Oxidation bei $1000^\circ C$, wenn sie mehr als 10 Gew.-% Y_2O_3 enthalten. Dies wird auf eine Volumenzunahme zurückgeführt, wobei gezeigt wird [88], daß jede Phase, die während der Oxidation eine größere Volumenzunahme (über ca. 1 Vol.-%) zeigt und auch in ausreichender Menge vorhanden ist, eine völlige Zerstörung der Probe zur Folge haben kann.

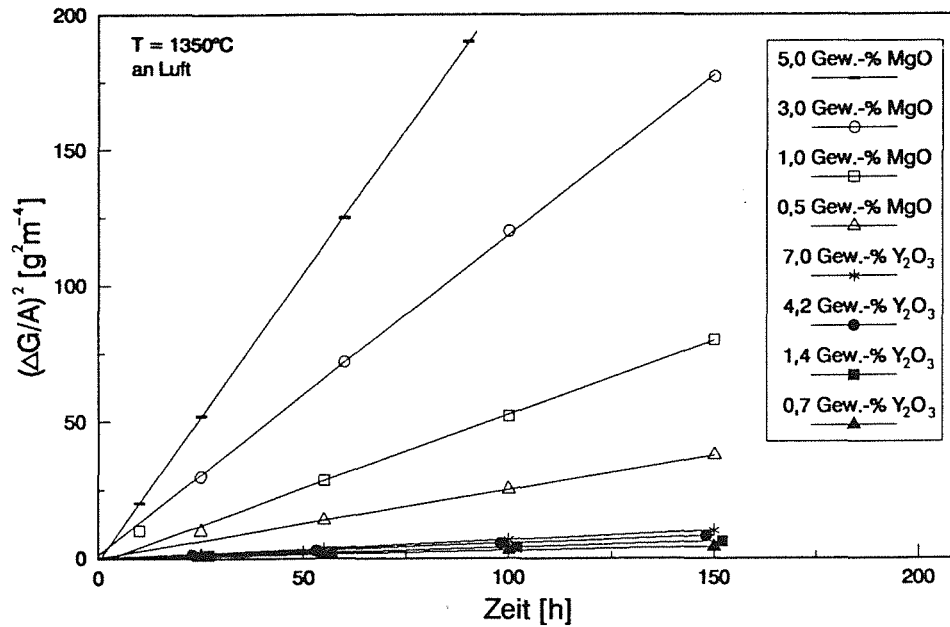


Abb. 5.2: Oxidationskinetik von HPSN mit unterschiedlichen Sinterhilfsmitteln und Mengen [87]

5.3.2. Kriechverhalten und Festigkeit bei hohen Temperaturen

Werden die Materialien bei Temperaturen oberhalb der Transformationstemperatur der amorphen Korngrenzphase mechanisch beansprucht, treten immer mehr die Eigenschaften dieser Phase für das Werkstoffverhalten in den Vordergrund [89,90]. Wegen des Erweichens der Glasphase bei höheren Temperaturen kommt es zu einem Abfall der Festigkeit sowie des Kriech- und Oxidationswiderstandes.

In [91] wird zwischen Diffusionskriechen ohne Porenbildung und dem Kavitationskriechen unterschieden. Als Mechanismen werden beim Kavitationskriechen Korngrenzengleiten und Kornseparation genannt. Das Kavitationskriechen ist dominierend bei größeren Volumenanteilen an Glasphase, bei höheren Spannungen, bei längeren Zeiten und bei niedrigerer Viskosität. Werden die vier genannten Einflußgrößen konstant gehalten, steigt das Kavitationskriechen mit zunehmender Korngröße.

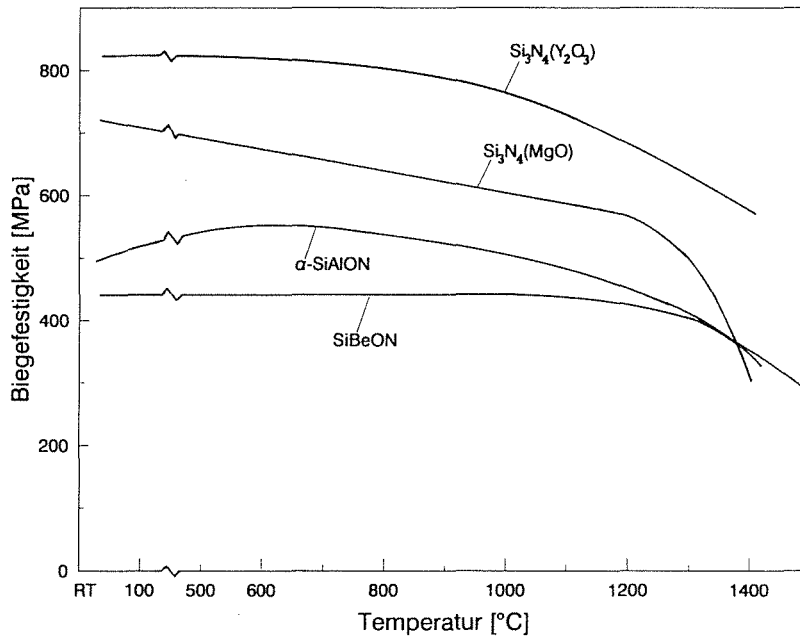


Abb. 5.3: Abhängigkeit der Biegefestigkeit von der Temperatur für verschiedene Si₃N₄-Materialien [73]

Eine Verbesserung der mechanischen Hochtemperatureigenschaften wird durch Verwendung von Sinterhilfsmitteln, die höher refraktäre Schmelzphasen bilden, erreicht. Beispielsweise kann durch Ersatz von MgO durch Y₂O₃ eine höher-schmelzende Y-Si-O-N-Phase erreicht werden, wobei erst bei höheren Temperaturen die Festigkeit abfällt. Weiterhin ist von Bedeutung, daß im Gegensatz zu MgO-haltigen Materialien in Y₂O₃-haltigen Werkstoffen eher die Tendenz besteht, kristalline Sekundärphasen auszubilden, was insgesamt zu einer Verringerung der Flüssigphasenmenge führt. Auf Abbildung 5.3 nach [73] sind die Hochtemperaturfestigkeiten für mit Y₂O₃-Zusatz und MgO-Zusatz hergestellte Si₃N₄-Materialien dargestellt. MgO-haltige Materialien zeigen deutlich niedrigere Festigkeiten. Ein noch niedrigeres Festigkeitsniveau erreichen α-SiAlONe und SiBeONE. Nach [87] führen der Ersatz von MgO durch Y₂O₃ auch zu deutlich verbesserten Kriecheigenschaften der Materialien (Abbildung 5.4).

Untersuchungen haben ergeben, daß in flüssigphasengesintertem Si₃N₄ immer eine zusammenhängende intergranulare Phase an allen Korngrenzen und Tripelpunkten vorhanden ist [78]. Bei Veränderung der Menge an flüssiger Phase ändern sich

hauptsächlich die Volumina der Tripelpunkte, weniger die Dicken der Korngrenzschichten [92]. Ferner hat sich gezeigt, daß in den Tripelpunkten häufig eine Auskristallisation der Glasphase erfolgt. Dies kann bereits beim Sintern eintreten oder aber gezielt durch eine Wärmebehandlung herbeigeführt oder verstärkt werden. Auch in den dünnen Korngrenzschichten scheint eine Vororientierung der Si-O-(N)-Strukturen vorzuliegen [78]. Der wünschenswerte Fall einer kompletten Auskristallisation konnte jedoch nach [78] noch nicht nachgewiesen werden.

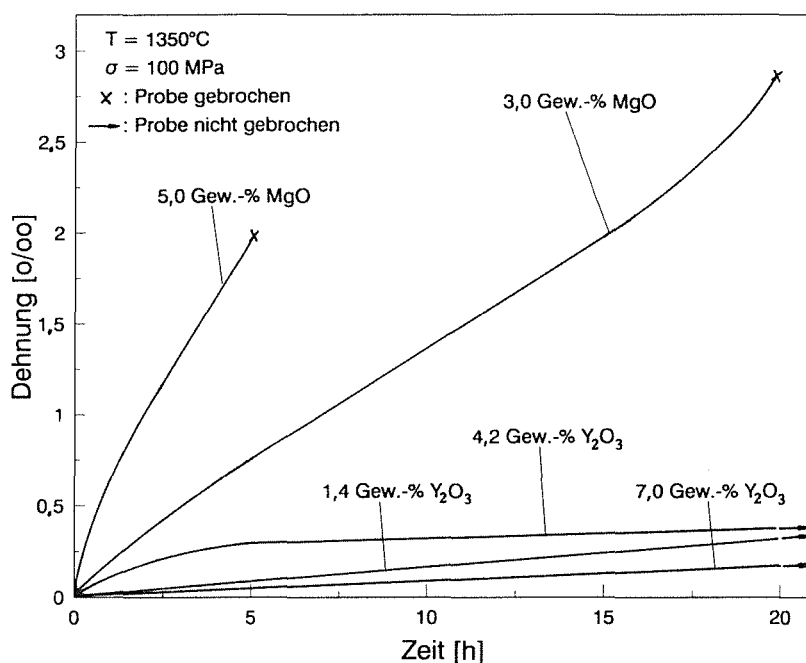


Abb. 5.4: Biegekriechverhalten von HPSN mit verschiedenen Sinterhilfsmitteln und Mengen [87]

Sinterhilfsmittel mit hohen Schmelztemperaturen, die auch höherviskose Flüssigphasen bilden, zeigen die Tendenz zur Auskristallisation. Die Reduktion der Glasphase insgesamt führt ebenfalls zu einem besseren Hochtemperaturverhalten, wobei dann jedoch zur Verdichtung der Materialien z.B. das Gasdrucksintern zur Anwendung kommen muß.

Analysen mit Hilfe der Augerelektronen-Spektroskopie haben ergeben, daß zumindest in den für die Untersuchungen geeigneten größeren Tripelpunkten die Sinteradditive sowie Verunreinigungen gelöst sind [93-95]. Da diese Elemente größtenteils die Erweichungstemperatur herabsetzen, was beim

Sintern wünschenswert, aber für die Hochtemperatureigenschaften schädlich ist, sollten deshalb hochreine Ausgangspulver zur Werkstoffherstellung verwendet werden.

Um Si_3N_4 auch mit hochschmelzenden Metalloxiden in technisch vertretbarer Zeit dicht zu sintern, können weitere Additive beigemischt werden. Dabei entstehen Phasensysteme mit niedrigeren eutektischen Temperaturen mit dem zusätzlichen Effekt einer niedrigerviskosen Glasphase, die die Verdichtung fördert. In [96] werden neben dem Sinterzusatz Y_2O_3 auch zusätzlich MgO , Al_2O_3 , La_2O_3 oder Nd_2O_3 dem Si_3N_4 -Pulver beigemischt. Dabei zeigt sich, daß die Zugabe von Al_2O_3 oder MgO die Festigkeit über 1350°C deutlich gegenüber dem nur mit Y_2O_3 gesinterten Material reduziert. Die Sinterzusätze La_2O_3 oder Nd_2O_3 lassen bis 1500°C jedoch keine Verschlechterung gegenüber dem Material, das nur mit Y_2O_3 gesintert wurde, erkennen. Kobayashi et al. [97] wählen neben Y_2O_3 als weitere Sinterzusätze ZrO_2 und MgAl_2O_4 . Dabei zeigen die mit ZrO_2 und Y_2O_3 gesinterten Proben Raumtemperaturfestigkeiten von ca. 800 MPa, aber noch 70 % dieser Festigkeit bei 1200°C . Andererseits haben Proben mit zusätzlich MgAl_2O_4 -Zusatz zwar hohe Raumtemperaturbiegefestigkeiten um 1100 MPa, jedoch einen starken Abfall der Hochtemperaturbiegefestigkeiten bei 1200°C auf ca. 300 MPa. Die Verbesserung der Hochtemperaturfestigkeit durch ZrO_2 -Zusätze wird mit dem hohen Kristallisationsgrad der Korngrenzenphase begründet. Durch MgAl_2O_4 entsteht eine amorphe Korngrenzenphase, die alle Additivelemente enthält. Pasto et al. [98] haben eine Verschlechterung der Kriecheigenschaften mit höheren Additivmengen an $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ gemessen. Bessere Kriecheigenschaften ergeben sich für Al_2O_3 -freie Materialien.

Chen et al. führen in [99] aus, daß bei HPSN mit zunehmender Korngröße die Zahl an Mehrkorn-Korngrenzen zurückgeht und daß es deshalb zu einer verminderten Porenbildung und zu einem ebenfalls verminderten Porenwachstum kommt, was zu einem verbesserten Kriechverhalten und speziell zu höheren Standzeiten führt. Jedoch wird auch betont, daß eine Korn-

größenveränderung einen kleineren Effekt auf das Kriechverhalten hat als die Auskristallisation der amorphen Korngrenzenphase.

5.3.3. Zeitstandverhalten

Das Zeitstandverhalten von keramischen Konstruktionswerkstoffen bei hohen Temperaturen hängt von den beiden Mechanismen unterkritisches Rißwachstum und Kriechbruch ab, die in Konkurrenz zueinander auftreten. Die jeweiligen Versuchsbedingungen geben den Ausschlag, ob bereits bei Versuchsbeginn existierende Risse, z.B. infolge Bearbeitung, unterkritisch wachsen oder ob es zu einer Rißabstumpfung kommt, wobei es dann bei fortschreitender Kriechschädigung durch die Bildung von Poren und Mikrorissen durch deren Vereinigung zum Bruch der Kriechprobe kommt. Bei beiden Mechanismen führen schließlich Risse zum Probenversagen. Der Unterschied liegt darin, daß unterkritisches Rißwachstum von bereits zu Versuchsbeginn existierenden Rissen ausgeht und sich das Kriechen auf den rißspitzennahen Bereich beschränkt, während es beim Kriechbruch im gesamten belasteten Probenvolumen durch Kriechschädigungsprozesse zum Kriechrißwachstum und in der Folge zum Versagen der Proben kommt [100].

In [39] wird der Versuch unternommen, eine Trennung der Versagensmechanismen unterkritisches Rißwachstum und Kriechbruch anhand teilweiser Vorschädigung der HPSN-Vierpunktbiegeproben und der sich ergebenden Lebensdauer vorzunehmen. Die Ergebnisse zeigen, daß die vorgeschädigten Proben ein anderes Zeitstandverhalten haben als die ungeschädigten Proben. Bei hohen Spannungen und kurzen Standzeiten passen sich die nicht vorgeschädigten Proben den vorgeschädigten im Zeitstandverlauf an. Daraus wird geschlossen, daß der Bruch der ungeschädigten Proben bei hohen Spannungen infolge unterkritischen Rißwachstums von im Ausgangszustand vorliegenden Defekten ausgeht.

Wird die Spannung unter eine gewisse Schwellspannung reduziert, kommt es zum Versagen durch Kriechbruch. Die Schwellspannung repräsentiert demnach die bei einer gewissen Temperatur maximal aufbringbare Last, bei der ein "Ausheilen" von kritischen Gefügefehlern möglich ist, z.B. durch Rißspitzenabstumpfung infolge Kriechen. D.h. bei dieser Schwellspannung kommt es sowohl zum Versagen durch unterkritisches Rißwachstum als auch zum Versagen durch Kriechbruch.

Beim unterkritischen Rißwachstum bilden sich Hohlräume vor der Rißspitze aus, die unter Spannungseinwirkung allmählich zu Defekten kritischer Größe zusammenwachsen. Es wird angenommen, daß bei glasphasenhaltigen Keramiken mit zunehmendem Volumenanteil und mit abnehmender Viskosität der flüssigen Phase sich die Kavitation verstärkt und damit der Widerstand gegen unterkritische Rißausbreitung vermindert wird [92]. D.H. die Neigung der viskosen Phase Poren zu bilden, ist verantwortlich für das langsame Rißwachstum [101].

Auch beim Kriechbruch glasphasenhaltiger Keramik spielt die Eigenschaft der amorphen Phase eine wichtige Rolle. Durch nicht vollständige Akkomodationsvorgänge infolge von Korngrenzengleitprozessen kann es zur Porenbildung verbunden mit Kornseparierung in Korngrenzen kommen [91]. Dabei führen höhere Viskositäten zu erschwertem Korngrenzengleiten. Daneben wird in Tripelpunkten eine ausgeprägte Kavitation beobachtet, wobei das Hohlraumvolumen mit zunehmender Menge an intergranularer Phase und ansteigender Kriechspannung zunimmt und zu früherem Versagen des Materials führt [102].

Im Kriechbruchbereich wird oft von einer Beziehung zwischen minimaler Kriechgeschwindigkeit und Standzeit der Form

$$t_f \cdot \dot{\epsilon}_{min} = \text{const.} \quad (5.6)$$

nach Monkman-Grant [103] ausgegangen. Neuere Untersuchungen z.B. in [104] zeigen jedoch, daß diese Beziehung für bestimmte keramische Materialien zu modifizieren ist.

6. Charakterisierung der untersuchten Materialien im Ausgangszustand

Für die Zugkriechuntersuchungen wurden zwei kommerziell erhältliche, gesinterte Si_3N_4 -Qualitäten herangezogen. Die beiden untersuchten Materialien unterscheiden sich von der Zusammensetzung her wesentlich durch die Verwendung unterschiedlicher Sinterhilfsmittel. Einmal wurde als Sinterhilfsmittel eine Mischung aus Y_2O_3 und MgO verwendet; dem anderen SSN-Werkstoff wurde Yb_2O_3 zugesetzt. Im folgenden werden die Materialien entsprechend ihrer Additive mit $\text{SSN}(\text{Y}_2\text{O}_3, \text{MgO})$ bzw. $\text{SSN}(\text{Yb}_2\text{O}_3)$ bezeichnet. Von Nachteil ist, daß in keinem Fall die Ausgangszusammensetzung oder das Herstellverfahren im Detail bekannt sind. Es wird vermutet, daß beim Herstellprozeß das drucklose Sintern bzw. das Gasdrucksintern zur Anwendung kommt.

Element	SSN($\text{Y}_2\text{O}_3, \text{MgO}$)	SSN(Yb_2O_3)
Si	<u>52,5</u>	<u>53,4</u>
N	<u>33,0</u>	<u>33,9</u>
Al	0,021	<u>0,260</u>
Mg	<u>2,000</u>	0,003
Y	<u>4,000</u>	0,012
Fe	0,030	0,019
Ca	0,018	<u>0,140</u>
Zr	<u>0,360</u>	<0,001
Yb	0,006	<u>8,000</u>
Na	<0,001	<0,001
K	<0,002	<0,002
B	0,026	0,004
Cr	0,004	<0,005
Mn	<0,001	0,003
Mf	0,086	<0,030
Ti	0,007	0,006
Mo	<0,006	0,020
Ta	0,010	0,030
Sr	0,017	0,002
W	0,002	n.b.
Co	0,001	n.b.
O	<u>5,0</u>	<u>2,8</u>
C	0,28(0,18)	0,38(0,25)

Tabelle 6.1: Chemische Analyse der untersuchten Materialien, Angaben in Gew.-%
n.b. = nicht bestimmt
unterstrichen = Hauptbestandteile

6.1. Chemische Zusammensetzung

Die chemischen Analysen wurden von der Firma Hoechst/Frankfurt durchgeführt. Die bestimmten Gewichtsanteile der einzelnen Elemente zeigt Tabelle 6.1, wobei die in Klammern angegebenen Werte des Kohlenstoffs um den aus der WC-Mühle stammenden Abrieb korrigiert wurden. Die unterstrichenen Werte repräsentieren die Hauptbestandteile des Materials. Ausschließlich diese Werte wurden für die Berechnung der Ausgangszusammensetzung herangezogen.

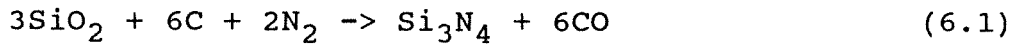
	SSN(Y ₂ O ₃ ,MgO)	SSN(Yb ₂ O ₃)
Si ₃ N ₄ (über N-Anteil)	82,62	84,88
Yb ₂ O ₃ (über Yb-Anteil)	—	9,11
Al ₂ O ₃ (über Al-Anteil)	—	0,49
CaO (über Ca-Anteil)	—	0,20
Y ₂ O ₃ (über Y-Anteil)	5,08	—
MgO (über Mg-Anteil)	3,32	—
ZrO ₂ (über Zr-Anteil)	0,49	—
SiO ₂ (über Rest O ₂ -Anteil)	4,64	2,63

Tabelle 6.2: Berechnete Zusammensetzung der Ausgangspulver, Angaben in Gew.-%

Wird davon ausgegangen, daß die neben Si₃N₄ vorhandenen Verbindungen hauptsächlich in oxidischer Form vorliegen, ist es anhand der chemischen Analyse möglich, Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des Ausgangspulvers zu ziehen. Das Ergebnis ist in Tabelle 6.2 dargestellt, wobei angenommen wurde, daß die Elemente nur in einer Verbindungsform vorliegen. Danach wurde im Fall von SSN(Y₂O₃,MgO) dem Ausgangspulver ca. 5,1 Gew.-% Y₂O₃ und 3,3 Gew.-% MgO neben 0,5 Gew.-% ZrO₂ zugesetzt. Bei SSN(Yb₂O₃) ist dem Ausgangspulver ca. 9,1 Gew.-% Yb₂O₃ neben 0,5 Gew.-% Al₂O₃ als Sinterhilfsmittel beigegeben. Etwas überraschend ist der für einen solchen Werkstoff relativ hohe Verunreinigungsgrad durch Ca, da sich dieses in der amorphen Korngrenzenphase als Ca²⁺ anreichern wird und damit deren Viskosität stark erniedrigt mit den bekannt negativen Auswirkungen auf das Hochtemperaturverhalten [81]. In der Regel liegen die Ca-

Gehalte bei Hochtemperatur-Keramiken in Bereichen deutlich unter 0,1 Gew.-% [105].

Der bei der Berechnung der Ausgangspulverzusammensetzung nicht berücksichtigte Kohlenstoffanteil in beiden Werkstoffen könnte sowohl durch die Pulversynthese nach der Reaktionsgleichung [106]



als auch durch Mahlprozesse bei der Herstellung sowie bei der Aufbereitung zur chemischen Analyse eingebracht worden sein, da für Mahlprozesse meistens hartmetallbestückte Mühlen verwendet werden.

6.2. Physikalische Eigenschaften

In der Tabelle 6.3 sind einige Eigenschaften der untersuchten Materialien bei Raumtemperatur aufgelistet. Die Dichtewerte wurden mit Hilfe der archimedischen Auftriebsmethode bestimmt. Erklärbar ist die höhere Dichte von SSN(Yb_2O_3) durch die höhere Stoffdichte von Yb_2O_3 ($9,17 \text{ g/cm}^3$) gegenü-

Eigenschaft	SSN($\text{Y}_2\text{O}_3, \text{MgO}$)	SSN(Yb_2O_3)
Dichte [g/cm^3]	3,254	3,398
Vierpunkt-Biegefestigkeit [MPa]	948±100	605
Rißzähigkeit [MPa/m] (micro-indentation)	6,3	6,5
Härte	1560 HV 10	1500 HV 10
E-Modul [GPa]	304	315

Tabelle 6.3: Eigenschaften der Werkstoffe im Ausgangszustand

ber Y_2O_3 ($5,01 \text{ g/cm}^3$) und MgO ($3,58 \text{ g/cm}^3$). Bei beiden Werkstoffen wurde die Probenmasse vor und nach dem Tränken in Paraffin bestimmt. Da für alle Messungen keine Gewichtszunahme durch in Poren eindringendes Paraffin festgestellt

werden konnte, ist davon auszugehen, daß bei den untersuchten Werkstoffen keine offene Porosität vorhanden ist.

Die Vierpunktbiegefestigkeiten in Tabelle 6.3 zeigen sehr große Unterschiede der beiden SSN-Qualitäten. Während der Wert für SSN(Yb_2O_3) mit 605 MPa im Rahmen des üblichen bei SSN-Werkstoffen liegt, gehört die Biegefestigkeit für SSN(Y_2O_3 ,MgO) von ca. 1000 MPa zu den relativ hohen Werten, die an gesinterten Siliziumnitridwerkstoffen bisher gemessen wurden. Ermittelt wurden die Biegefestigkeiten mit Proben in den Abmessungen $3,5 \times 4,5 \times 45 \text{ mm}^3$. Eine Aussage zum Weibullmodul kann wegen der nicht ausreichenden Menge an Biegeproben für beide Werkstoffe nicht gemacht werden.

Die Rißzähigkeit (K_{IC} -Wert) wurde in beiden Fällen nach dem Micro-Indentation-Verfahren bestimmt [107]. In [108] werden K_{IC} -Werte von 4 bis über 8 MPa/m für SSN-Werkstoffe angegeben. Die gemessenen Rißzähigkeitswerte für die untersuchten Werkstoffe von 6,3 bzw. 6,5 MPa/m entsprechen demnach den Durchschnittswerten, die für SSN-Qualitäten angegeben werden.

6.3. Mikrostruktur

Die Abbildung 6.1 zeigt lichtmikroskopische Gefügaufnahmen von ungeätzten Schliffen. Das Gefüge von SSN(Y_2O_3 ,MgO) (Abbildung 6.1a) zeigt eine geringe Restporosität, die im Lichtmikroskop dunkel erscheint. Das Gefüge des SSN(Yb_2O_3) (Abbildung 6.1b) zeigt neben geringer Restporosität auch helle Einschlüsse. Bei den vorliegenden Werkstoffen lieferte ein Ätzen in einer Mischung aus je 50 % NaOH und KOH bei 480°C für 10 - 20 Sekunden die besten Ergebnisse zur Sichtbarmachung der Körner. Abbildung 6.2 zeigt rasterelektronenmikroskopische Gefügaufnahmen von geätzten Proben-schliffen für die beiden SSN-Werkstoffe. Auffällig ist bei SSN(Y_2O_3 ,MgO) das insgesamt feinkörnigere Gefüge, verbunden mit einem gleichzeitig sehr großen Streckungsgrad der β - Si_3N_4 -Stengelkristalle im Bereich von 10 bis 15. Der Pro-

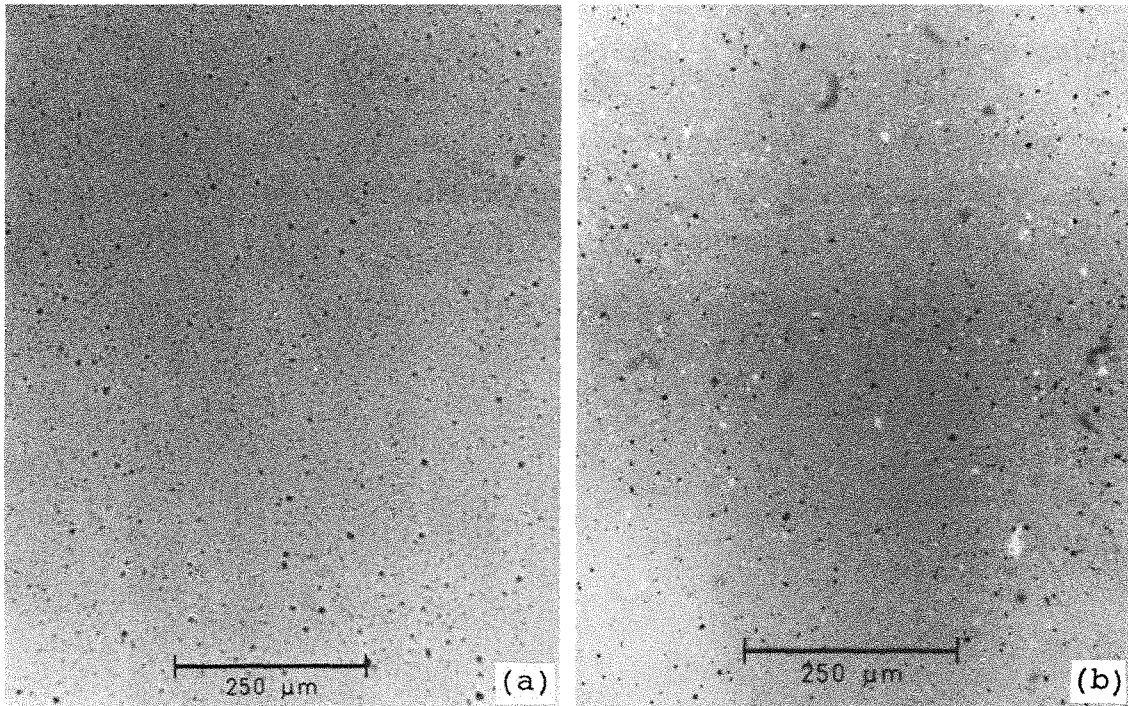


Abb. 6.1: Ungeätzte Probenschliffe von SSN(Y_2O_3, MgO) (a) und SSN(Yb_2O_3) (b), lichtmikroskopische Aufnahmen

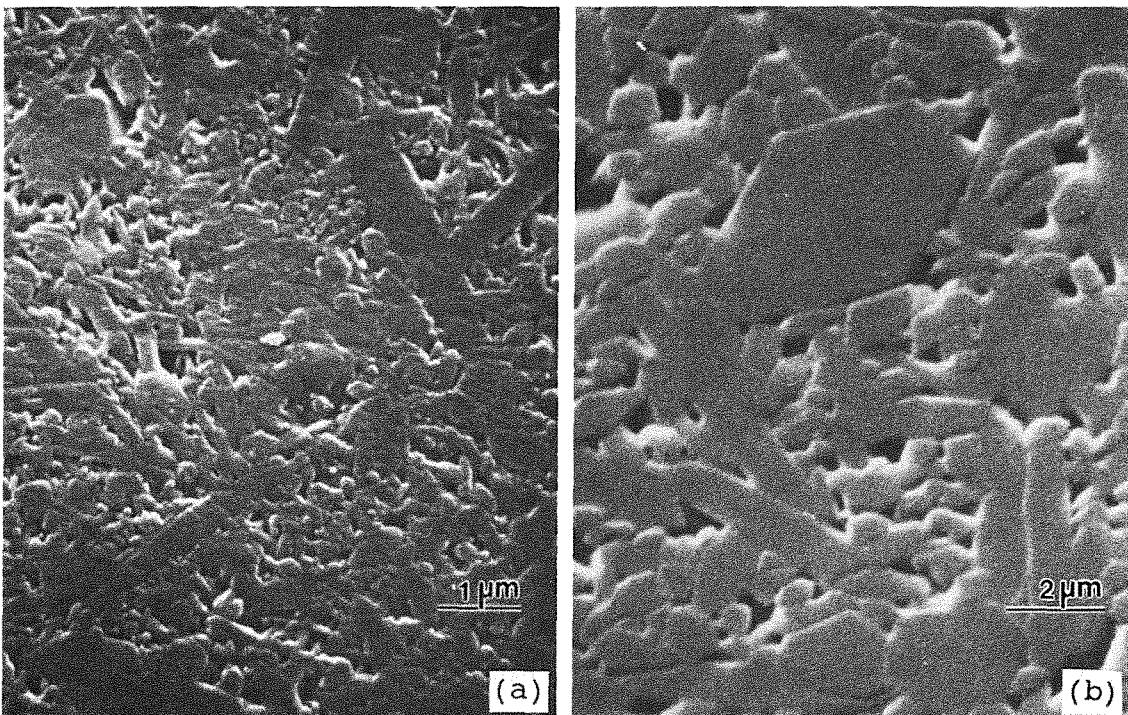


Abb. 6.2: Rasterelektronenmikroskopische Gefügeaufnahmen von SSN(Y_2O_3, MgO) (a) und SSN(Yb_2O_3) (b), geätzt

benschliff des Yb_2O_3 -haltigen Materials zeigt ebenfalls ein stengeliges β - Si_3N_4 -Gefüge. Der Durchmesser der β - Si_3N_4 -Körner liegt bei SSN(Y_2O_3, MgO) im Bereich von 0,1 bis ma-

ximal $1 \mu\text{m}$, während bei $\text{SSN}(\text{Yb}_2\text{O}_3)$ auch Werte über $2 \mu\text{m}$ gefunden werden.

Bei $\text{SSN}(\text{Yb}_2\text{O}_3)$ sind die "Riesenstengelkörner" mit einer Länge bis zu $250 \mu\text{m}$, die bei sonst gängigen SSN-Werkstoffen nicht auftreten, besonders auffällig.

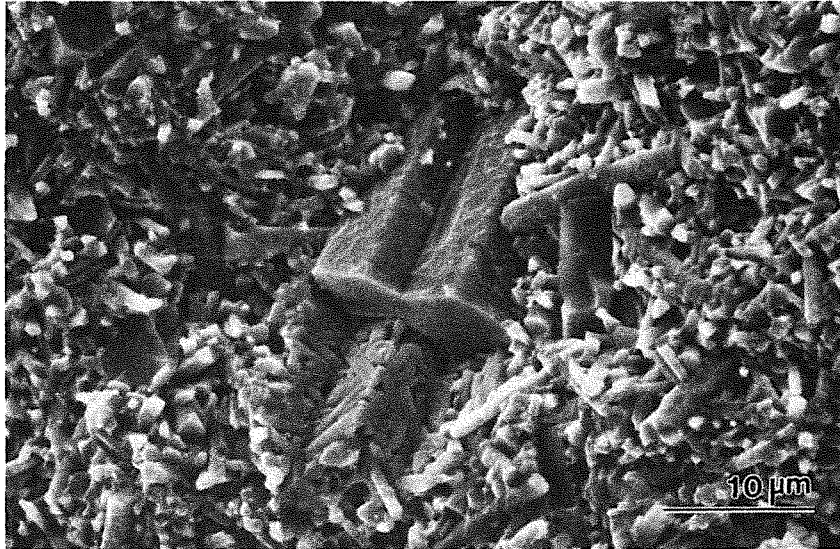


Abb. 6.3: Durchtrenntes größeres Korn bei $\text{SSN}(\text{Yb}_2\text{O}_3)$, Raumtemperaturbruchfläche

Die auf Abbildung 6.3 zu sehenden "Druckstellen" auf den "Riesenkornoberflächen" lassen den Schluß zu, daß die "Riesenstengelkörner" während des Sinterns gewachsen sind. EDX- sowie WDX-Analysen haben bestätigt, daß es sich bei den "Riesenstengelkörnern" um Si_3N_4 handelt. Abbildung 6.4 zeigt eine TEM-Aufnahme eines Teils des Kornquerschnitts eines größeren Korns. Auffällig sind vor allem eine Vielzahl von Gitterstörungen (Versetzungen) sowie Einschlüsse, die jedoch nicht näher bestimmt werden konnten. Vermutlich geht die nur mäßige Raumtemperaturbiegefestigkeit dieses Materials (siehe Tabelle 6.3) entsprechend Gleichung 5.2b auf diese "Riesenstengelkörner" zurück. Die Mechanismen zur Bildung derartiger "Riesenstengelkörner" sind bisher nicht eindeutig geklärt. Die folgenden Punkte könnten als mögliche Ursachen für das Riesenstengelkornwachstum in Betracht kommen:

- Dotierung des $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Ausgangspulvers mit $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Kristalliten

- Riesenwachstum durch das als Sinterhilfsmittel verwendete Yb_2O_3
- bimodales $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Ausgangspulver (fein und grob).

Aus vier Schliffbildern ergab sich ein Flächenanteil der "Riesenstengelkörner" von ca. 3,5 % am Gesamtgefüge.

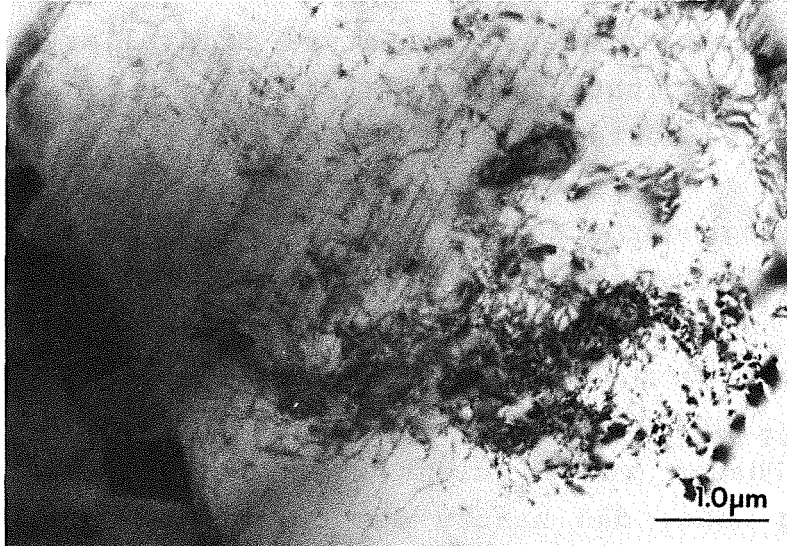


Abb. 6.4: TEM-Aufnahme eines Teils des Kornquerschnittes eines "Riesenkorns" mit Gitterstörungen und Einschlüssen, SSN(Yb_2O_3)

Einschlüsse konnten nur im mit Yb_2O_3 gesinterten Si_3N_4 -Material beobachtet werden. Nach Analysen mittels EDX und WDX bestehen die im Lichtmikroskop sehr hell reflektierenden Einschlüsse aus Wolfram bzw. Wolframverbindungen (WC , WSi_2 , ...), die hellgrau reflektierenden aus Siliziumkarbid.

6.4. Analyse der Korngrenzen

Von entscheidender Bedeutung für die Hochtemperatureigenschaften von gesintertem Siliziumnitrid ist der chemisch-strukturelle Aufbau der Korngrenzen. Außer den in Kapitel 5.1. angegebenen möglichen Substitutionselementen zur Mischkristallbildung bei $\alpha\text{-}$ und $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ sind alle anderen Elemente ausschließlich in der intergranularen Phase zu finden. Die Korngrenzenphase kann entweder vollkommen amorph oder teilweise kristallisiert vorliegen.

Ausgehend von der chemischen Analyse der Werkstoffe zur Bestimmung der Hauptbestandteile können mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie die kristallinen Phasen eines Werkstoffes bestimmt werden. Nachteile dieser Meßmethode sind die bei ca. 5 % liegende Nachweisgrenze, die niedrige laterale Auflösung im Bereich mehrerer Millimeter sowie die hohe Eindringtiefe des Röntgenstrahls von ca. 0,2 mm. Auch Texturen, Linienkoinzidenzen, isotype Kristallarten mit fast gleicher Intensität und Mischkristalle stellen Erschwernisse für die Meßwertauswertung dar.

Für den Ausgangszustand von SSN(Y_2O_3, MgO) zeigt die Auswertung des Röntgendiffraktogramms, daß neben der erwarteten β - Si_3N_4 -Phase auch α - Si_3N_4 auftritt. Neben diesen beiden Hauptphasen wurden noch die Y-haltigen Phasen $Y_{20}Si_{12}N_4O_{18}$, $Y_8Si_4N_4O_{14}$ und $Y_2Si_3N_4O_3$ im Ausgangszustand gefunden. Mg-haltige Phasen wurden nicht festgestellt. Dies legt die Vermutung nahe, daß nahezu der gesamte Mg-Anteil in einer amorphen Korngrenzenphase zu finden ist. Bei in der Literatur beschriebenen mit MgO gesinterten Materialien sind die Korngrenzen meist amorph [91,95,109]. In SiO_2 -Glas wirkt Mg^{2+} als Netzwerkandler, wobei die Viskosität einer solchen Glasschmelze deutlich gegenüber reinem SiO_2 -Glas erniedrigt wird. Nach [110] wurde bei einem Material ähnlicher Zusammensetzung festgestellt, daß die Korngrenzen neben Y-freier amorpher Phase als weiteren kristallinen Bestandteil die J-Phase $Y_4(Si_2O_7)N_2$ - $Y_{3,46}Mg_{0,54}(Si_2O_7)N_{1,46}O_{0,54}$ enthalten, d.h. daß in dieser Phase Mg als Substitut für Y auftritt. Als Sinterhilfen wurden diesem Material 6 Gew.-% Y_2O_3 , 4 Gew.-% MgO und 0,5 Gew.-% ZrO_2 zugegeben. Die Kristallisation bei diesem Material ist erst nach einer nochmaligen Glühung von 3 Stunden bei 1200°C maximal, sie beginnt aber bereits beim Abkühlvorgang nach dem Sintern.

Der Hauptbestandteil von SSN(Yb_2O_3) ist β - Si_3N_4 ; α - Si_3N_4 konnte mittels Röntgendiffraktometrie nicht nachgewiesen werden. Dies bedeutet eine weitgehende Umwandlung von α - in β - Si_3N_4 während des Sinterns. Wegen der geringen Gewichts-

anteile und wegen auftretender Linienkoinzidenzen gestaltet sich die Bestimmung der weiteren Phasen, die an anderen nicht dem β - Si_3N_4 zuzuordnenden Röntgenreflexen zu erkennen sind, äußerst schwierig. Die Bestimmung der Phasen wurde unter Berücksichtigung nachstehender Aspekte vorgenommen:

- Die Phasen werden gemäß den in der Literatur angegebenen Zusammensetzungen [111-113] aus den Hauptelementen der chemischen Analyse gebildet.
- Das Phasendiagramm von $\text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ist dem von $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ sehr ähnlich und läßt demnach Phasen wie bei SSN mit Y_2O_3 als Sinterhilfsmittel erwarten [114].

Unter Berücksichtigung dieser Punkte sind nach Auswertung der Röntgendiffraktogramme die kristallinen Phasen $\text{Yb}_2\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$ ($\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4$), $\text{Yb}_2\text{Si}_3\text{N}_2\text{O}_5$, $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$, Yb_2SiO_4 sowie SiO_2 (α -Cristobalit) möglich. Die drei erstgenannten Phasen entsprechen den von Wills et al. [113] beim Erhitzen eines Pulvers aus Si_3N_4 und Yb_2O_3 unter N_2 -Atmosphäre nachgewiesenen.

Infolge weiterer nicht zuzuordnender Röntgenreflexe muß auf das Vorhandensein zusätzlicher kristalliner Phasen geschlossen werden. Eine Identifizierung dieser Phasen ist jedoch mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie nicht mehr möglich. Es könnte sich hierbei um WC, weitere Yb-Verbindungen sowie Silikate handeln.

7. Zugkriechergebnisse

7.1. Zugkriechuntersuchungen an SSN(Y_2O_3 ,MgO)

7.1.1. Kriechuntersuchungen an Zugproben ohne thermische Vorbehandlung

In Abbildung 7.1 sind einige Zugkriechkurven von SSN(Y_2O_3 , MgO) bei Temperaturen von 1200°C bis 1350°C und Spannungen zwischen 25 und 100 MPa dargestellt. Auffällig ist, daß die Kriechkurven meist keinen Bereich mit konstanter Kriechgeschwindigkeit aufweisen; an den sehr ausgedehnten Primärbereich schließt sich ein kurzer Tertiärbereich an. Innerhalb der dieser Arbeit zugrundeliegenden Versuchszei-

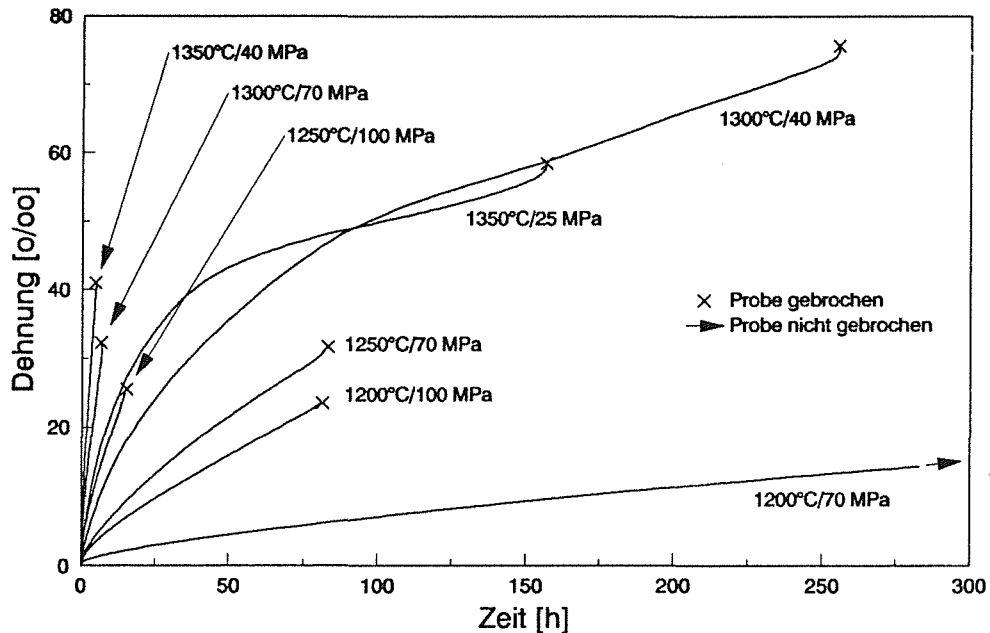


Abb. 7.1: Zugkriechkurven von SSN(Y_2O_3 ,MgO)

ten führen Proben auf niedrigem Spannungsniveau zu ausgedehntem Primärkriechen. Abbildung 7.2 zeigt die Kriechkurve des längsten an diesem Material durchgeführten Kriechversuches. Dieser Versuch wurde nach 711 Stunden abgebrochen. Die Probe wurde vor Versuchsbeginn zusätzlich 100 Stunden bei 1300°C an Luft vorgeglüht. Da auf die Problematik thermisch vorbehandelter Proben in Kapitel 7.1.2. näher eingegangen wird, soll an dieser Stelle mit diesem Versuch nur auf die Tatsache hingewiesen werden, daß bei diesem Materi-

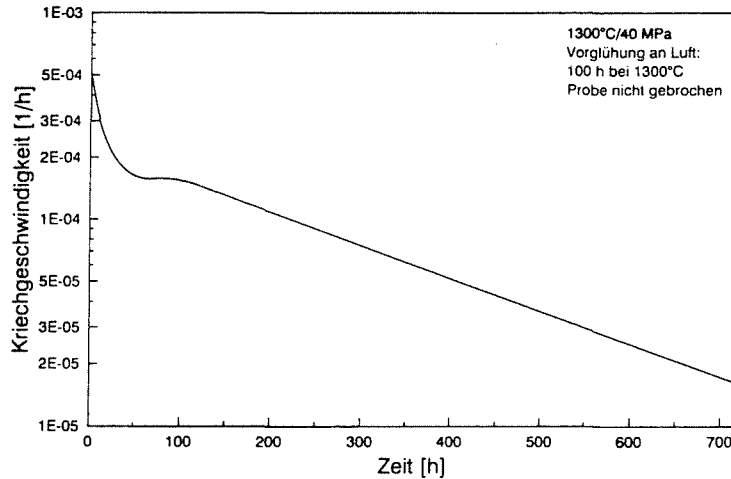


Abb. 7.2: Zugkriechkurve des längsten an $\text{SSN}(\text{Y}_2\text{O}_3, \text{MgO})$ durchgeführten Versuchs

al auch nach sehr langen Versuchszeiten und damit gekoppelt auch Glühzeiten kein stationärer Kriechzustand zu erreichen ist.

7.1.1.1. Spannungsabhängigkeit des Kriechens von $\text{SSN}(\text{Y}_2\text{O}_3, \text{MgO})$

Untersucht man die Kriechverformung auf deren Spannungsabhängigkeit, kann, wenn die Spannungsabhängigkeit im stationären Bereich der Kriechkurve ermittelt wird, auf vorherrschende Kriechmechanismen rückgeschlossen werden [115,116]. Häufig wird dabei formal eine Spannungsabhängigkeit in der Gestalt des Norton'schen Ansatzes (Gleichung 3.9) gewählt. Treten keine über ein Zeitintervall konstanten Kriechgeschwindigkeiten auf, kann bei Versuchen, die bis zum Probenbruch durchgeführt werden, zumindest die Angabe einer minimalen Kriechgeschwindigkeit erfolgen. In Abbildung 7.3 sind alle 6 durchgeführten Kriechversuche bei 1300°C an $\text{SSN}(\text{Y}_2\text{O}_3, \text{MgO})$ dargestellt, die mit einem Probenbruch endeten. Werden die minimalen Kriechgeschwindigkeiten als Funktion der jeweiligen Spannung in einem doppellogarithmischen Diagramm nach Abbildung 7.4 aufgetragen, gibt die Steigung der Ausgleichsgeraden direkt den Spannungsexponenten n an. Für die Versuche bei 1300°C und Spannungen zwischen 40 und 100 MPa wird auf diese Weise ein sehr hoher n -Wert von ca.

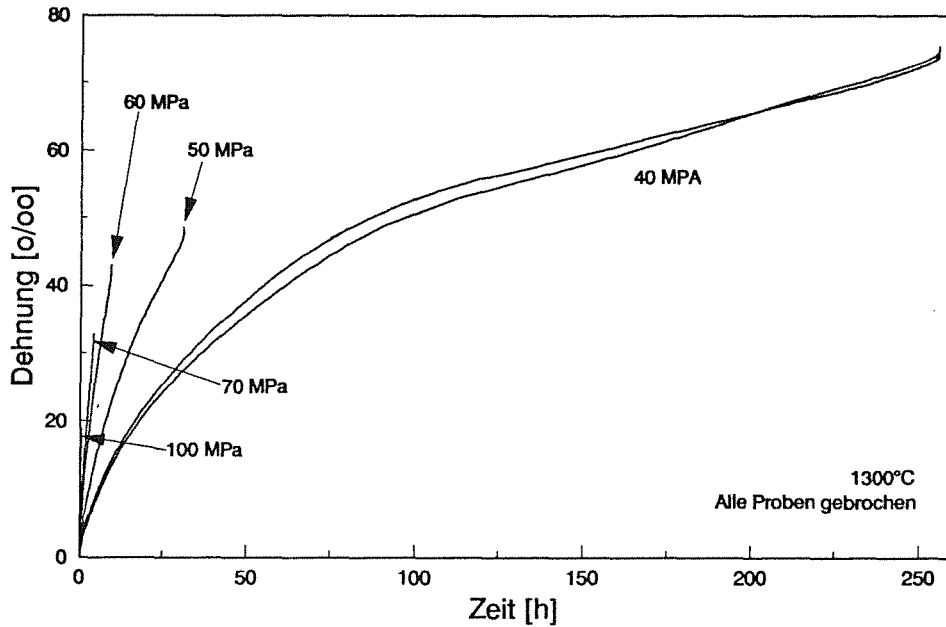


Abb. 7.3: Alle bei 1300°C durchgeführten Zugkriechversuche an SSN(Y_2O_3, MgO), die mit Probenbruch endeten

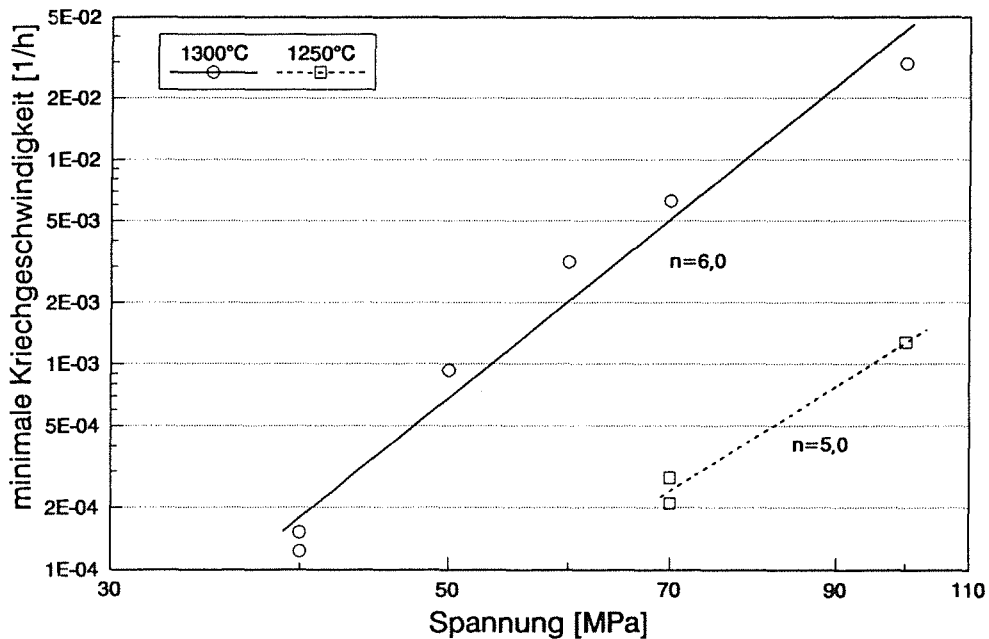


Abb. 7.4: Minimale Kriechgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Zugspannungen für SSN(Y_2O_3, MgO)

6,0 ermittelt. In Abbildung 7.4 sind auch Wertepaare für 3 Kriechversuche bei 1250°C eingetragen. Die zugehörigen Kriechkurven zeigt Abbildung 7.5. Die Steigung der Ausgleichsgeraden führt hier auf einen n-Wert von ca. 5,0.

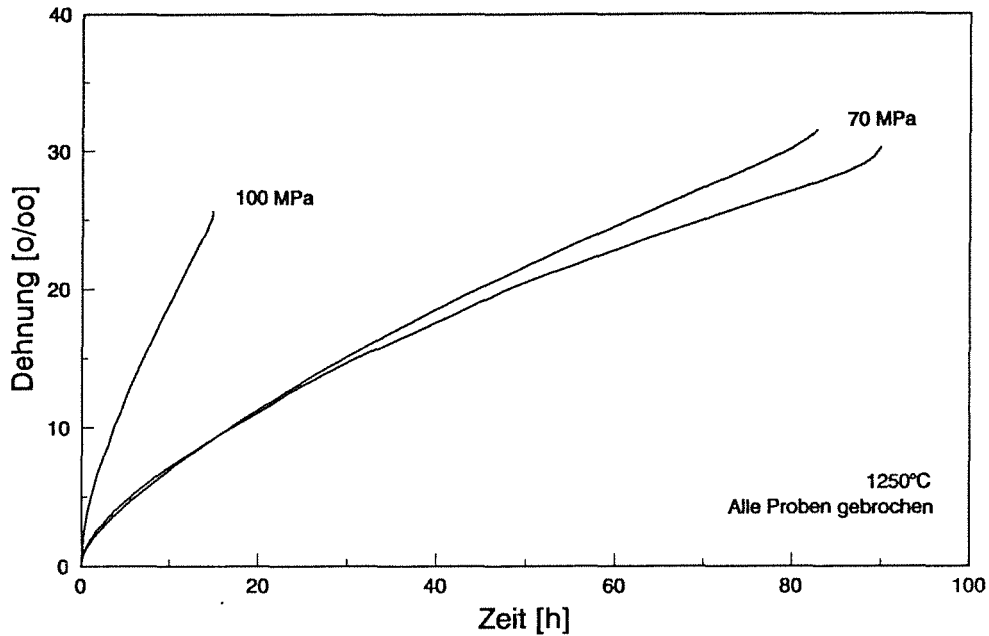


Abb. 7.5: Alle bei 1250°C durchgeführten Zugkriechversuche an SSN(Y_2O_3 , MgO), die mit Probenbruch endeten

Zu einer derartigen Bestimmung des Spannungsexponenten ist folgendes anzumerken. Üblicherweise wird zur Ermittlung des funktionalen Zusammenhangs verschiedener Größen gezielt eine der Größen verändert und die Auswirkung auf eine zweite gemessen. Die weiteren Zustandsgrößen werden bestmöglich konstant gehalten. Insbesondere stellt die Struktur eines Werkstoffs, empirisch zusammengefaßt im Strukturparameter S_p , eine wesentliche Einflußgröße auf das Kriechverhalten dar. Bei der Untersuchung der Spannungsabhängigkeit ist deshalb $S_p \approx \text{const.}$ zu fordern. Da die minimalen Kriechgeschwindigkeiten je nach anliegender Spannung zu sehr unterschiedlichen Zeiten ermittelt werden, kann bei Strukturänderungen, z.B. durch fortschreitende Oxidation, die Bedingung $S_p \approx \text{const.}$ nicht mehr als erfüllt betrachtet werden, d.h. es ist nur sehr bedingt möglich, mit den errechneten n -Werten auf vorhandene Kriechmechanismen zu schließen. Als reine Anpassungsgrößen mit unbekanntem, jedoch sehr komplexem physikalischen Inhalt sind diese Werte dennoch zur phänomenologischen Beschreibung der Kriecheigenschaften eines Materials nützlich.

Bei voraussetzungsgemäß konstanter Spannung im Zugversuch ist es nun naheliegend, die für das Sekundärkriechen aufge-

stellten Spannungsabhängigkeiten auch auf das primäre Kriechen zu übertragen, wenn vorausgesetzt wird, daß ein multiplikativer Ansatz für die Kriechgeschwindigkeit gilt. D.h. im Primärbereich wird eine Funktion

$$\dot{\epsilon}_p = f(t) \cdot \sigma^{n_Z} \quad (7.1)$$

oder mit $\sigma = \text{const.}$

$$\dot{\epsilon}_p = f(\epsilon) \cdot \sigma^{n_D} \quad (7.2)$$

angenommen, je nachdem, ob das Materialverhalten durch einen Zeit- oder Dehnungsverfestigungsansatz beschrieben wird. Bei der Zeitverfestigung 7.1 werden dann die n_Z -Werte mit den Kriechgeschwindigkeiten bei konstanter Zeit ermittelt, während beim Dehnungsverfestigungsansatz 7.2 die Primärspannungsexponenten n_D mit den Geschwindigkeiten bei konstant gehaltener Kriechdehnung bestimmt werden.

Eine Abschätzung des Verhältnisses von n_D zu n_Z kann bei Annahme eines geeigneten Kriechgesetzes für den Primärbereich gemacht werden. Häufig wird ein Primärkriechgesetz entsprechend Gleichung 3.8 angewendet, das auf Nadai [117] zurückgeht. Entsprechend Gleichung 7.2 handelt es sich um einen Dehnungsverfestigungsansatz. Die Integration von Gleichung 3.8 führt auf

$$\epsilon_p = C_1 \cdot \sigma^{n_D/(p+1)} \cdot t^{1/(p+1)} \quad (7.3).$$

Das Zeitverfestigungsgesetz 7.3 ergibt somit einen primären Spannungsexponenten

$$n_Z = \frac{n_D}{p+1} \quad (7.4).$$

Da p unter der Voraussetzung abnehmender Kriechgeschwindigkeit größer 0 sein muß, ist n_D immer größer als n_Z .

Denkbar sind auch Ansätze, in denen die Zeitverfestigungs- und die Dehnungsverfestigungshypothese kombiniert werden. In [118] wird z.B. eine Funktion der Form

$$\dot{\epsilon} = K \cdot \sigma^{K1} \cdot \epsilon^{K2} \cdot t^{K3} \quad (7.5)$$

angesetzt. Da solche Kriechgesetze erstens mathematisch nicht einfach zu behandeln sind und zweitens die physikalische Deutung der ermittelten Parameter unübersichtlich wird, werden meist die einfacher zu behandelnden Funktionen 7.1 und 7.2 angewandt.

Zur Wahl der Verfestigungshypothese kann folgendes gesagt werden. Wenn die Glühzeit einen entscheidenden Einfluß auf das Kriechverhalten hat, wird das Zeitverfestigungsverhalten dominant sein. Umgekehrt kann bei einer fehlenden Beeinflussung der Kriechkurve durch z.B. Oxidationsvorgänge erwartet werden, daß das Verfestigungsverhalten dehnungssteuert ist. Als modellmäßige Vorstellung kann z.B. eine dehnungsabhängige zunehmende Blockierung von Verformungsmöglichkeiten infolge Verhakungen bzw. Abstützungsprozessen innerhalb der starren Phase angeführt werden.

Fett et al. haben in [62] eine sehr allgemeine Formulierung eines Dehnungsverfestigungsansatzes

$$\ln \dot{\epsilon}_c = \sum_{\nu, \mu=0}^{\infty} B_{\nu\mu} (\ln \sigma)^{\nu} (\ln \epsilon)^{\mu} \quad (7.6)$$

gegeben, wobei $B_{\nu\mu}$ die zu bestimmenden unbekanntenen Koeffizienten sind. Eine Anpassung an diesen Ansatz zeigt Abbildung 7.6 für den Werkstoff SSN(Y_2O_3, MgO) für $1300^\circ C$ und Spannungen zwischen 40 und 100 MPa. Die Koeffizienten $B_{\nu\mu}$ werden mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt. Die Summe der Fehlerquadrate berechnet sich zu

$$S = \sum_{i=1}^J \left(\ln \dot{\epsilon}_{\text{Messung}} - \sum_{\nu, \mu=0}^{N1} B_{\nu\mu} (\ln \sigma)^{\nu} (\ln \epsilon)^{\mu} \right)^2 = \text{Min !} \quad (7.7).$$

Aus den notwendigen Extremalbedingungen

$$\frac{\partial S}{\partial B_{\nu\mu}} = 0 \quad \nu, \mu = 0, \dots, N1 \quad (7.8)$$

erhält man ein lineares Gleichungssystem mit $(N1+1)^2$ Gleichungen für die Bestimmung der $B_{\nu\mu}$. Datenbasis für diese Studie sind wieder die in Abbildung 7.3 dargestellten 6 Kriechkurven.

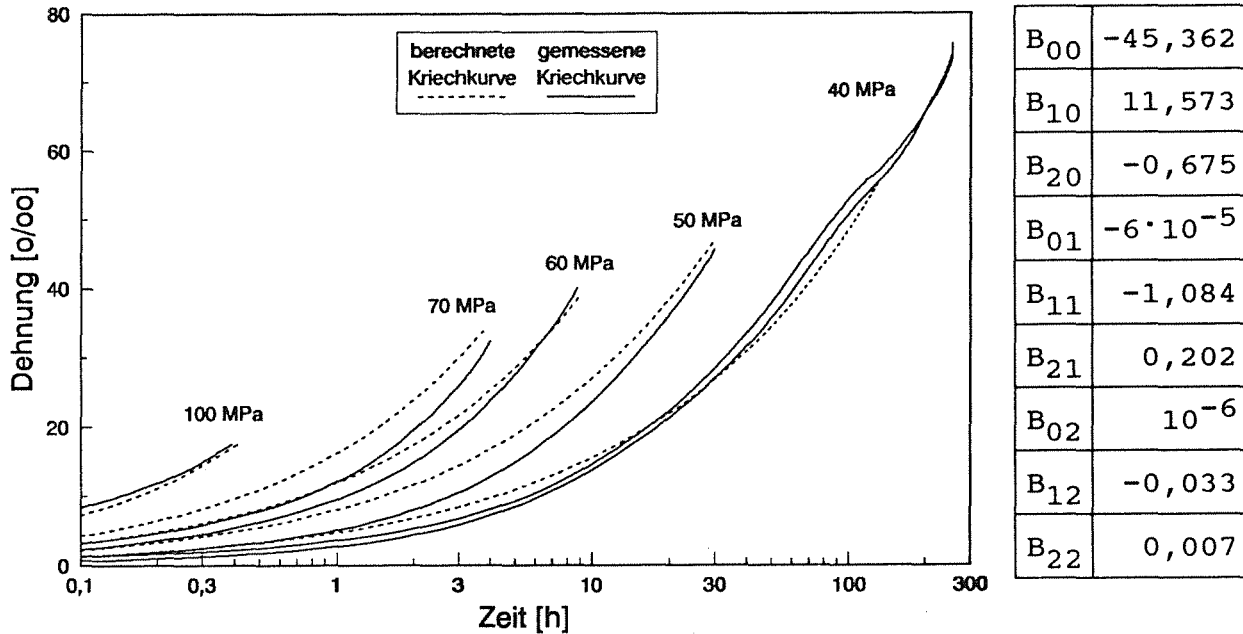


Abb. 7.6: Anpassung der bei 1300°C zur Verfügung stehenden Zugkriechkurven von SSN(Y_2O_3, MgO) an Gleichung 7.6

Um auch die relativ kurzen Kriechversuche bei den hohen Spannungen gut darstellen zu können, wurde eine logarithmische Zeitachse gewählt. Die obere Summationsgrenze in Gleichung 7.6 wurde auf 2 gesetzt, um den Rechenaufwand zu begrenzen. Die Anpassung für diesen speziellen Fall kann als gut bezeichnet werden, wie die kleinen Abweichungen zwischen gemessenen und gerechneten Kurven zeigen. Die Parameter $B_{\nu\mu}$ beschreiben als reine Anpaßgrößen die Spannungsabhängigkeit der gemessenen Kriechkurven bei der jeweiligen Temperatur. Eine physikalische Deutung dieser Werte ist nicht möglich.

Die Bestimmung der Primärspannungsexponenten n_D und n_Z wird mit Hilfe der Gleichungen 7.3 und 7.4 durchgeführt. Dazu werden zunächst die 6 bei 1300°C zur Verfügung stehenden Kriechkurven in einem doppellogarithmischen Diagramm der

Dehnung über der Zeit aufgetragen (Abbildung 7.7). Im Primärbereich lassen sich die Kriechkurven an Geraden mit der Steigung $1/(p+1)$ anpassen. Dies führt auf ein aus 6 Werten gemitteltes p von 0,6. Wird wiederum ausgehend von Gleichung 7.3 eine doppellogarithmische Auftragung der Dehnung über der Spannung bei konstanter Zeit gewählt, ergibt die Steigung der Ausgleichsgeraden $n_Z = n_D/(p+1)$ (Abbildung 7.8). Aus einer Auftragung bei 1, 3 und 10 Stunden errechnet sich ein Primärspannungsexponent n_Z von ca. 2,5. Der n_D -Wert liegt bei ungefähr 4.

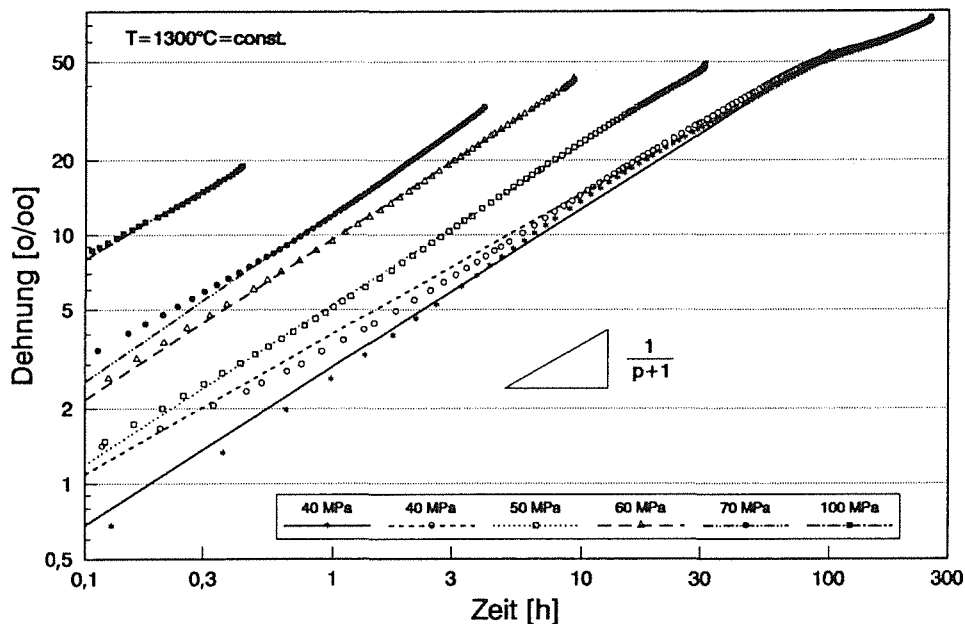


Abb. 7.7: Bestimmung der Verfestigungsexponenten p für SSN(Y₂O₃, MgO) bei 1300°C nach Gleichung 7.3

Diese Werte hängen etwas von der Bezugszeit ab. Die Primärspannungsexponenten bei 1250°C wurden mit Hilfe von 4 Kriechkurven nach den Abbildungen 7.9 und 7.10 ermittelt. Ein mittleres p von 0,66 führt auf ein n_Z von 1,5 und auf ein n_D von 2,6. Wiederum wurden die Zeitbasen 1, 3 und 10 Stunden für die Berechnung der Spannungsexponenten herangezogen.

Abbildung 7.10 zeigt eine charakteristische Abweichung der eingezeichneten Wertepaare von der jeweils bestimmten Ausgleichsgeraden. Mit zunehmender Spannung ergibt sich für alle drei Zeitbasen ein leicht ansteigendes n_Z . Zu Vergleichszwecken wurde trotzdem, ähnlich wie in Abbildung 7.8

bei 1300°C durch die Steigung der Ausgleichsgeraden ein von der Spannung unabhängiges n_Z bestimmt.

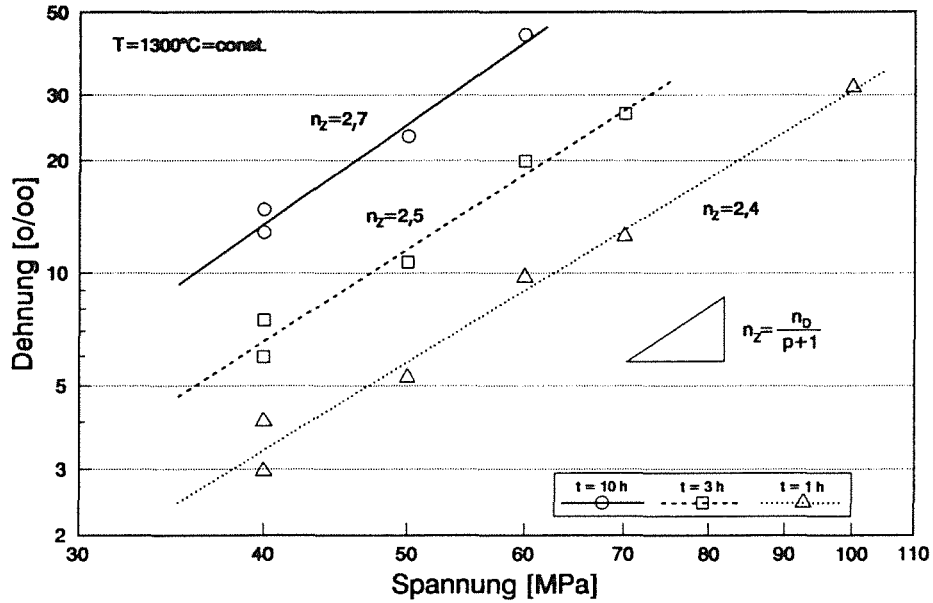


Abb. 7.8: Bestimmung der Primärspannungsexponenten n_Z und n_D für SSN($\text{Y}_2\text{O}_3, \text{MgO}$) bei 1300°C nach Gleichung 7.3 bzw. 7.4

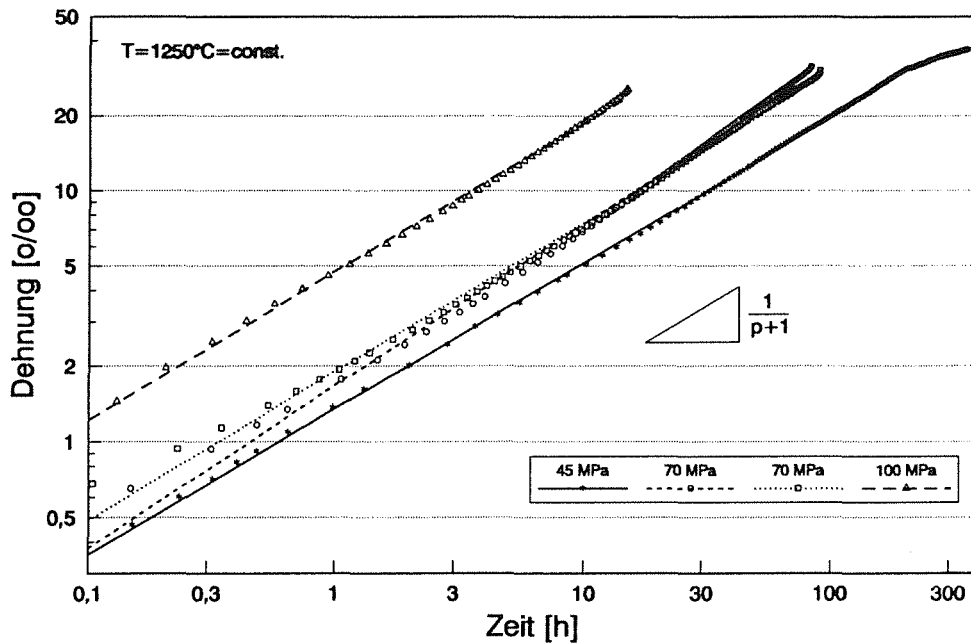


Abb. 7.9: Bestimmung der Verfestigungsexponenten p für SSN($\text{Y}_2\text{O}_3, \text{MgO}$) bei 1250°C nach Gleichung 7.3

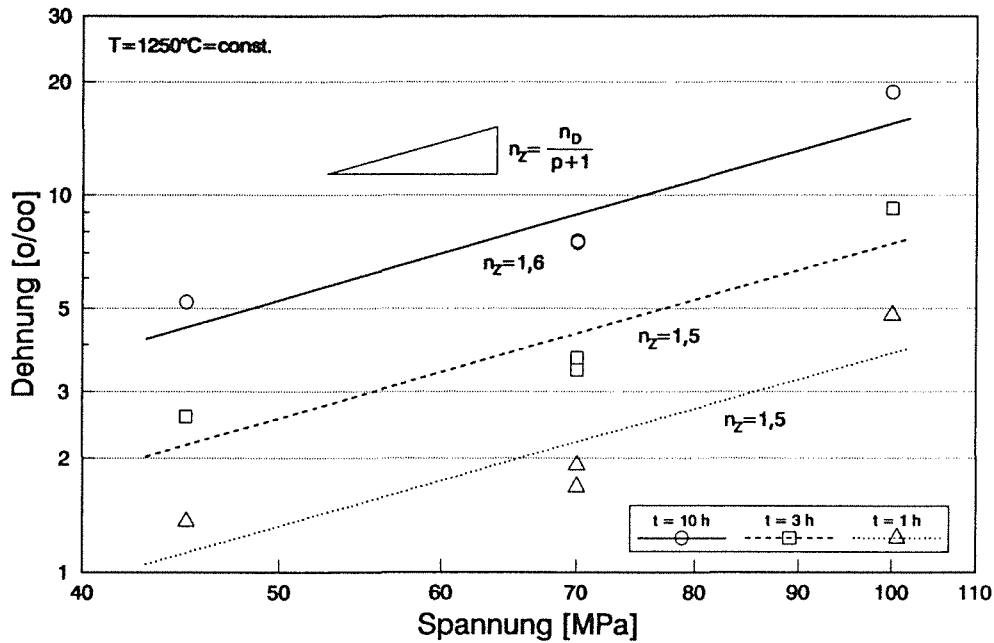


Abb. 7.10: Bestimmung der Primärspannungsexponenten n_z und n_D für SSN(Y_2O_3 , MgO) bei 1250°C nach Gleichung 7.3 bzw. 7.4

Normalerweise ist zu erwarten, daß Primär- und Sekundärspannungsexponenten nicht gleich sind, sowohl bei Annahme von Zeit- als auch von Dehnungsverfestigungsansätzen. Bei diesem Material liefert die Primärspannungsabhängigkeit also deutlich kleinere Spannungsexponenten als die mit minimalen Kriechgeschwindigkeiten berechnete Spannungsabhängigkeit. Erklärbar ist ein solches Verhalten unter anderem auch durch eine starke Abhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit von der Glühdauer, was sich dann anhand von Zugkriechversuchen mit vorgeglühten Proben bestätigt hat (siehe Kapitel 7.1.2.).

7.1.1.2. Temperaturabhängigkeit des Kriechens von SSN(Y_2O_3 , MgO)

Ähnlich wie bei der Untersuchung der Spannungsabhängigkeit wird auch die Temperaturabhängigkeit des Kriechens von SSN(Y_2O_3 , MgO) zunächst anhand der minimalen Kriechgeschwindigkeiten bestimmt. Dies setzt wiederum voraus, daß nur Kriechversuche für diese Rechnung herangezogen werden können, die bis zum Probenbruch fortgesetzt wurden. Sollen die

Temperaturen 1200, 1250 und 1300°C in die Rechnung mit eingehen, stehen damit nur Versuche auf dem für diesen Werkstoff hohen Spannungsniveau von 100 MPa zur Verfügung (Abbildung 7.11). Wird für die Temperaturabhängigkeit formal Gleichung 3.14a vorausgesetzt, kann durch eine logarithmi-

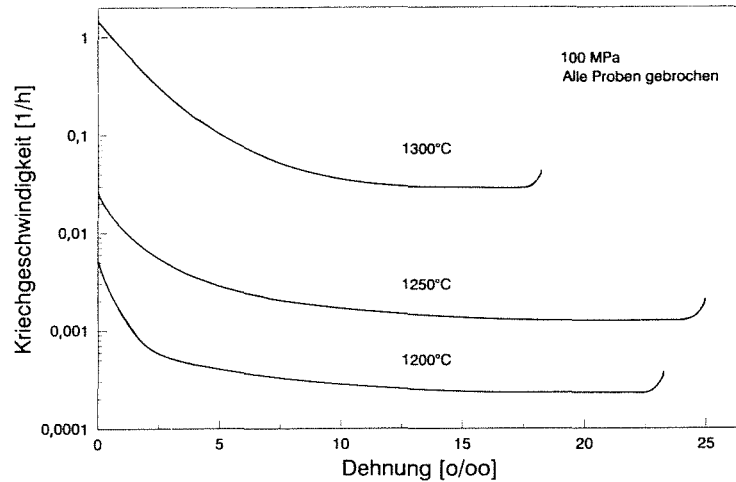


Abb. 7.11: Zugkriechversuche von SSN(Y_2O_3 , MgO) bei 100 MPa in Abhängigkeit der Versuchstemperatur

sche Auftragung der minimalen Kriechgeschwindigkeiten als Funktion des Kehrwertes der Temperatur die Aktivierungsenergie Q bestimmt werden. Die Steigung der Ausgleichsgeraden entspricht Q/R (R : allgemeine Gaskonstante). Aus Abbildung 7.12 wird auf diese Weise eine sehr hohe Aktivierungsenergie von 923 kJ/mol bestimmt.

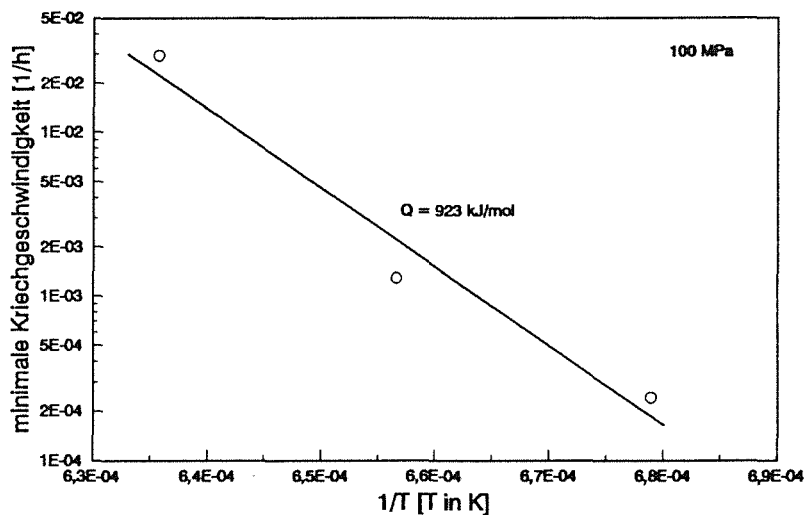


Abb. 7.12: Bestimmung der Aktivierungsenergie Q für SSN(Y_2O_3 , MgO) bei 100 MPa mit den minimalen Kriechgeschwindigkeiten aus Abbildung 7.11

Zusätzlich bietet sich zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit im Primärbereich bei Temperaturen zwischen 1200 und 1300°C ein ähnliches Verfahren an wie es zur Bestimmung der Spannungsabhängigkeit im Primärbereich angewendet wurde. Wird bei konstant gehaltener Spannung σ von Gleichung 3.2 ausgegangen und kann die in C enthaltene Temperaturabhängigkeit durch einen Arrhenius-Ansatz der Form

$$C(T) = C_0 \cdot \exp\left[-\frac{Q_Z}{RT}\right] \quad (7.9)$$

beschrieben werden, folgt aus Gleichung 3.7

$$\dot{\epsilon}_p = m \cdot C_0^{1/m} \cdot \exp\left[-\frac{Q_Z}{mRT}\right] \cdot \sigma^{n_Z/m} \cdot \epsilon_p^{(m-1)/m} \quad (7.10).$$

Nach Zusammenfassung der Konstanten ergibt sich die Beziehung für die Dehnungsverfestigungsregel zu

$$\dot{\epsilon}_p = C_2 \cdot \exp\left[-\frac{Q_D}{RT}\right] \cdot \epsilon^{-p} \quad (7.11)$$

mit

$$Q_D = \frac{Q_Z}{m} = Q_Z \cdot (p+1) \quad (7.12).$$

Die Anpaßgrößen Q_Z und Q_D haben zwar die Dimension einer Aktivierungsenergie, sollten jedoch, da die Anpassung im Primärbereich vorgenommen wird, also außerhalb des Bereichs stationärer Kriechgeschwindigkeiten und somit stationärer Kriechmechanismen, besser als Temperaturinkremente, bestimmt nach der Zeitverfestigungs- oder Dehnungsverfestigungsregel, bezeichnet werden. Die Integration von Gleichung 7.11 führt auf

$$\epsilon_p = C_2' \cdot \exp\left[-\frac{Q_D}{(p+1)RT}\right] \cdot t^{1/(p+1)} \quad (7.13).$$

Aus der Bedingung, daß p größer 0 ist, folgt unmittelbar, daß Q_Z kleiner Q_D ist.

Bei der Bestimmung von Q_Z bzw. Q_D wird ähnlich dem Vorgehen bei den Primärspannungsexponenten zunächst durch eine dop-

pellogarithmische Auftragung der Dehnung über der Zeit aus der Steigung $1/(1+p)$ des Anfangsbereichs der Kriechkurven jeweils der Verfestigungsexponent p bestimmt. Im Anschluß daran werden bei konstanter Versuchszeit die logarithmische Dehnung über dem Kehrwert der Temperatur aufgetragen. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden ergibt sich der Wert Q_Z , der dann nach Gleichung 7.12 in Q_D umgerechnet werden kann.

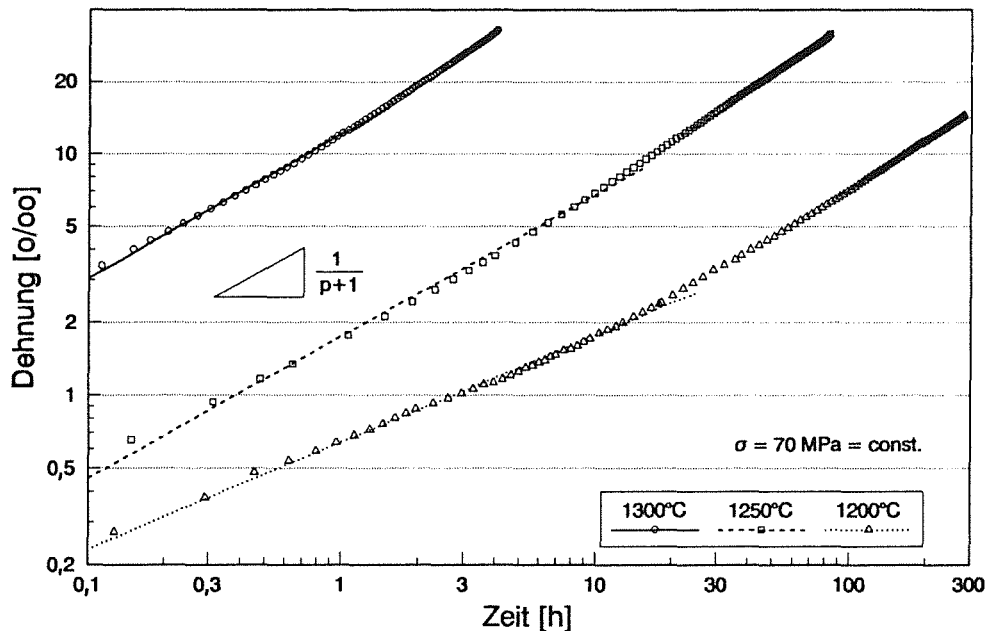


Abb. 7.13: Bestimmung der Verfestigungsexponenten p für $\text{SSN}(\text{Y}_2\text{O}_3, \text{MgO})$ bei 70 MPa nach Gleichung 7.13

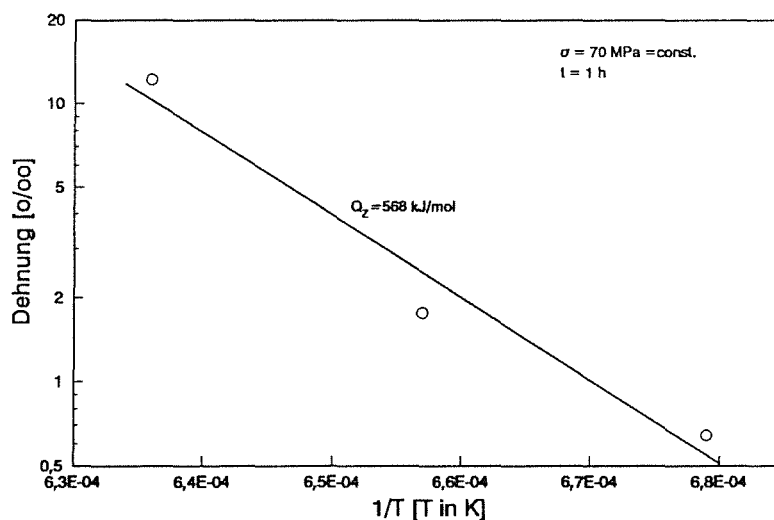


Abb. 7.14: Bestimmung des primären Temperaturinkrements Q_Z für $\text{SSN}(\text{Y}_2\text{O}_3, \text{MgO})$ bei 70 MPa nach Gleichung 7.13 bzw. 7.12

Für die Berechnung der Temperaturabhängigkeit des Primärkriechens stand bei den Temperaturen 1200, 1250 und 1300 °C

jeweils nur eine Kriechkurve zur Verfügung. Für 70 MPa wurde nach Abbildung 7.13 ein aus drei Kriechkurven gemittelter p von 0,87 bestimmt. Im Anschluß daran wurde nach Abbildung 7.14 bei einer Zeitbasis von 1 Stunde ein Temperaturinkrement $Q_Z = 568$ kJ/mol berechnet. Unter Einbeziehung des Verfestigungsexponenten p kann mit Hilfe von Gleichung 7.12 ein Q_D -Wert von 1064 kJ/mol ermittelt werden. Die gleiche Vorgehensweise bei 100 MPa führt nach den Abbildungen 7.15 und 7.16 auf einen mittleren p -Wert von 0,73. Der mittels Gleichung 7.12 bestimmte Q_D -Wert liegt auch auf diesem höheren Spannungsniveau bei 1062 kJ/mol, während für Q_Z 614 kJ/mol berechnet werden. Für das bei 100 MPa ermittelte Inkrement Q_D bietet sich ein Vergleich mit der Aktivierungsenergie Q , die mit minimalen Kriechgeschwindigkeiten bestimmt wurde. Berücksichtigt man die geringe Anzahl an Versuchen und die damit verbundenen Unsicherheiten bei der Bestimmung der Werte, sind $Q_D = 1064$ kJ/mol und $Q = 923$ kJ/mol größenordnungsmäßig vergleichbar.

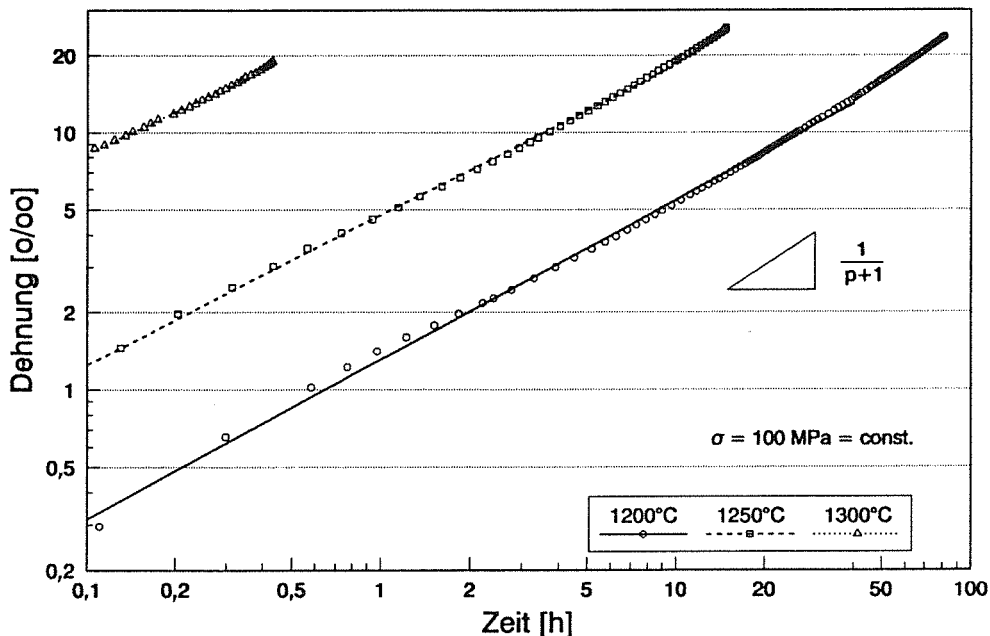


Abb. 7.15: Bestimmung der Verfestigungsexponenten p für SSN(Y₂O₃, MgO) bei 100 MPa nach Gleichung 7.13

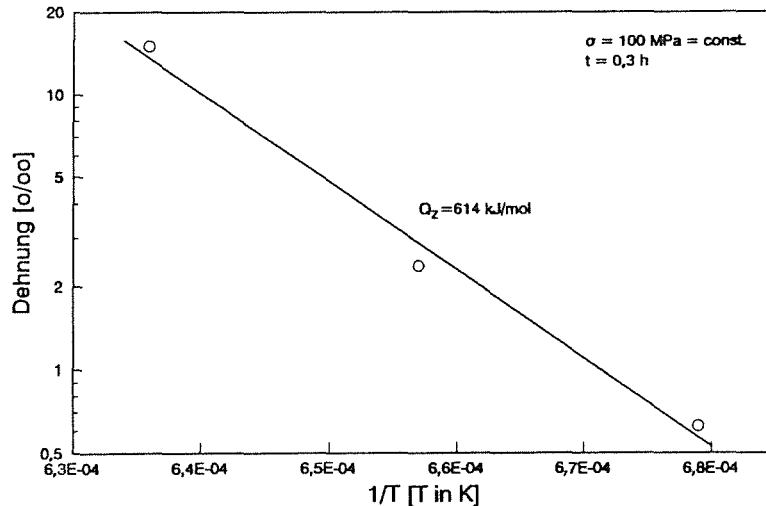


Abb. 7.16: Bestimmung des primären Temperaturinkrements Q_Z für SSN(Y_2O_3, MgO) bei 100 MPa nach Gleichung 7.13 bzw. 7.12

Die bei den beschriebenen Analysen jeweils bestimmten mittleren Verfestigungsexponenten p liegen wie gezeigt zwischen 0,6 und 0,87. Die p -Werte sind also in erster Näherung unabhängig von Spannung und Temperatur, was auch zu erwarten war. Die Unterschiede im Verfestigungsverhalten rühren vermutlich von Materialstreuungen her.

Interessant sind die Vergleiche von Q_Z , Q_D und Q mit Aktivierungsenergien, die in der Literatur für diese Werkstoffklasse angegeben sind. In [115] werden für Si_3N_4 -Werkstoffe Aktivierungsenergien zwischen 360 und 850 kJ/mol genannt. Aktivierungsenergien um 500 - 600 kJ/mol werden sowohl bei Biege- als auch bei Zugkriechuntersuchungen erreicht, wobei auch Spannungen und Temperaturen mit den im Rahmen dieser Untersuchung angewandten Versuchsbedingungen vergleichbar sind. Das bei 70 und 100 MPa und zwischen 1200 und 1300°C für SSN(Y_2O_3, MgO) berechnete Temperaturinkrement Q_Z ist also durchaus mit üblichen Aktivierungsenergien vergleichbar. Die mit minimalen Kriechgeschwindigkeiten gerechnete Aktivierungsenergie von 923 kJ/mol und das Temperaturinkrement Q_D liegen dagegen im Vergleich zu den in [115] angegebenen Werten sehr hoch.

7.1.2. Kriechuntersuchungen an Zugproben mit thermischer Vorbehandlung

Wie schon in Kapitel 7.1.1. erwähnt, lassen die ausgeprägten Primärbereiche einen starken, verfestigenden Einfluß der Glühzeit auf die Kriechverformung vermuten. Zur Untersuchung dieser Abhängigkeit wurde bei ansonsten konstant gehaltenen Versuchsbedingungen von 1300°C und 40 MPa eine Versuchsserie mit Zugproben unterschiedlicher thermischer Vorbehandlung gefahren. In Abbildung 7.17 sind die erhaltenen Kriechkurven zusammengestellt. Die Kurve, gemessen mit der Probe ohne Vorbehandlung, zeigt die größte Kriechverformung bzw. die größte Kriechgeschwindigkeit. Mit dieser unbehandelten Probe werden Proben, die zwischen 24 und 500 h vorgeglüht wurden, verglichen. Ausgeprägt ist der mit zunehmender Vorglühzeit ansteigende Kriechwiderstand, wobei bei der aufgebrachten Kriechspannung von 40 MPa auch bei 500 h Vorglühzeit bis 180 h Kriechzeit kein stationäres Kriechen zu erkennen ist.

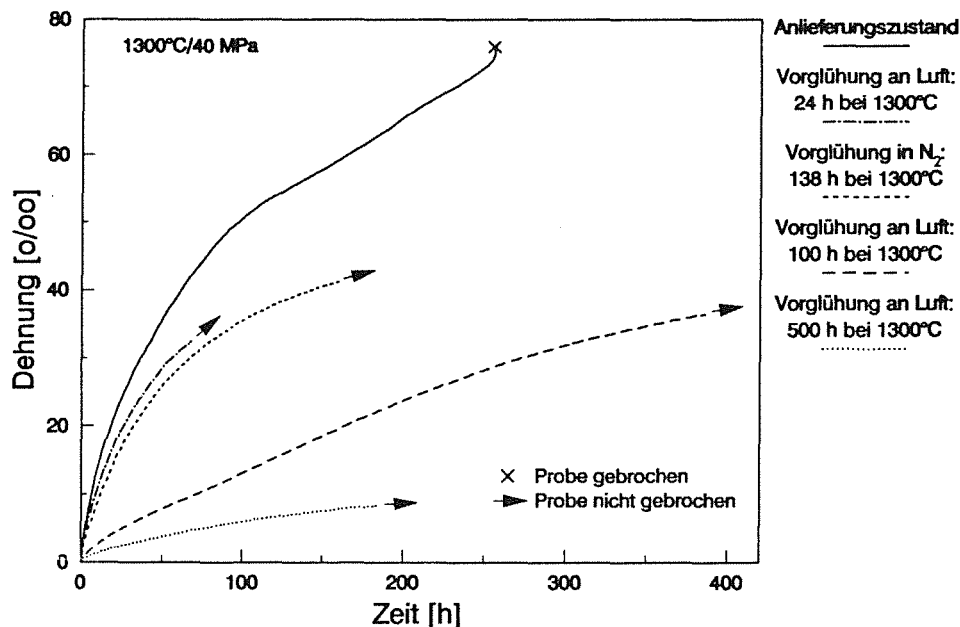


Abb. 7.17: Vergleich von Zugkriechkurven bei 1300°C und 40 MPa ohne und mit unterschiedlichen thermischen Vorbehandlungen, SSN(Y₂O₃,MgO)

Diese Ergebnisse machen auch deutlich, daß die stationäre Kriechgeschwindigkeit der Kriechkurve bei 1300°C und 40 MPa im Anlieferungszustand durch überlagerte, entfestigend wir-

kende Kriechschädigungsprozesse über eine lange Zeitdauer hervorgerufen wird. Auch ein Vorglühen der Probe von 138 h unter Stickstoffatmosphäre bei ca. 1 bar und 1300°C ergibt in einem anschließenden Kriechversuch wiederum bei 1300°C und 40 MPa einen mäßigen Verfestigungseffekt gegenüber der Kriechkurve im Anlieferungszustand.

Abbildung 7.18 zeigt Versuche zur gleichen Problematik auf dem Kriechspannungsniveau von 70 MPa. Obwohl alle drei Proben bei den dargestellten Kriechversuchen nach relativ kurzer Zeit gebrochen sind, treten auch bei diesen Messungen die Unterschiede zwischen Anlieferungszustand und 500-stündiger Vorglühung an Luft bei der späteren Prüftemperatur von 1300°C deutlich zutage. Im Gegensatz zur 40 MPa-Versuchsserie ist der Unterschied in der Kriechkinetik bei 70 MPa zwischen Anlieferungszustand und 138-stündiger Vorglühung unter N₂-Atmosphäre, wieder bei 1 bar und 1300°C, nicht sehr groß.

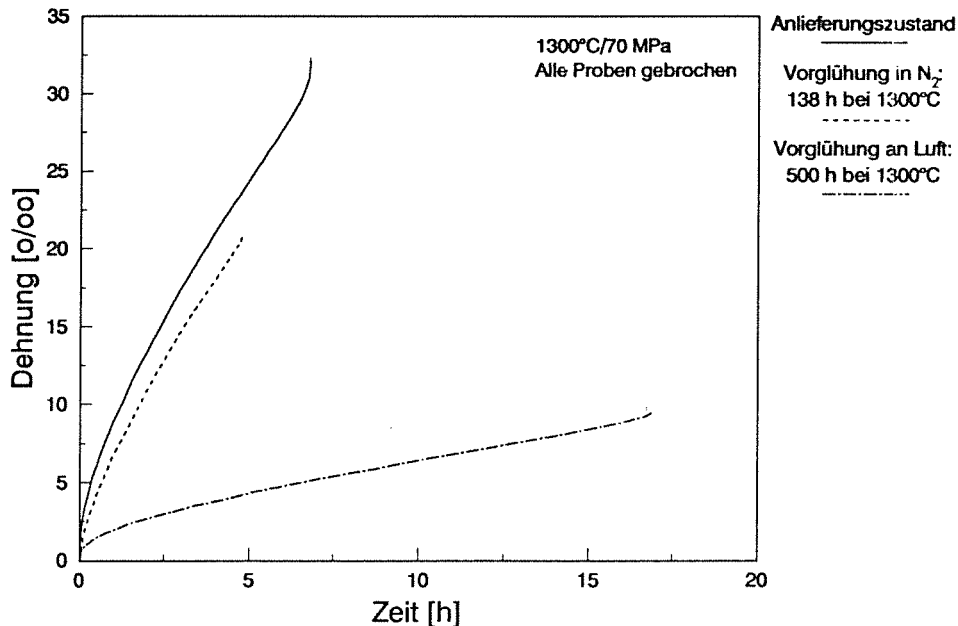


Abb. 7.18: Vergleich von Zugkriechkurven bei 1300°C und 70 MPa ohne und mit unterschiedlichen thermischen Vorbehandlungen, SSN(Y₂O₃, MgO)

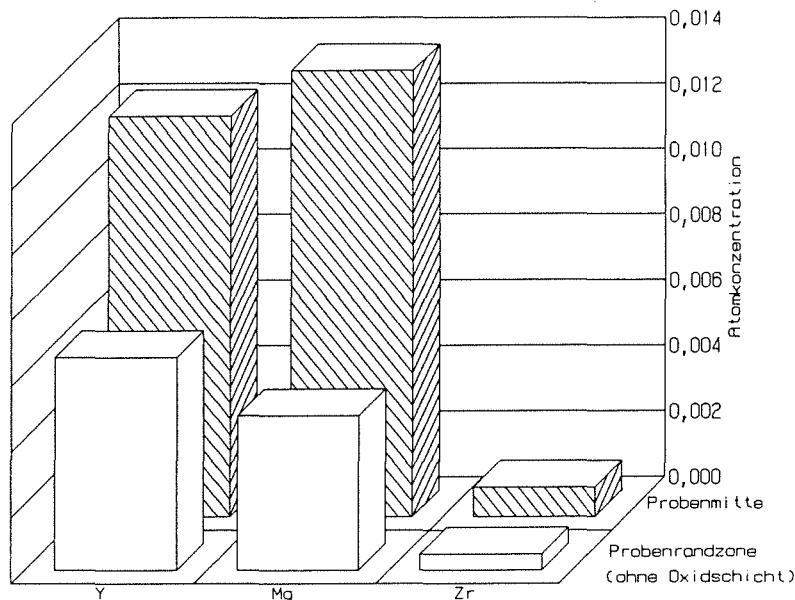


Abb. 7.19: Verarmung der Probenrandzone an Y, Mg und Zr gegenüber der Probenmitte, Punktanalysen mit Hilfe der Mikrosonde

Die Veränderungen der Elementzusammensetzung der Korngrenzphase durch oxidativen Angriff wurden mit Hilfe der Mikrosondentechnik untersucht, da eine Zusammensetzungsänderung eine Ursache für den starken Glühdauereinfluß auf die Kriechkinetik sein kann. Dazu wurden nach Beendigung des in Abbildung 7.2 gezeigten Kriechversuchs jeweils 11 Punktanalysen von der Probenmitte und dem Probenrandbereich gemacht. Die Oxidschicht selbst ging bei der Präparation verloren. Abbildung 7.19 zeigt für die drei Elemente Y, Mg, und Zr eine Verarmung der Probenrandzone gegenüber der Probenmitte. Aufgetragen sind jeweils die über die 11 Messungen gemittelten Atomkonzentrationen. Das Ergebnis zeigt, daß eine Diffusion dieser Elemente zur Oxidschicht hin während des Kriechversuchs stattgefunden hat.

7.2. Zugkriechuntersuchungen an SSN(Yb_2O_3)

Im Gegensatz zu SSN(Y_2O_3 , MgO) standen Proben aus SSN(Yb_2O_3) nicht in so großer Zahl zur Verfügung. Aufgrund von Ergebnissen aus Vorversuchen an Biegeproben waren meßbare Kriechverformungen erst ab ca. 1350°C zu erwarten. Es wur-

den deshalb überwiegend Kriechversuche bei 1400°C durchgeführt.

7.2.1. Spannungsabhängigkeit des Kriechens von SSN(Yb₂O₃)

Bei der Untersuchung der Spannungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeiten kann entweder von einer Reihe von Kriechversuchen bei jeweils während der Versuchszeit konstanten Prüfbedingungen ausgegangen werden, oder es kann an einer Probe jeweils nach bestimmten Zeiten die Kriechspannung geändert werden. Der Vorteil der "Einprobenmethode" ist offensichtlich. Mit einer einzigen Probe kann der Nortonexponent n bestimmt werden, falls jeweils stationäre Kriechgeschwindigkeiten gemessen werden. Vorbedingung ist jedoch, daß die Kriechkurve nicht oder nur unwesentlich durch die Glühzeit beeinflusst wird, da die ermittelten Kriechgeschwindigkeiten nach versuchsbedingt unterschiedlich langer Temperatureinwirkzeit auf die Probe vorliegen. Mit anderen Worten, ein Vorglühen der Proben bei der späteren Versuchstemperatur darf keinen Einfluß auf die Kriechkinetik haben.

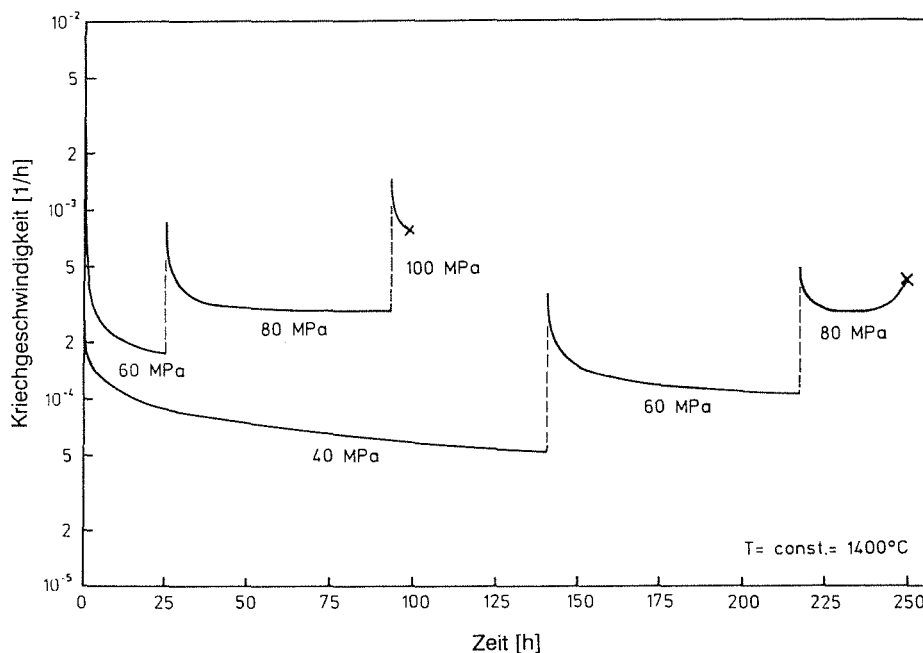


Abb. 7.20: Spannungswchselversuche bei SSN(Yb₂O₃)

Auf die Glühzeitunabhängigkeit bei SSN(Yb₂O₃) wurde indirekt aus Spannungswchselversuchen nach Abbildung 7.20 ge-

geschlossen. Speziell beim Spannungsniveau 80 MPa wird bei beiden Versuchen trotz der sehr unterschiedlichen Glühzeiten die gleiche minimale Kriechgeschwindigkeit erreicht. Auffällig beim Kriechverhalten ist die Tatsache, daß bei kleinen Zugspannungen von 40 bzw. 60 MPa bis zum Spannungswechsel keine stationären Kriechbedingungen erreicht werden. Die Gleichung 3.9, die die Spannungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit bei stationären Kriechbedingungen beschreibt, kann somit bei den vorliegenden Versuchsbedingungen bei 1400°C nur zwischen 70 und 100 MPa angewandt werden. Zur Bestimmung des Spannungsexponenten n aus einer doppellogarithmischen Auftragung der stationären Kriechgeschwindigkeit als Funktion der Spannung wurden die Kriechkurven aus Abbildung 7.21 herangezogen, wobei die Kriechgeschwindigkeit bei 80 MPa dem Spannungswechselversuch 60/80/100 MPa entnommen wurde. Als Steigung der Ausgleichsgeraden aus Abbildung 7.22 ergibt sich ein hohes $n = 4,6$.

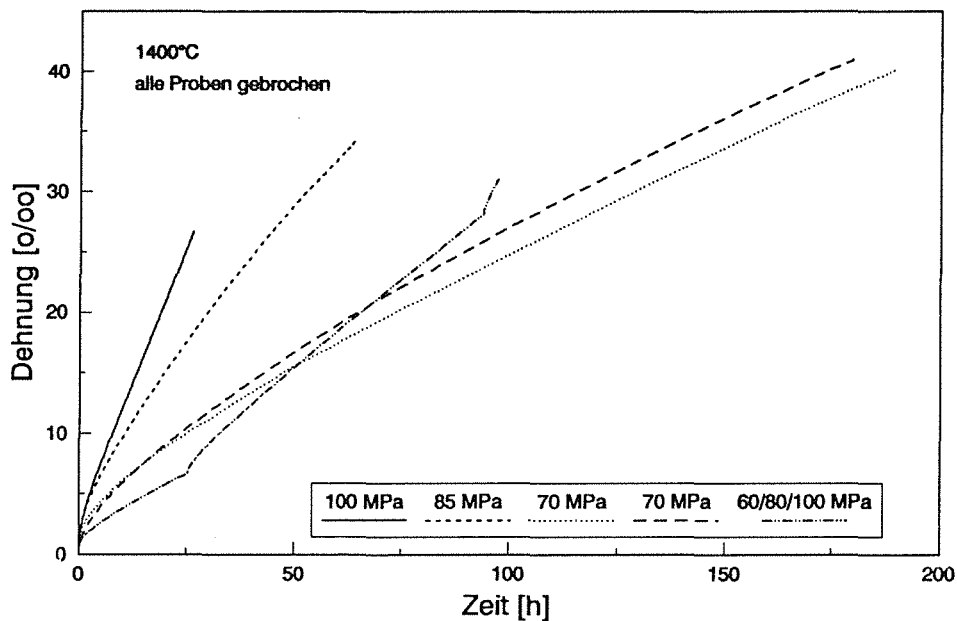


Abb. 7.21: Zugkriechkurven von $\text{SSN}(\text{Yb}_2\text{O}_3)$, die zur Bestimmung des Spannungsexponenten n verwendet wurden

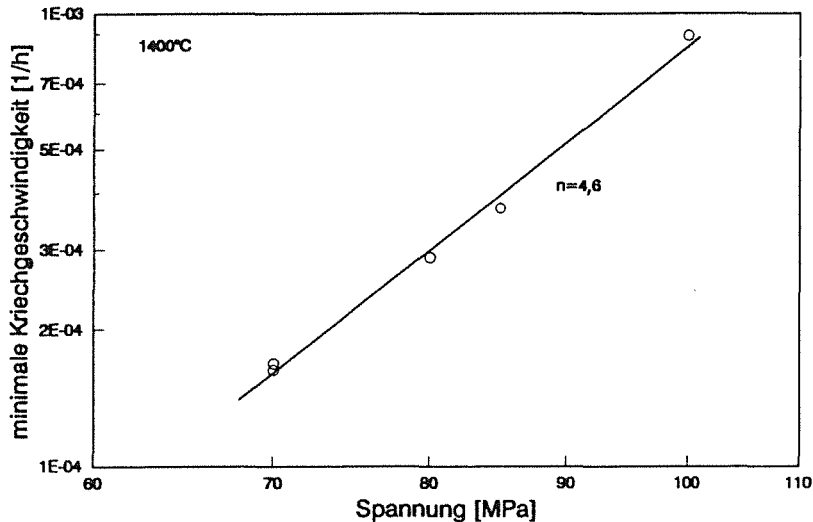


Abb. 7.22: Bestimmung des Spannungsexponenten n aus den minimalen Kriechgeschwindigkeiten, SSN(Yb_2O_3)

7.2.2. Temperaturabhängigkeit des Kriechens von SSN(Yb_2O_3)

Die Temperaturabhängigkeit der sekundären Kriechgeschwindigkeit kann mit Hilfe von Gleichung 3.14a beschrieben werden. Dazu wurden Temperaturwechsel während des Kriechversuchs vorgenommen. In Abbildung 7.23 ist dieser Temperaturwechselversuch 1350/1375°C bei $\sigma = \text{const.} = 80 \text{ MPa}$ zusammen mit dem Spannungswechselversuch 60/80/100 MPa ($T = \text{const.} = 1400^\circ\text{C}$) dargestellt. Bei dem zweitgenannten Kriechversuch wurde für die Berechnung der Aktivierungsenergie die Kriechgeschwindigkeit bei 80 MPa benutzt. Ein zweiter Kriechgeschwindigkeitswert bei 80 MPa und 1400°C ergibt sich nach Abbildung 7.20 aus dem Spannungswechselversuch 40/60/80 MPa. Die logarithmische Auftragung der sekundären Kriechgeschwindigkeiten bei 80 MPa als Funktion des Kehrwertes der Temperatur ergibt eine Aktivierungsenergie Q von 848 kJ/mol. Abbildung 7.24 zeigt die 4 Wertepaare und die Ausgleichsgerade deren Steigung $-Q/R$ ist.

Anzumerken ist noch, daß bei der kleinsten für die Berechnung von Q benutzten Temperatur von 1350°C beim Temperaturwechsel auf 1375°C noch eine leicht abnehmende Kriechgeschwindigkeit zu verzeichnen ist, daß also noch kein stationäres Kriechen vorliegt. Infolgedessen ging bei dieser

Temperatur eine etwas zu große Kriechgeschwindigkeit in die Rechnung ein, was bedeutet, daß die Aktivierungsenergie über 848 kJ/mol liegt. Im Vergleich zu den in [115] genannten Aktivierungsenergien für Si_3N_4 -Werkstoffe liegt dieser Wert auf dem höchsten dort angegebenen Niveau. Einschränkend muß jedoch bedacht werden, daß zur Berechnung der Aktivierungsenergie lediglich 4 Meßwerte zur Verfügung standen, d.h. dieser Wert ist keineswegs statistisch abgesichert.

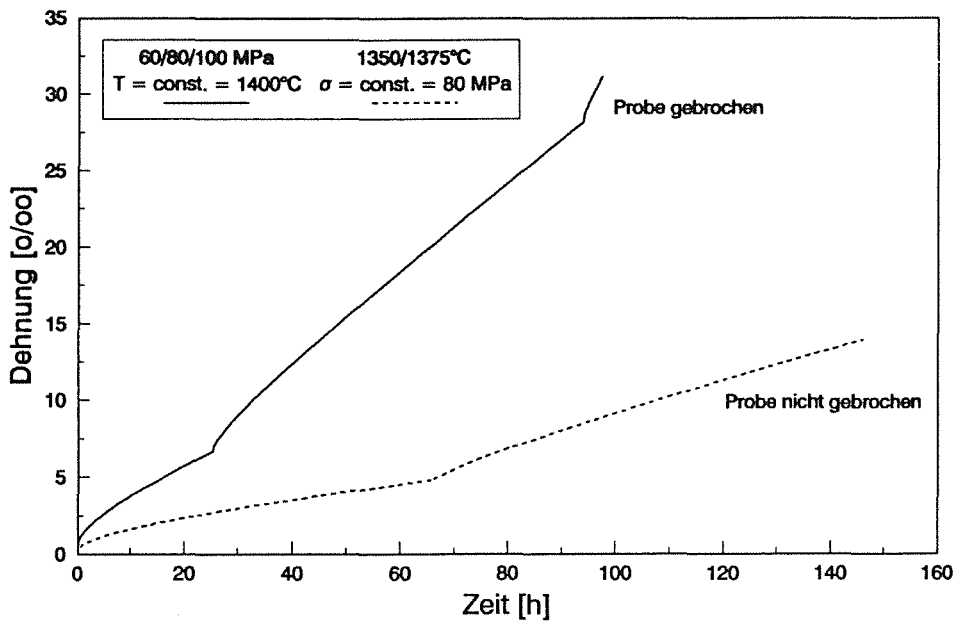


Abb. 7.23: Zugkriechkurven von SSN(Yb₂O₃) zur Bestimmung der Aktivierungsenergie bei 80 MPa nach Abbildung 7.24

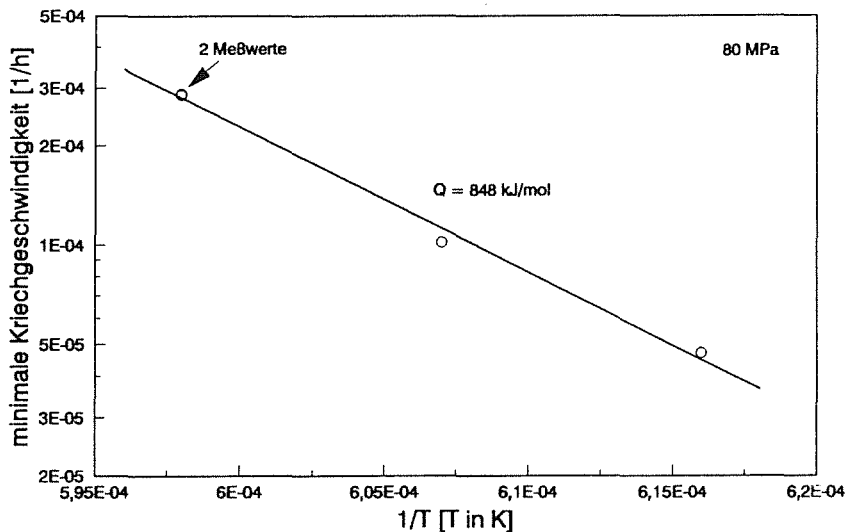


Abb. 7.24: Bestimmung der Aktivierungsenergie Q von SSN(Yb₂O₃) bei 80 MPa

7.2.3. Einfluß des thermischen Zyklierens von SSN(Yb₂O₃) auf das Kriechverhalten

Ein wichtiger Gesichtspunkt für den Einsatz eines Werkstoffes ist sein mechanisches Verhalten nach oder während gleichzeitig stattfindender Temperaturwechsel. Auch wenn die Bauteile im Betrieb hohen konstanten thermischen Bedingungen ausgesetzt sind, stellen die Ein- und Ausschaltzyklen unvermeidliche Temperaturwechselbeanspruchungen dar.

Um den eventuellen Einfluß dieser Thermobeanspruchungen auf das Kriechverhalten von SSN(Yb₂O₃) zu studieren, wurden Zugkriechversuche bei konstanten Belastungsbedingungen von 1400°C und 70 MPa mit unterschiedlich thermisch vorbehandelten Zugproben durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 7.25 zu sehen. Verglichen wurde der Ausgangszustand des Materials mit einer vor Kriechversuchsbeginn 9 mal thermisch zyklerten Probe, wobei jeweils von Raumtemperatur mit einer Aufheizrate von 10°/min auf 1400°C aufgeheizt, 2 Stunden gehalten und danach mit ca. 50°/min abgekühlt wurde. Weiterhin zeigt Abbildung 7.25 einen mehrmals unterbrochenen Kriechversuch, wobei die Zugprobe jeweils unter Kriechlast abgekühlt und unter Vorlast (ca. 1,5 MPa) wieder aufgeheizt wurde. Die Unterschiede in der Kriechkinetik sind deutlich zu erkennen. Am nachhaltigsten verändert sich die Kriechkurve durch eine Abkühlung unter Kriechlast. Die minimale Kriechgeschwindigkeit, die beim Ausgangszustand bei 1,7E-4 1/h lag, erhöht sich auf ca. 6,5E-4 1/h. Die vor Versuchsbeginn mehrfach thermisch zyklerte Zugprobe liegt mit 4,1E-4 1/h zwischen diesen beiden Extremkurven. Verbunden mit der Erhöhung der Kriechgeschwindigkeit für thermisch zyklerte Zugproben ist eine ausgeprägte Verkürzung der Standzeit. Ist die Probe im Ausgangszustand nach knapp 190 Stunden gebrochen, verkürzt sich diese Zeit beim mehrmals unterbrochenen Kriechversuch auf ca. 56 Stunden. Es findet also eine Reduktion der Lebensdauer auf knapp 30 % statt; die vor Versuchsbeginn zyklerte Probe liegt bei ca. 110 Stunden Standzeit.

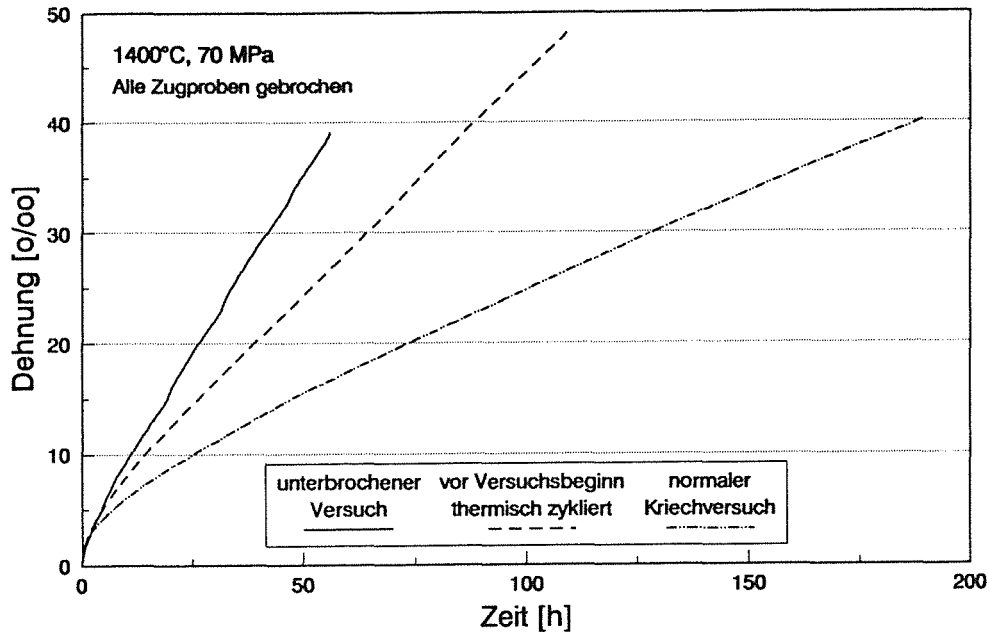


Abb. 7.25: Einfluß von Thermobeanspruchungen (Aufheizrate: $10^\circ/\text{min}$, Abkühlrate ca. $50^\circ/\text{min}$) auf das Kriechverhalten von $\text{SSN}(\text{Yb}_2\text{O}_3)$

Dieses erstaunliche Ergebnis nach langsamem Aufheizen und Abkühlen konnte bei $\text{SSN}(\text{Y}_2\text{O}_3, \text{MgO})$ nicht beobachtet werden, wie aus Kapitel 7.1.2. hervorgeht. Der Y_2O_3 - und MgO -haltige Werkstoff zeigt bekanntlich kleinere Kriechgeschwindigkeiten nach Vorglühungen.

7.3. Zeitstandverhalten der beiden SSN-Qualitäten

Trotz der wenigen zur Verfügung stehenden Lebensdauerwerte wurden Zeitstanddiagramme für beide Materialien in Abbildung 7.26 dargestellt; bei $\text{SSN}(\text{Y}_2\text{O}_3, \text{MgO})$ standen bei 1300°C 6 Meßwerte zur Verfügung und bei $\text{SSN}(\text{Yb}_2\text{O}_3)$ bei 1400°C 4 Meßwerte.

Die doppellogarithmischen Auftragungen der Spannung über der Lebensdauer können in guter Näherung an Geraden angepaßt werden. Dies bedeutet, daß die Bruchzeit t_f durch eine Beziehung der Form

$$t_f = \text{const.} \cdot \sigma^{-q} \quad (7.14)$$

beschrieben werden kann. Nach [39] entspricht der Exponent q für große Spannungen dem Rißwachstumsexponenten N in der Beziehung

$$\frac{da}{dt} = A \cdot K_I^N \quad (7.15).$$

Für kleinere Spannungen unterhalb einer Schwellspannung ergibt sich eine wesentlich geringere Spannungsabhängigkeit der Lebensdauer. In diesem Fall kommt der aus dem Zeitstanddiagramm gewonnene Exponent q mehr dem Kriechexponenten n des Norton'schen Kriechgesetzes 3.9 nahe. Normalerweise ist der Rißwachstumsexponent N größer als der Nortonexponent n .

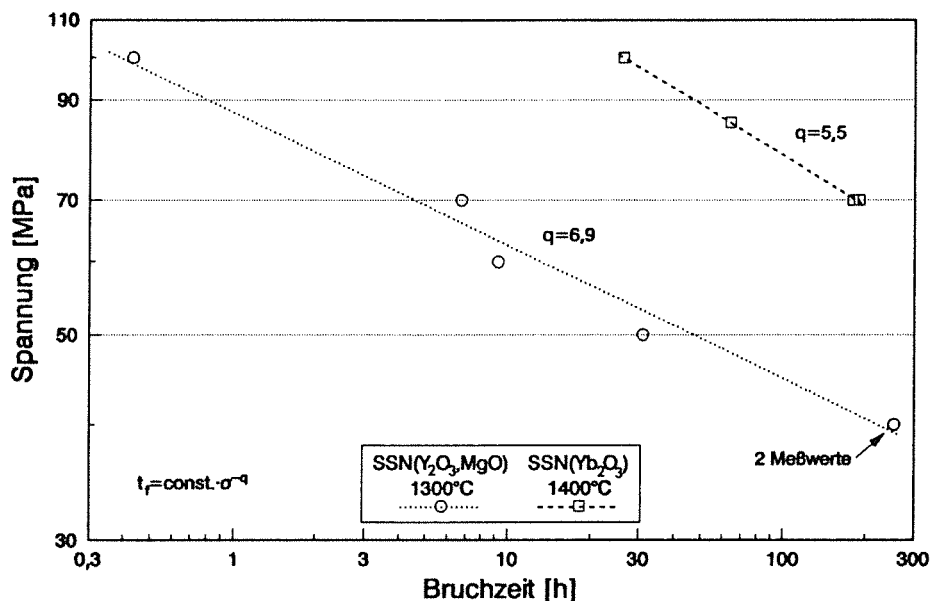


Abb. 7.26: Zeitstanddiagramm der geprüften Materialien

Im untersuchten Spannungsbereich kann bei den beiden geprüften Materialien keine unterschiedliche Steigung für größere und kleinere Spannungen erkannt werden. Die geringe Probenzahl reicht jedoch für eine eindeutige Aussage nicht aus.

Bei beiden Materialien entspricht der aus der Steigung der Ausgleichsgeraden gewonnene Exponent q nicht dem mit der minimalen Kriechgeschwindigkeit berechneten Nortonexponenten n . Bei SSN(Y₂O₃, MgO) ergibt sich für 1300°C und den an-

gegebenen Spannungen ein Kriechexponent von 6,0; abweichend davon ermittelt man aus dem Zeitstanddiagramm einen q -Wert von 6,9. Für SSN(Yb_2O_3) liegen die Verhältnisse ähnlich; auch dafür ergibt sich mit $n = 4,6$ für 1400°C bei den angegebenen Spannungen ein kleinerer Nortonexponent, als aus der Steigung des Zeitstanddiagrammes mit $q = 5,5$ zu erwarten wäre.

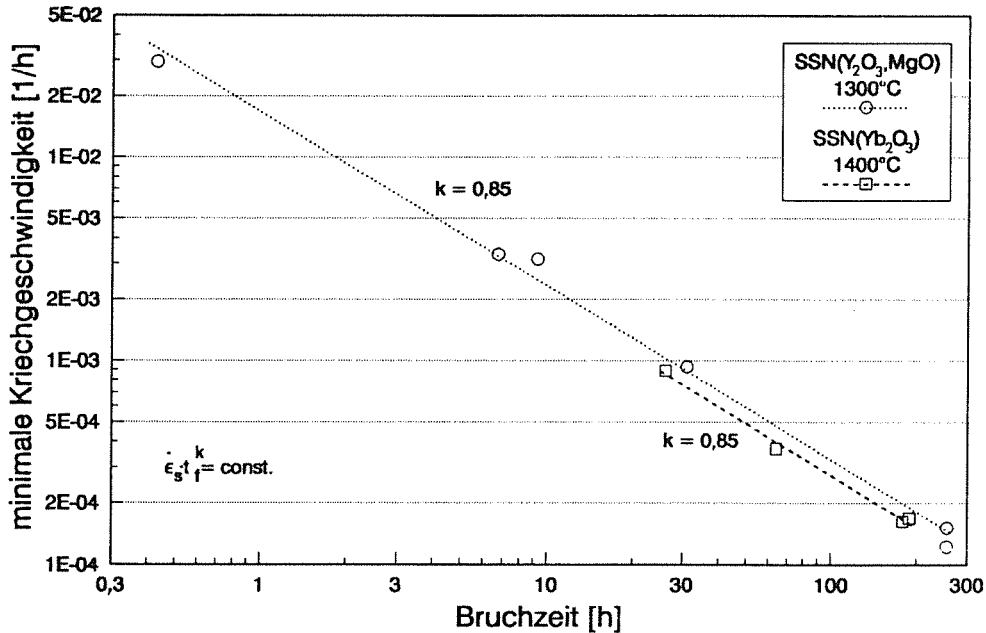


Abb. 7.27: Überprüfung der Gleichung 5.6

Eine Überprüfung des Ansatzes nach Monkman-Grant (siehe Kapitel 5.3.3.) kann mit Hilfe der Abbildung 7.27 erfolgen. Falls dieser Ansatz bei den Materialien zutrifft, müssen sich die gemessenen stationären bzw. minimalen Kriechgeschwindigkeiten über der Lebensdauer in doppellogarithmischer Auftragung an eine Gerade mit der Steigung -1 anpassen lassen. Bei den jeweiligen Belastungsbedingungen trifft dies für beide Materialien nur sehr angenähert zu. Es gilt ein modifizierter Ansatz der Form

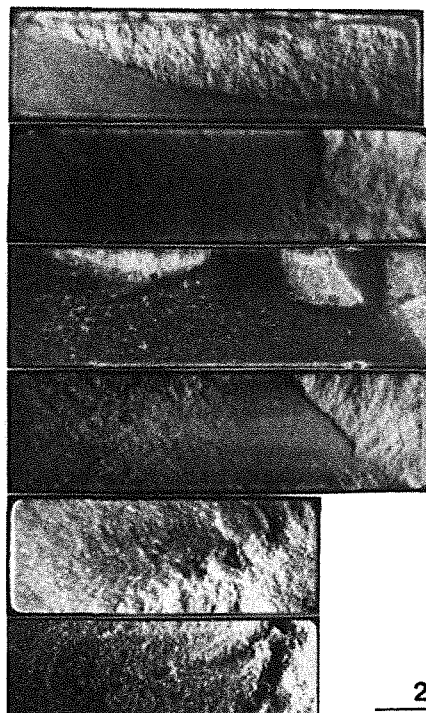
$$\dot{\epsilon}_s \cdot t_f^k = \text{const.} \quad (7.16),$$

wobei k für beide Werkstoffe 0,85 ist.

Eine Untersuchung der bruchauslösenden Fehlstellen bei den gebrochenen Proben hat für beide Materialien ergeben, daß

auch bei den höchsten angewandten Kriechspannungen kein Probenbruch eindeutig einem bereits vor Versuchsbeginn existierenden Gefügefehler zugeschrieben werden kann. Das Versagen der Zugproben dürfte von Oxidationsschädigungen an der Probenoberfläche ausgehen, die sich während des Versuchs ausbilden.

Auf den Bruchflächen lassen sich die Bereiche des unterkritischen Rißwachstums durch ihre sehr viel rauhere Oberfläche im Lichtmikroskop klar vom überkritischen Rißbereich abgrenzen. Nach Versuchsende wird der Ofen zwar sofort abgeschaltet, da die Proben aber im Ofen verbleiben, verglast die Bruchoberfläche und die Entscheidung, ob ein inter- oder transkristallines Bruchgeschehen vorliegt, ist aus der mikroskopischen Betrachtung der Bruchflächen nicht zweifelsfrei zu klären. Jedoch dürfte sich bei langsamem Rißwachstum ein überwiegend interkristallines Bruchgefüge zeigen, während die glatte Restbruchfläche auf größere transkristalline Anteile hinweist.



SSN(Y_2O_3, MgO): 1350°C, 20/30 MPa
 $\epsilon_{\text{Bruch}} = 61,9 \text{ o/oo}$, $t_f = 634 \text{ h}$

SSN(Y_2O_3, MgO): 1300°C, 70 MPa, 500 h voroxid.
 $\epsilon_{\text{Bruch}} = 9,5 \text{ o/oo}$, $t_f = 17 \text{ h}$

SSN(Y_2O_3, MgO): 1250°C, 100 MPa
 $\epsilon_{\text{Bruch}} = 25,7 \text{ o/oo}$, $t_f = 15 \text{ h}$

SSN(Y_2O_3, MgO): 1200°C, 100 MPa
 $\epsilon_{\text{Bruch}} = 23,6 \text{ o/oo}$, $t_f = 81 \text{ h}$

SSN(Yb_2O_3): 1400°C, 40/60/80 MPa
 $\epsilon_{\text{Bruch}} = 31,9 \text{ o/oo}$, $t_f = 250 \text{ h}$

SSN(Yb_2O_3): 1400°C, 100 MPa
 $\epsilon_{\text{Bruch}} = 26,7 \text{ o/oo}$, $t_f = 26 \text{ h}$

Abb. 7.28: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Bruchflächen nach Kriechversuchen

Abbildung 7.28 zeigt anhand von Aufnahmen der Bruchflächen für beide Materialien beispielhaft die Ausdehnung der Zone unterkritischen Rißwachstums, erkennbar an der rauheren Oberfläche, die auch über 50 % der Bruchoberfläche ausmachen kann. Die jeweiligen Versuchsbedingungen sind den Bildunterschriften zu entnehmen.

Die Probenbrüche erfolgten bei allen Zugkriechversuchen innerhalb des Dehnungsmeßquerschnittes. Dies kann als sicheres Indiz dafür gewertet werden, daß an den Übergangsstellen der Probenkontur zu den Einspannwinkeln keine schädlichen Spannungsüberhöhungen auftreten.

Wie auf Abbildung 7.29 zu sehen, nimmt die Bruchdehnung für beide Materialien bei den jeweiligen Temperaturen und Spannungen mit zunehmender Spannung ab. Bei alleiniger Wirkung des Kriechbruchmechanismus müßte sich eine annähernd konstante Bruchdehnung ergeben, da dann in erster Näherung der Schädigungsgrad des gesamten geprüften Volumens das Kriterium für das Versagen der Zugprobe ist. Unabhängig von der angelegten Spannung müßten die Zugproben bei vergleichbaren Schädigungsgraden brechen, unter der Voraussetzung, daß gleiche Kriechschädigungsgrade mit vergleichbaren Kriechdehnungen korrelieren.

Trotz der wenigen zur Verfügung stehenden Proben bei beiden Materialien wurden, wie auf Abbildung 7.30 zu sehen, zwei Versuche an SSN(Y_2O_3, MgO) und ein Versuch an SSN(Yb_2O_3) nachgefahren, mit dem Ziel, Aussagen über die Streuung der Versuchsergebnisse zu erhalten. Bei 1300°C und 40 MPa ergibt sich nahezu Übereinstimmung der SSN(Y_2O_3, MgO)-Kriechkurven. Bruchzeit und Bruchdehnung der Parallelversuche sind praktisch identisch. Jedoch auch die anderen beiden Nachfahrversuche weisen beim Vergleich von Lebensdauer und Bruchdehnung recht kleine Streuungen auf. Dies deutet auf eine homogene und vergleichbare Mikrostruktur bei den einzelnen Zugproben hin. Deshalb ist es zu rechtfertigen, daß trotz kleiner Datenbasis allgemeingültige Aussagen zum Kriechverhalten dieser Materialien gemacht werden.

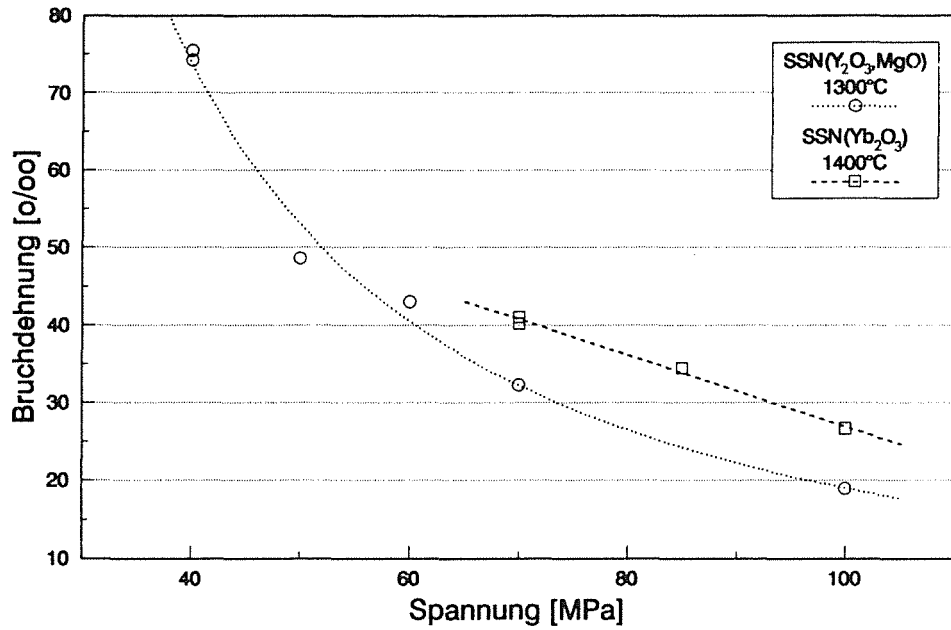


Abb. 7.29: Abhängigkeit der Bruchdehnung von der Kriechspannung

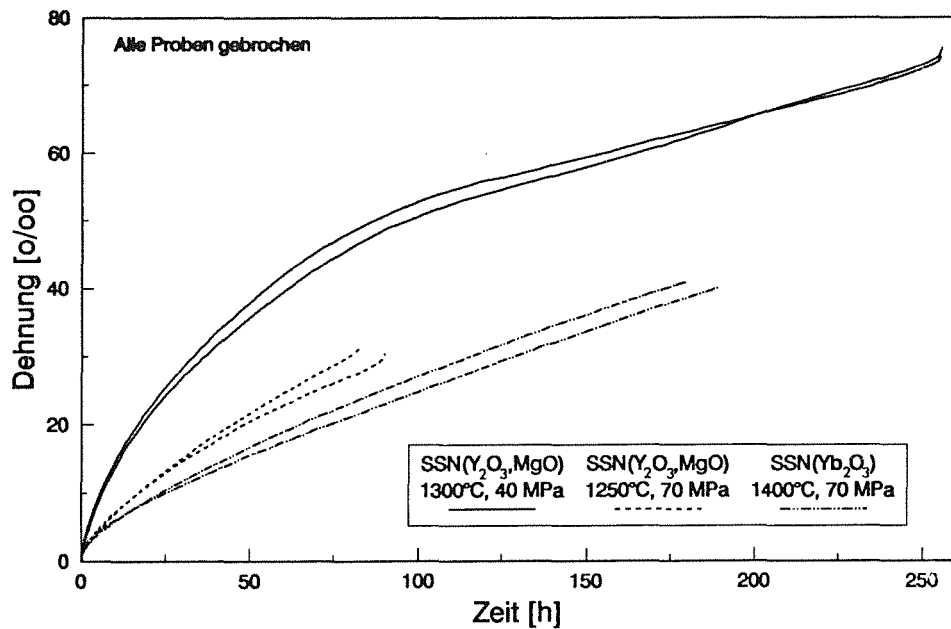


Abb. 7.30: Kriechversuche bei jeweils identischen Bedingungen zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse

8. Vergleich von Biegekriechen und Zugkriechen

8.1. Experimentelle Beobachtungen bei SSN(Y_2O_3, MgO) und SSN(Yb_2O_3)

Für die Biegekriechversuche an SSN(Y_2O_3, MgO) und SSN(Yb_2O_3) wurden Biegestäbchen in den Abmessungen $3,5 \times 4,5 \times 45 \text{ mm}^3$ in Vierpunktbiegung getestet. Die innere Stützweite beträgt 20 mm, die äußere 40 mm. Die Kriechdehnung der Zugrandfaser wurde aus der gemessenen Probendurchbiegung unter der Voraussetzung der Gültigkeit der Bernoulli-Hypothese berechnet [45]. Versuchsaufbau und Versuchsauswertung des Biegekriechversuchs sind z.B. in [55] genau erläutert. Die Biegestäbchen wurden dabei aus denselben Platten herausgearbeitet, aus denen auch die Zugproben stammen, um größtmögliche Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

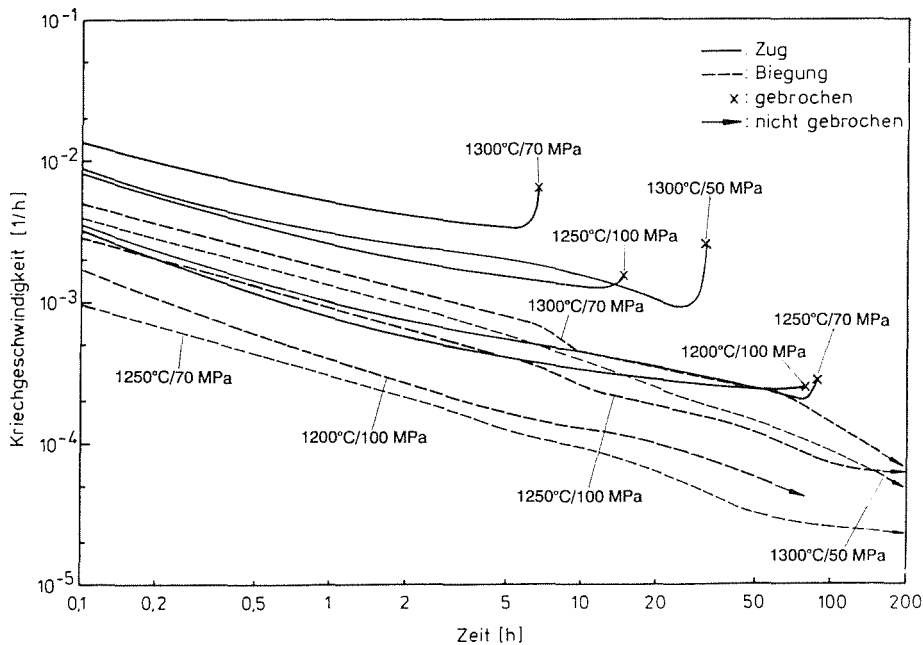


Abb. 8.1: Vergleich von Zug- und Biegekriechkurven von SSN(Y_2O_3, MgO)

In Abbildung 8.1 sind typische Biegekriechkurven von SSN(Y_2O_3, MgO) zusammen mit den Zugkriechkurven, die bei gleichen Temperaturen unter den selben Nominalspannungen erhalten wurden, dargestellt. Die Kriechgeschwindigkeiten bei Biege- und Zugbelastung differieren ungefähr um eine Größenordnung, wobei zu Beginn des Versuchs (Aufzeichnung ab 0,1 h) der Unterschied etwas kleiner ist. Unmittelbar

nach Lastaufbringung dürfte zwischen Biege- und Zugkriechversuch bei gleicher Nennspannung keine Differenz in den Kriechgeschwindigkeiten vorhanden sein. Besonders beim Zugkriechversuch treten jedoch anlagenbedingt Lastaufbringungsprobleme auf, die eine Auswertung der Kriechkurven erst ab etwa 5 Minuten ermöglichen. Sowohl die dargestellten Zug- als auch Biegekriechkurven lassen keine stationären Zustände erkennen.

Die durch die Spannungsrelaxation der Zugrandfaser der Biegeprobe verursachte zusätzliche Abnahme der Kriechgeschwindigkeit (siehe Kapitel 3.2.) ist offensichtlich, wenn die Zugkriechversuche mit voraussetzungsgemäß konstanter Spannung zu Vergleichszwecken herangezogen werden. Gegen Ende des Zugkriechversuchs wird die Abweichung zwischen den Kriechgeschwindigkeiten bei Zug und Biegung immer größer. Eine mögliche Begründung hierfür sind die innerhalb dieser Prüfzeiten anscheinend noch nicht abgeschlossenen Spannungsumverteilungen in den Biegebalken. Als weitere Ursache für das fortschreitende Auseinanderdriften von Zug- und Biegekriechversuch ist auch ein verstärktes riß- und poreninduziertes Kriechen in der Zugprobe infolge der höheren Spannung denkbar. Auch das Verhältnis S von Druck- und Zugspannungen für gleiche Kriechgeschwindigkeiten (siehe Kapitel 3.2.) kann durch oxidativen Angriff beeinflusst werden, so daß sich eine ständig ändernde Kriechkinetik im Biegebalken während der Versuchszeit ergibt.

Die Auswirkung der Spannungsrelaxation zeigt sich weiterhin in völlig unterschiedlichen Lebensdauerwerten bei Zug- und Biegebelastung. Während die in Abbildung 8.1 dargestellten Zugkriechversuche ausnahmslos durch Probenbruch beendet wurden, trat bei den Biegekriechversuchen kein Probenbruch auf. Zurückzuführen ist dies auf durch Spannungsrelaxation entschärfte Zugspannungen in der versagensrelevanten Probenrandschicht der Biegeproben.

Abbildung 8.2 zeigt Vergleichsversuche am zweiten geprüften Material. Auch bei diesem Material liegen die Kriechge-

schwindigkeiten im Biegeversuch ab der Aufzeichnungsdauer von 0,1 Stunden deutlich unter denen des Zugkriechversuchs bei gleichen Nennbelastungen. Wiederum steigt die Differenz zwischen Biege- und Zugkriechgeschwindigkeit mit zunehmender Versuchsdauer. Besonders beim Vergleich der Versuche bei 100 MPa fällt auf, daß der im Zugversuch erkennbare stationäre Bereich im Biegeversuch im Bereich der Aufzeichnungsdauer nicht vorhanden ist.

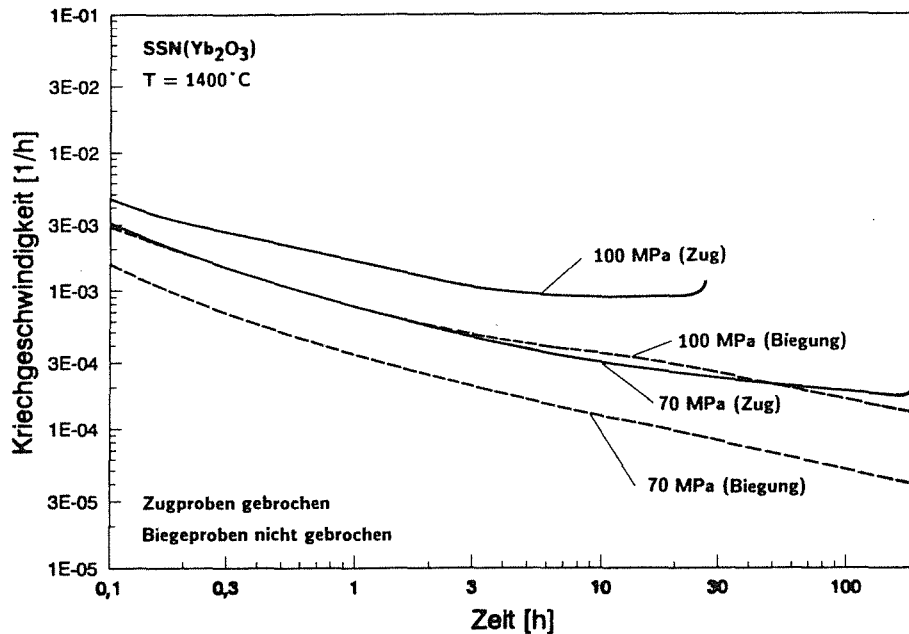


Abb. 8.2: Vergleich von Zug- und Biegekriechkurven von SSN(Yb₂O₃)

8.2. Rechnerischer Vergleich von Biege- und Zugkriechversuchen bei SSN(Y₂O₃, MgO)

Da Biegeversuche wesentlich einfacher durchzuführen sind, stellt sich die Frage, ob Zugkriechversuche nicht durch Biegekriechversuche zu ersetzen sind. Dies setzt jedoch voraus, daß die Kriechkinetik des Werkstoffs bei Prüftemperatur sowohl im Zug- als auch im Druckbereich bekannt ist. Nach [55,61] kann dann über die Berechnung der Spannungsverteilung im Biegebalken die Kriechverformung der Zugrandfaser als Funktion der Zeit bestimmt werden.

Zunächst ist es naheliegend die minimalen Kriechgeschwindigkeiten zwischen Zug und Biegung ineinander umzurechnen.

Dazu ist es notwendig die Spannungsumverteilung der Zugrandfaser durch Relaxation mit Hilfe von Gleichung 3.19 zu berechnen. Bei Kenntnis der Nennspannung σ_n , des Spannungsexponenten n und des Asymmetriefaktors S kann die Zugspannung der Zugrandfaser bzw. deren Kriechgeschwindigkeit bei Gültigkeit des Norton'schen Potenzansatzes (Gleichung 3.9) bestimmt werden. Die Überprüfung dieses einfachen Ansatzes kann mit Hilfe von Kriechversuchen erfolgen, wobei die Nennspannung beim Biegekriechversuch anhand von Gleichung 3.19 so festgelegt wird, daß nach abgeschlossener Spannungsumverteilung die Zugrandfaser mit derselben Zugspannung belastet ist wie eine unter Zug kriechende Probe bereits von Versuchsbeginn an. Damit sollte sich in Zug und Biegung etwa dieselbe minimale Kriechgeschwindigkeit ergeben.

Trotz der problematischen Bestimmung des Spannungsexponenten mit minimalen Kriechgeschwindigkeiten zu verschiedenen Zeiten (siehe Kapitel 7.1.1.1.) wurde für 1300°C der so ermittelte n -Wert von 6 der Rechnung zugrunde gelegt. Als Asymmetriefaktor S wurde versuchsweise 7 angenommen [102]. Um deshalb bei 1300°C im Biegeversuch in der Zugrandfaser die Spannung 40 MPa zu erreichen, ist danach eine Nennspannung von ca. 93 MPa erforderlich. Bei 1250°C mit $n = 5$ und ebenfalls $S = 7$ gerechnet, ergibt sich für eine Randfaser-spannung von 70 MPa eine Nennbiegespannung von ca. 155 MPa. Für diese beiden Beispiele ist das Ergebnis in Abbildung 8.3 wiedergegeben. Zunächst fällt auf, daß die Biegekriechversuche in beiden Fällen bei Berücksichtigung der Materialstreuung ungefähr zu den gleichen minimalen Kriechgeschwindigkeiten führen, daß jedoch die Biegekriechversuche in beiden Fällen kürzere Lebensdauerwerte ergeben als die Zugversuche. Die unterschiedlichen Bruchzeiten deuten darauf hin, daß zu Beginn des Versuchs, also vor der abgeschlossenen Spannungsrelaxation, das Material durch die hohe Zugspannung der Zugrandfaser bereits vorgeschädigt wurde, wobei sich dieser Effekt bei der höheren Temperatur deutlicher bemerkbar macht. Die zu Beginn höhere Kriechgeschwindigkeit beim Biegeversuch ist ebenfalls auf eine noch

nicht abgeschlossene Relaxation zurückzuführen. Aus den Versuchen ist indirekt zu folgern, daß die gewählte Größenordnung des Asymmetriefaktors S bei diesem Material unter den genannten Prüfbedingungen zutreffend sein dürfte.

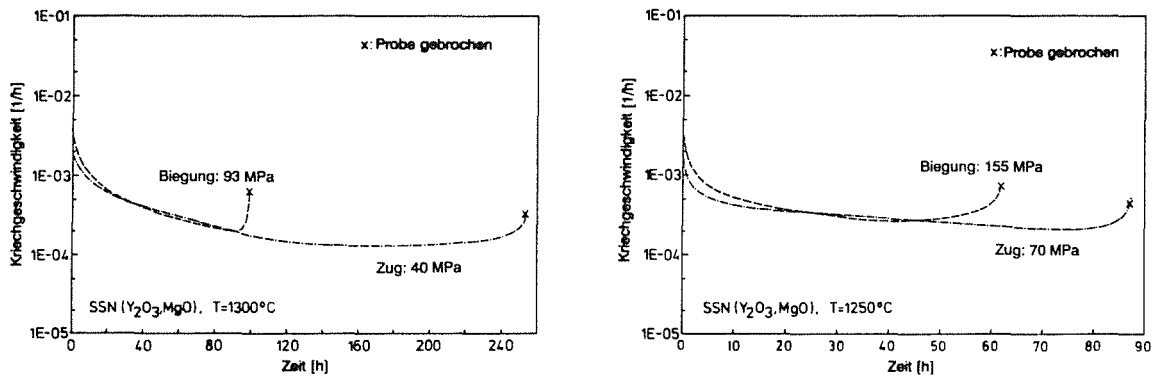


Abb. 8.3: Biege- und Zugkriechversuche im Vergleich nach einer Umrechnung der minimalen Kriechgeschwindigkeiten

Fett et al. haben in [62] versucht, aus gemessenen Biegekriechkurven die Zugkriechkurven für SSN(Y₂O₃, MgO) vorherzusagen. Als Kriechgesetz, an das die gemessenen Biegekriechkurven angepaßt wurden, wurde ein Dehnungsverfestigungsansatz nach Gleichung 7.6 gewählt, wobei die obere Summationsgrenze zweckmäßigerweise wieder auf 2 gesetzt wurde. Allgemein kann die Kriechkinetik im Biegebalken wiederum nach Fett [61] durch eine Differentialgleichung der Gestalt

$$\dot{\epsilon}^* = -\dot{\epsilon}_c + \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \dot{\epsilon}_c dy + \frac{3}{2} \cdot y \int_{-1}^1 \dot{\epsilon}_c y \cdot dy \quad (8.1)$$

beschrieben werden, wobei $\dot{\epsilon}_c$ die lokale Kriechgeschwindigkeit und y der auf die halbe Probenhöhe bezogene Mittelfaserabstand ist. Die im Biegeversuch zu messende Randfaserdehnung ist gegeben durch

$$\epsilon^* = \frac{3}{2} \int_{-1}^1 \epsilon_c y \cdot dy \quad (8.2).$$

Durch unsymmetrisches Kriechen, herrührend aus unterschiedlichem Kriechverhalten unter Zug und Druck, kommt es beim Biegeversuch zu einer durch die Durchbiegungsmessung nicht zu erfassenden Verlängerung der Probe

$$\epsilon^+ = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \epsilon_c dy \quad (8.3).$$

Für SSN(Y_2O_3, MgO) wurde angenommen, daß kein unsymmetrisches Kriechen auftritt, d.h. ϵ^+ wurde bei der Anpassung des Kriechgesetzes nicht berücksichtigt. Begründet wurde die Vernachlässigung damit, daß unmittelbar zu Beginn der Biegekriechversuche das Material unter Zug- und Druckbeanspruchung näherungsweise gleiches Kriechverhalten zeigt. Das aus den Biegekriechkurven hergeleitete Kriechgesetz ist demzufolge aus dem Anfangsbereich der Kriechverformung bestimmt und zu längeren Zeiten hin extrapoliert worden.

Wird Gleichung 7.6 in 8.2 und 8.1 eingesetzt und numerisch integriert, führt dies zu ϵ^* als Funktion der Zeit. Dabei wurden die optimalen Koeffizienten $B_{\nu\mu}$ durch eine Minimierung der Abstandsquadrate zwischen gemessenen und gerechneten Biegekriechkurven bestimmt. Das Ergebnis dieser Vorgehensweise ist in Abbildung 8.4 dargestellt, wo die aus den Biegeversuchen vorhergesagten Zugkriechkurven mit gemessenen Zugkriechkurven bei $1250^\circ C$ in einem $\log \epsilon - \log t$ -Diagramm verglichen werden. Es fällt auf, daß für längere Zeiten die Abweichung zwischen Vorhersage und Messung immer größer wird. Dies wird größtenteils auf die Vernachlässigung des unsymmetrischen Kriechens zurückgeführt. Ein weiterer Grund für die Diskrepanz könnte durch chemische Veränderungen im Werkstoff z.B. durch Oxidation gegeben sein, da die Prüfquerschnitte von Zug- und Biegeproben nicht gleich sind.

Die Umrechnungsversuche von Biege- in Zugkriechkurven oder umgekehrt zeigen deutlich die Problematik einer solchen Vorgehensweise. Zunächst ist bei einer kompletten Umrechnung, also sowohl im Primär- als auch im Sekundärbereich, ein aufwendiges mathematisches Verfahren erforderlich. Weiterhin werden Annahmen hinsichtlich des asymmetrischen Kriechverhaltens unter Zug- und Druckspannungen erforderlich, die am einfachsten durch Zug- und Druckkriechversuche an dem betreffenden Material zu überprüfen sind. Literatur-

angaben zum asymmetrischen Kriechen können lediglich zur ersten Abschätzung herangezogen werden, da, wie auch innerhalb dieser Arbeit gezeigt, große Streuungen zwischen verschiedenen Si_3N_4 -Werkstoffen zu erwarten sind. Bei stationären Kriechzuständen kann die Messung der Unsymmetrie im Kriechverhalten unter Zug- und Druckbeanspruchung nach [42] z.B. durch eine Messung der Probenverlängerung erfolgen. Durch ein aufwendiges Verfahren kann jedoch nach [119] durch unterbrochene Biegekriechversuche mit einer jeweiligen Messung der Probenverlängerung auch im Primärbereich die Fortentwicklung der Unsymmetrie mit fortschreitender Versuchszeit bestimmt werden.

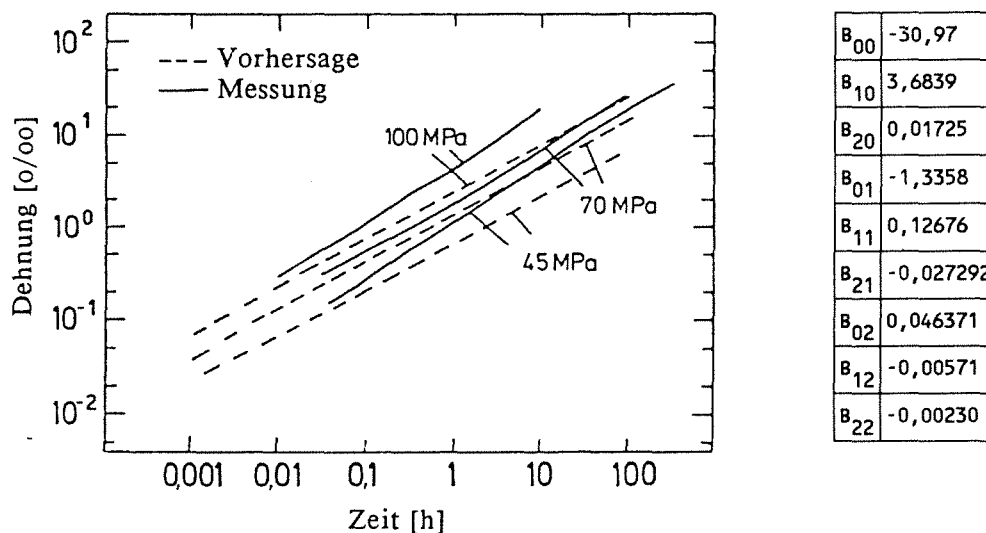


Abb. 8.4: Mit Hilfe der Gleichungen 7.6, 8.1 und 8.2 aus Biegekriechversuchen vorhergesagte und gemessene Zugkriechkurven von $\text{SSN}(\text{Y}_2\text{O}_3, \text{MgO})$ nach [62]

9. Diskussion der Versuchsergebnisse

Zunächst soll die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Zugkriechapparatur einer kritischen Bewertung unterzogen werden. Das gewählte Prüfkonzep mit starr am Querhaupt und am Prüfmaschinentisch befestigten Zugstangen setzt bei jeder Zugprobe eine Kontrolle der Biegemomente durch DMS voraus. Durch die beschriebene Vorrichtung können die Biegemomente minimiert werden. Ideal wäre eine Optimierung des Zugsystems dahingehend, daß sich über den gesamten zur Verfügung stehenden Kraftbereich ein minimales Biegemoment ergibt. Dies ist z.B. für die Messung der Zugfestigkeit äußerst wichtig, da die Bruchlast zu Beginn des Versuchs nicht zur Ausrichtung des Zugsystems angefahren werden kann. Der Vorteil des Kriechversuchs besteht in der vor Versuchsbeginn festliegenden Zugkraft, bei der das Zugsystem abgeglichen werden kann. Ist ein Spannungswechselfersuch geplant, muß die Ausrichtung entsprechend sorgfältiger vorgenommen werden. Eine Kontrolle der Ausrichtung bei Prüftemperatur kann mit DMS nicht vorgenommen werden. Voraussetzung dafür wären zusätzliche Hochtemperaturaufnehmer, die die Kriechdehnung möglichst auf allen vier Seiten abgreifen. Eine optimale Ausrichtung wäre dann erreicht, wenn alle damit aufgenommenen Kriechkurven zur Deckung gelangten. Es darf jedoch nicht übersehen werden, daß auf diese Weise keine Ausrichtung der Probe vor Versuchsbeginn durchgeführt werden kann, da bei Prüftemperatur nach Aufbringung der Prüfkraft der Werkstoff normalerweise sofort kriecht. Eine solche Anordnung kann also nur Kontrollfunktion für die Ausrichtgüte haben.

Die Auflösung des Dehnungsmeßsignals von $\pm 1 \mu\text{m}$ ist für Kriechuntersuchungen ausreichend. Für die Bestimmung von Hochtemperatur-E-Moduli müssen jedoch bessere Auflösungen gefordert werden. In diesem Zusammenhang wären z.B. Fragestellungen der E-Moduländerungen durch Kriechschädigungsmechanismen während eines Kriechversuchs von Bedeutung. Wird beispielsweise bei einem Werkstoff mit einem E-Modul von 250 GPa die Spannung um 50 MPa geändert, führt dies bei ei-

ner Meßlänge von 17 mm auf eine Längenänderung von nur 3,4 μm . Dieser Wert liegt nur wenig über dem Rauschpegel des Systems. E-Moduli und E-Moduländerungen sind deshalb mit einem solchen System nicht zu erfassen. Das Hauptaugenmerk für eine Verbesserung der Aufzeichnungsgüte bei dem entwickelten Zugsystem ist auf einen optimal gestalteten Ofeninnenraum zu richten. Entscheidend ist dabei eine maximale Verkürzung der Meßfühler im heißen Ofenbereich, eine direkte Folgerung aus den in Kapitel 4.4. beschriebenen Versuchen mit Al_2O_3 - und SiC-Meßfühlern. D.h., von Vorteil sind kompakt gebaute Öfen mit kleinsten Heizraumdurchmessern. In der Regel werden jedoch die Temperaturprofile bei kleinen Öfen schlechter, wenn diesem nicht durch Mehrzonenheizungen entgegengewirkt wird.

Ein dritter Kritikpunkt betrifft die verwendete Zugprüfmaschine selbst. Wie in Kapitel 7. ausgeführt, werden für die Bestimmung der Kennwerte für das Primärkriechen die Kriechkurven möglichst unmittelbar nach Lastaufbringung benötigt. Dies setzt eine schnelle und reproduzierbare Lastaufbringung voraus, wie sie mit der zur Verfügung stehenden Prüfmaschine nicht erreichbar ist. Als eine Alternative zu einer geregelten Prüfmaschine bietet sich beim Kriechversuch die Verwendung einer gewichtsbelasteten Prüfmaschine an. Wird z.B. eine Gewindespindel zur Absenkung des Gewichts verwendet, kann bei diesem Prüfmaschinentyp eine stoßfreie und doch sehr schnelle Kraftaufbringung realisiert werden.

Der zweite Teil der Diskussion beschäftigt sich mit den in den Ergebniskapiteln 7. und 8. dargestellten Meßergebnissen. Die beiden untersuchten SSN-Werkstoffe weisen nicht nur ein sehr unterschiedliches Kriechverhalten, sondern auch abweichende Raumtemperaturfestigkeiten auf. Die Ergebnisse lassen SSN(Y_2O_3 ,MgO) eher für Anwendungen bei Raumtemperatur bis unterhalb T_g infrage kommen, da speziell eine sehr gute Raumtemperaturfestigkeit gemessen wurde. SSN(Yb_2O_3) dagegen zeigt deutlich bessere Kriech Eigenschaften. Eine Erklärung für das unterschiedliche Kriechverhalten

ten der beiden SSN-Qualitäten kann mit Hilfe der jeweiligen Mikrostruktur gegeben werden.

Kriechen ist ein Volumeneffekt, so daß zumindest für den Anfangsbereich des Kriechens eventuelle Veränderungen auf der Probenoberfläche durch z.B. oxidativen Angriff gegenüber dem Materialinnern vernachlässigt werden können. Die Korngrenzenphase von SSN(Y_2O_3, MgO) besteht neben kristallinen Y-Verbindungen aus einer Mg-reichen Glasphase. Diese Glasphase ist es, die das Kriechverhalten dieses Werkstoffs negativ beeinflusst. Die bekannten Kriechmechanismen, Korngrenzengleiten, Porenbildung und Porenwachstum, sowie Porenvereinigung zu Rissen können bei diesem Material wirksam werden. Als Beispiel ist eine typische bei diesem Material auftretende Kriechschädigung, nämlich Kornseparation mit Glasbrückenbildung, in Abbildung 9.1 dargestellt. Im Ausgangszustand wurden derartige Gefügeschädigungen nicht beobachtet.

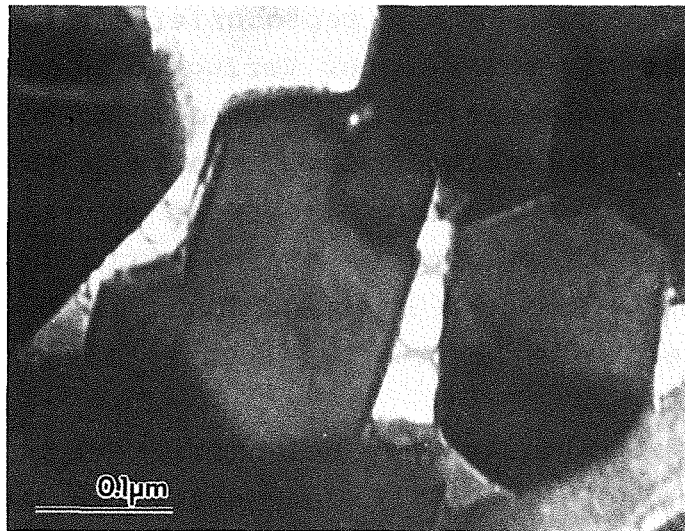


Abb. 9.1: TEM-Aufnahme einer Glasbrückenbildung nach Kornseparation, Zugkriechversuch bei 1300°C und 40 MPa, SSN(Y_2O_3, MgO) [64]

Wie in Kapitel 7.1.2. ausgeführt, kommt es bei diesem Werkstoff durch oxidationsbegleitende Mechanismen zu einer Veränderung der Glasphase während des Versuchs. Mittels der Mikrosondenanalysetechnik konnte gezeigt werden, daß die Probenschichten unterhalb der äußersten Oxidschicht an den Elementen Y, Mg, und Zr gegenüber der Probenmitte verarmt

sind. Da diese Elemente im Ausgangsmaterial in der Sekundärphase zu finden sind, bedeutet dieser Befund eine Verarmung im wesentlichen der Glasphase an diesen Elementen, wobei die spezifischen Eigenschaften dieser amorphen Phase verändert werden. Die Folge ist eine Erhöhung der Viskosität der Glasphase. Zusammen mit einer eventuell stattfindenden Reduktion der Glasphase durch Auskristallisation führt dies zu den beobachteten Veränderungen in der Kriechkinetik nach Glühbehandlungen an Luft [46]. Die sehr ausgeprägten Primärbereiche der Kriechkurven für SSN(Y_2O_3 ,MgO) dürften ihre Ursache also in einer über die Versuchszeit fortschreitenden chemischen und strukturellen Änderung der interkristallinen Phase haben. Ein weiterer möglicher Mechanismus, der auf abnehmende Kriechgeschwindigkeiten führt, ist durch eine Erschwerung des viskosen Abgleitens durch eine zunehmende Verhakung von Körnern gegeben [46]. Die hohen Kriechspannungsexponenten von 6,0 bzw. 5,0 bei 1300 bzw. 1250°C gehen zumindest teilweise auch auf die beschriebenen chemisch-strukturellen Veränderungen zurück, da die minimalen Kriechgeschwindigkeiten bei vollkommen unterschiedlichen Versuchszeiten aufgetreten sind. Die Spannungsexponenten n_Z und damit auch n_D sind größer 1. Spannungsexponenten von 1 ergäben sich für ein viskoses Fließen der Glasphase bzw. für ein Diffusionskriechen [115]. Die nach Kriechversuchen gefundenen Poren bewirken durch Kerbeffekte eine Spannungsüberhöhung. Dies führt zu nichtlinearen Spannungsabhängigkeiten der Kriechgeschwindigkeiten und damit zu Spannungsexponenten größer 1. Sowohl chemische Veränderungen als auch Kriechschädigungsmechanismen tragen also zur hohen Spannungsabhängigkeit der Kriechkurven bei.

Die bei der Analyse des Primärkriechens bei SSN(Y_2O_3 ,MgO) bestimmten Größen n_Z und n_D bzw. Q_Z und Q_D können wie gezeigt als mathematische Anpaßgrößen über den Verfestigungsexponenten p jeweils ineinander umgerechnet werden. Anschaulicher und realistischer sind jedoch die mit dem Zeitverfestigungsansatz ermittelten Werte n_Z und Q_Z , da wegen des starken Einflusses der Glühdauer auf die Kriechkinetik

diese Werte bei vergleichbaren chemischen Materialzuständen ermittelt werden.

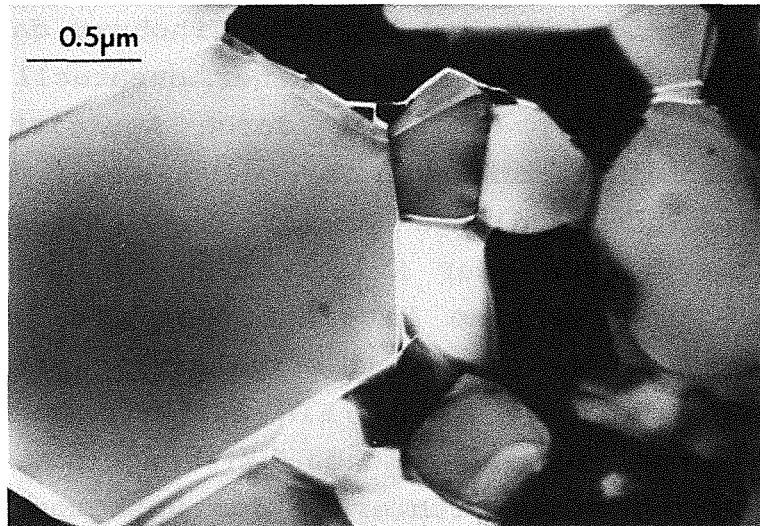


Abb. 9.2: TEM-Aufnahme einer SSN(Yb_2O_3)-Zugprobe nach Kriechversuch bei 1400°C und 70 MPa

Bei SSN(Yb_2O_3) hingegen konnte ein hoher Grad an Auskristallisation der Korngrenzenphase nachgewiesen werden [120]. Dies äußert sich unmittelbar in einem sehr viel höheren Kriechwiderstand verglichen mit SSN(Y_2O_3 , MgO). Welche Vorgänge führen bei einem solchen Material vor allem bei niedrigen Spannungen zu ausgedehnten Bereichen mit abnehmenden Kriechgeschwindigkeiten, wie sie durch den Zugkriechversuch bei $\sigma = \text{const.}$ eindeutig nachgewiesen wurden? Geht man davon aus, daß kleinste Restmengen an Glasphase auch bei diesem Material vorhanden sind, könnte eine ähnliche Modellvorstellung wie bei SSN(Y_2O_3 , MgO) abnehmende Kriechgeschwindigkeiten erklären. Wahrscheinlicher ist jedoch ein Ansatz, der sich auf Nachuntersuchungen gekrochener Proben im TEM stützt. Beispielhaft zeigt Abbildung 9.2 eine TEM-Aufnahme einer bei 1400°C und 70 MPa gekrochenen Zugprobe. Ein Netzwerk von Rissen durchzieht die Probe an den Korngrenzen. Im Ausgangszustand wurde ein solches Rißnetzwerk nicht beobachtet. Die Entstehung dieser Risse kann man sich folgendermaßen erklären. Geht man davon aus, daß eine thermische Fehlpassung zwischen kristalliner Korngrenzenphase, auf dem Bild dunkel, und $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ besteht, können

bereits bei der Herstellung des Materials durch Thermospannungen Rißkeime eingebracht werden. In [121] wird darauf hingewiesen, daß der thermische Ausdehnungskoeffizient von Yttrium-Silizium-Oxinitrid ungefähr zweimal so groß ist als der für $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Ähnlich große Unterschiede in der thermischen Ausdehnung können auch für Ytterbium-Oxinitridphasen vermutet werden. Entscheidend ist also das zusammenhängende Volumen dieser Oxinitridphase sowie die Differenz im thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Korngrenzenphase und Korn. Größere Volumina an Oxinitridphasen führen bei unterschiedlichem Ausdehnungsverhalten unter Umständen zu sehr hohen Spannungen in der Grenzschicht, wobei es dann auch zur Entstehung von Mikrorissen kommen kann. Nach erfolgter Belastung wachsen dann günstig orientierte Mikrorisse unterkritisch bis sie durch z.B. große $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Körner gestoppt werden. Eine zunehmende Blockierung von Rissen führt dann zu einer makroskopisch meßbaren Abnahme der Kriechgeschwindigkeit. Statistisch gesehen werden zu Beginn des Kriechversuchs die meisten wachstumsfähigen Risse vorhanden sein. Wird ein derartiger Kriechschädigungsverlauf vorausgesetzt, könnte durch eine Minimierung bzw. Kornverkleinerung der kristallinen Korngrenzenphase eine Verbesserung nicht nur des Kriechverhaltens, sondern auch der Raumtemperaturfestigkeit erreicht werden. Wie aus Abbildung 9.2 zu sehen, nehmen die Yb-haltigen auskristallisierten Gefügebestandteile (dunkel) beträchtliche Ausmaße in der Größenordnung der kleineren Si_3N_4 -Körner an. In diesem Zusammenhang ist der Hinweis von Bressiani [122] interessant, daß eine Erweiterung der Anwendungsmöglichkeiten für $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -haltige Si_3N_4 -Mischkristallwerkstoffe eine Verringerung der $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -Korngröße erforderlich macht, da auch hier das Problem der stark unterschiedlichen thermischen Ausdehnung zwischen dem $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Mischkristall und $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ besteht, wodurch die Bruchspannung bei niedrigen Temperaturen herabgesetzt sowie die Thermoschockbeständigkeit verschlechtert wird.

Damit wird auch das in Kapitel 7.2.3. beschriebene Kriechverhalten, das für thermisch zyklerte Zugproben auf höhere

Kriechgeschwindigkeiten und kürzere Lebensdauerwerte führt, erklärbar. Durch das Zyklieren vor Versuchsbeginn oder durch unterbrochene Kriechversuche können die Mikrorisse im Probenvolumen unterkritisch wachsen. Die dann zu Kriechversuchsbeginn längeren Risse führen zu der beobachteten Verschlechterung des Kriechverhaltens.

Beim zweiten Material ist der Spannungsexponent mit 4,6 bei 1400°C etwas niedriger als bei SSN(Y₂O₃,MgO) bei 1300°C bzw. 1250°C. Da bei SSN(Yb₂O₃) zumindest bei den Prüfbedingungen keine die Kriechkinetik beeinflussenden chemischen Änderungen auftreten, kann diese hohe nichtlineare Abhängigkeit der minimalen Kriechgeschwindigkeit von der Spannung nur durch die beobachteten Kriechschädigungen in Form eines Rißnetzwerkes erklärt werden. Ähnlich wie die beobachtete Kriechporosität bei SSN(Y₂O₃,MgO) führen auch bei SSN(Yb₂O₃) die Risse zu einer Spannungsüberhöhung vor der Rißspitze. Da keine amorphe Phase nachweisbar ist, kann auch keine Rißabstumpfung durch viskoses Fließen beobachtet werden (Abbildung 9.2).

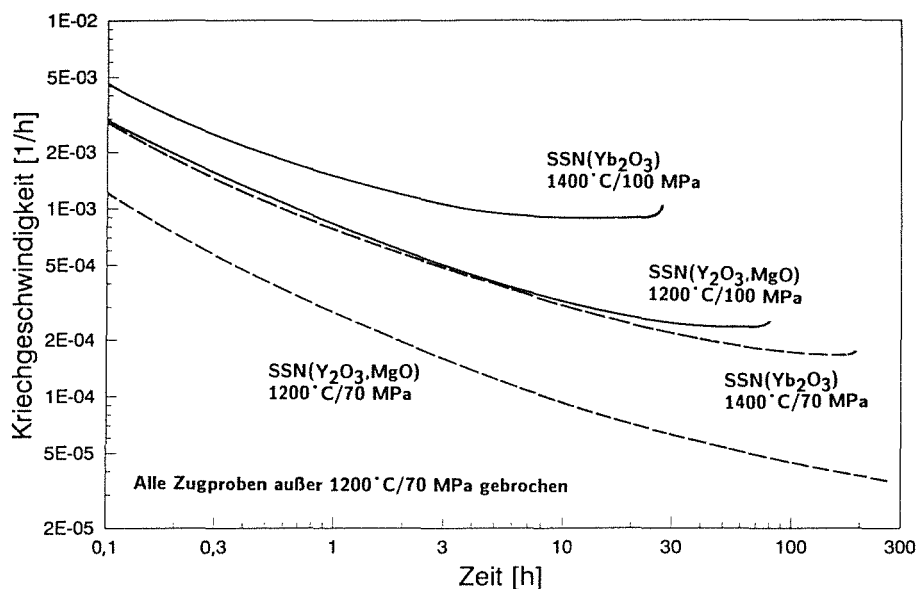


Abb. 9.3: Vergleich von Zugkriechkurven von SSN(Y₂O₃,MgO) und SSN(Yb₂O₃)

Ein Vergleich des Kriechverhaltens der beiden untersuchten Materialien ist in Abbildung 9.3 zu sehen. Da keine Versuche bei gleichen Temperaturen vorliegen, werden 1400°C-Zug-

kriechversuche von SSN(Yb_2O_3) 1200°C-Zugkriechversuchen von SSN($\text{Y}_2\text{O}_3, \text{MgO}$) gegenübergestellt. Die Kriechgeschwindigkeiten von SSN($\text{Y}_2\text{O}_3, \text{MgO}$) bei 1200°C/100 MPa und von SSN(Yb_2O_3) bei 1400°C/70 MPa sind vergleichbar. Auffällig ist, daß sich abweichend zu [95] die Primärbereiche der Kriechkurven nicht oder nur sehr unvollkommen an ein Potenzgesetz der Form $d\epsilon/dt = a \cdot t^{-C}$ anpassen lassen, da sich im $\log(d\epsilon/dt)$ - $\log(t)$ -Diagramm die Primärbereiche nicht als Geraden darstellen lassen. Beide Materialien zeigen dennoch im jeweiligen Bereich der sicher meßbaren Kriechgeschwindigkeiten ein vergleichbares Primärkriechverhalten, was sich aus ähnlichen Kurvensteigungen im Primärbereich folgern läßt.

In Kapitel 8.2. wurde gezeigt, daß eine Vorhersage von Zugkriechkurven durch Biegekriechkurven mit der angewandten Methode noch nicht befriedigend möglich ist. Wichtig bleibt aber zu betonen, daß der technisch einfachere und kostengünstigere Biegekriechversuch weiterhin seinen Platz in der Materialentwicklung bei einer ersten Charakterisierung hat. Werden jedoch Werkstoffkennwerte als Bemessungsgrundlage für Bauteile benötigt, sind Zugkriechversuche aussagekräftiger als Biegekriechversuche.

10. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst über die Entwicklung einer Zugkriechapparatur für keramische Materialien berichtet, nachdem die Vorteile einer Zugkriechversuchstechnik gegenüber der Biegekriechtechnik aufgeführt werden. Aufbauend auf aus Veröffentlichungen bekannten Zugprüfkonzepthen werden die kritischen Punkte bei der Konstruktion der Versuchsanlage erläutert. Im Einzelnen hat die hier entwickelte Zugkriechanlage folgende Leistungsmerkmale:

- Die Apparatur arbeitet ausschließlich an Luft.
- Die maximale Probertemperatur für Langzeitkriechversuche beträgt 1400°C.
- Innerhalb der Probenmeßlänge von 17 mm wird eine Temperaturabweichung von der mittleren Temperatur von $\pm 2^\circ\text{C}$ erreicht.
- Die verwendete Flachzugprobe ist an ihren Enden zur Krafteinleitung keilförmig ausgebildet. Der Meßquerschnitt verändert sich je nach Probendicke und beträgt maximal $2 \times 8 \text{ mm}^2$.
- Die Maximalkraft der Maschine beträgt 5000 N. Mit den keramischen Einspannungen wurden Zugkräfte bis 2000 N übertragen; für die vorgestellten Zugkriechuntersuchungen waren jedoch Kräfte unter 2000 N ausreichend.
- Die überlagerten Biegemomente wurden mit DMS gemessen und durch eine Einstellmöglichkeit bei Raumtemperatur bei Prüflast unter 5 % reduziert.
- Die Dehnungsmessung erfolgt durch ein seitlich angesetztes Extensometer, das innerhalb des konstanten Querschnitts der Probe die Probenverlängerung erfaßt. Die Meßlänge beträgt 17 mm. Die Genauigkeit der Dehnungsaufzeichnung liegt in der Größenordnung von $\pm 1 \mu\text{m}$.
- Alle geprüften Zugproben sind innerhalb der Probenmeßlänge gebrochen, wodurch die Brauchbarkeit der Lastaufbringung belegt wird.

Im zweiten Teil der Arbeit werden Zugkriechergebnisse an zwei kommerziell erhältlichen gesinterten Siliziumnitrid-

qualitäten präsentiert. Dem einen Material wurden Y_2O_3 und MgO als Sinteradditive zugegeben, während das andere Material Yb_2O_3 enthält. Im Einzelnen ergaben sich folgende Versuchsergebnisse.

SSN(Y_2O_3 , MgO):

- Im Anlieferungszustand kann neben β - Si_3N_4 auch α - Si_3N_4 gefunden werden. Als kristalline Bestandteile der Korngrenzenphase wurden $Y_{20}Si_{12}N_4O_{18}$, $Y_8Si_4N_4O_{14}$ und $Y_2Si_3N_4O_3$ gefunden. Mg dürfte größtenteils in der Glasphase zu finden sein.
- Das Oxidationsverhalten wird entscheidend durch die Mg-Diffusion zur Oxidschicht bestimmt. Abgesehen von der Probenoberfläche treten im Materialinnern nach Kriechversuchen bei $1300^\circ C$ keine mit dem Röntgendiffraktometer nachweisbaren Veränderungen im Kristallisationsgrad auf.
- Das Material zeigt bei den angewandten Versuchsbedingungen ein ausgeprägtes Primärkriechen, herrührend aus einer während der Versuchszeit sich ständig ändernden Korngrenzenphase. Der amorphe Korngrenzenphasenanteil verarmt an viskositätserniedrigenden Metallkationen, die zur Oxidschicht wegdiffundieren.
- An die Primärkriechbereiche schließen sich unmittelbar sehr kurze Tertiärbereiche mit nachfolgendem Bruch an.
- Nach den Zugkriechversuchen bei $1300^\circ C$ sind die Probenoberflächen durch Oxidation stark geschädigt. Insbesondere bildet sich keine geschlossene Oxidschicht aus. Dies führt zur Aussage, daß der Probenbruch von diesen Oberflächenschädigungen ausgeht.
- Die Kriechkurven bei $1300^\circ C$ und bei Spannungen zwischen 40 und 70 MPa lassen sich gut an einen Dehnungsverfestigungsansatz anpassen.
- Vergleiche von Zug- und Biegekriechversuchen zeigen die erwarteten niedrigeren Biegekriechgeschwindigkeiten bereits im Primärbereich; dies ist eine Folge der Spannungsrelaxation der Zugrandfaser im Biegebalken. Die Abweichung in der Kriechkinetik zwischen Biegung und Zug wird durch die Annahme eines unsymmetrischen Kriechens unter Zug- und Druckspannung noch verstärkt. Umrech-

nungsversuche von Biege- in Zugkriechkurven, die den letztgenannten Sachverhalt unberücksichtigt lassen, ergeben deshalb mit zunehmender Versuchszeit eine immer größere Abweichung von Vorhersage und Messung.

SSN(Yb_2O_3):

- Die Hauptphase ist $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Weiterhin wurden im Ausgangszustand $\text{Yb}_2\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$, $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$ und $\text{Yb}_2\text{Si}_3\text{N}_2\text{O}_5$ gefunden. Das Material ist weitestgehend auskristallisiert.
- Spannungswechselversuche zeigen bei den damit verbundenen, relativ kurzen Zeiten keinen Einfluß der Glühzeit auf die Kriechkinetik.
- Die gemessenen Zugkriechkurven bei 1400°C weisen erst ab einer Kriechspannung von ca. 70 MPa merkliche stationäre Kriechbereiche auf.
- Die Kriechkinetik reagiert sehr empfindlich auf thermisches Zyklieren vor Kriechversuchsbeginn oder auf mehrfach unterbrochene Kriechversuche durch eine Verkürzung der Lebensdauer in Verbindung mit einer erhöhten Kriechgeschwindigkeit. Erklärbar ist dieses Verhalten durch die Ausbildung von Rissen sowohl auf der Probenoberfläche als auch im Probeninnern durch thermische Fehlpassungen.
- Der Probenbruch der Zugproben geht bei diesem Material von Oxidationsschädigungen (z.B. Oxidationspits) an der Probenoberfläche aus.

Beide Materialien:

- Für beide Materialien werden bei den jeweiligen Versuchsbedingungen sehr hohe Spannungsexponenten zwischen 4,6 und 6 ermittelt. Dies deutet auf Kriechschädigungsmechanismen durch Poren- und Rißwachstum hin, was auch durch TEM-Untersuchungen bestätigt wurde.
- Das Zeitstandverhalten bei den Versuchsbedingungen kann durch eine Überlagerung der beiden Mechanismen Kriechbruch und Bruch durch unterkritisches Rißwachstum charakterisiert werden. Es wurde eine deutliche Abnahme der

Kriechbruchdehnung mit zunehmender Kriechspannung gefunden.

11. Literatur

- [1]: G. Grathwohl
Current testing methods - a critical assessment
Int. J. High Technology Ceramics 4 (1988), 123 - 142
- [2]: K. Jakus, S.M. Wiederhorn
Creep deformation of ceramics in four-point bending
J. Am. Ceram. Soc. 71 (1988), 832 - 836
- [3]: B.F. Dyson, T.B. Gibbons, M.S. Loveday
Advances in high temperature mechanical testing
Metals and Materials, April 1989, 198 - 203
- [4]: D.F. Carroll, S.M. Wiederhorn
High temperature creep testing of ceramics
Int. J. High Technology Ceramics 4 (1988), 227 - 241
- [5]: R. Morrell
A tensile creep-testing apparatus for ceramic materials using simple knife-edge universal joints
Journal of Physics E: Scientific Instruments, Vol. 5, 1972, 465 - 467
- [6]: R. Kossowsky, D.G. Miller, E.S. Diaz
Tensile and creep strengths of hot pressed Si_3N_4
J. Mater. Sci. 10 (1975), 983 - 997
- [7]: R. Kossowsky
Creep and fatigue of Si_3N_4 as related to microstructures
in J.J. Burke, A.E.Gorum, R.N. Katz (Eds.), Ceramics for High Performance Applications, Brook Hill Publ. Co., Chestnut Hill, 1973, 347 - 371
- [8]: E.M. Lenoë, G.D. Quinn
Preliminary creep studies of hot-pressed silicon nitride
in R.C. Bradt, R.E. Tressler (Eds.), Deformation of Ceramic Materials, Plenum Press, New York, 1975, 399 - 412
- [9]: H.E. Shull
Design and use of a tensile test device for small brittle material specimens
Ceramic Bulletin 55 (1976), 202 - 204
- [10]: W. Gebhard
Warmzug- und Zug-Kriechversuche an reaktionsgesintertem Siliziumnitrid
Z. Werkstofftech. 10 (1979), 113 - 119
- [11]: F.F. Lange, E.S. Diaz, C.A. Andersson
Tensile creep testing of improved Si_3N_4
Ceramic Bulletin 58 (1979), 845 - 848
- [12]: R.K. Govila
Uniaxial tensile and flexural stress rupture strength of hot-pressed Si_3N_4

- J. Am. Ceram. Soc. 65 (1982), 15 - 21
- [13]: M. Kawai, H. Fujita, Y. Kanki, H. Abe, J. Nakayama
Tensile testing of sintered silicon carbide and
silicon nitride
in S. Somiya, E. Kanai, K. Ando (Eds.), Ceramic
Components for Engine, 1984, KTK Sci. Publ., Tokyo,
269 - 278
- [14]: F. Wakai, S. Sakaguchi, Y. Matsuno, H. Okuda
Tensile creep test of hot-pressed Si_3N_4
Proc. of International Symposium on Ceramic
Components for Engine, 1983 Japan, 279 - 285
- [15]: M. Boussuge, J. Lamon
Effects of static and cyclic fatigues at high
temperature upon reaction bonded silicon nitride
Science of Ceramics 13, Orléans, France (1985)
Journal de Physique, Colloque C1, supplément au n°2,
Tome 47, février 1986, C1-557 - C1-562
- [16]: J.F. Mandell, D.H. Grande, B. Edwards
Test method development for structural
characterization of fiber composites at high
temperatures
in Proc. of the 9th Annual Conference on Composites
and Advanced Ceramic Materials, Jan. 20 - 23, 1985,
Cocoa Beach, Florida, The American Ceramic Society,
1985, 524 - 535
- [17]: T. Mah, M.G. Mendiratta, A.P. Katz, R. Ruh, K.S.
Mazdidasni
High-temperature mechanical behavior of fiber-
reinforced glass-ceramic-matrix composites
J. Am. Ceram. Soc. 68 (1985), C-248 - C-251
- [18]: J. Nilsson, B. Mattsson
A new tensile test method for ceramic materials
in W. Bunk, H. Hausner (Eds.), Proc. of the Second
International Symposium on Ceramic Materials and
Components for Engines, Lübeck-Travemünde, FRG,
April 14 - 17, 1986, Verlag Deutsche Keramische
Gesellschaft, 1986, 651 - 656
- [19]: Asea Cerama AB, "Instruction and Operation Manual
for ASCERA Hydraulic Tensile Testing", ASEA CERAMA
AB, S-915 00 Robertfors, Sweden, 1988
- [20]: T. Bennett, R. Danzer
First investigations on a new tensile testing system
for brittle materials
Br. Ceram. Trans. J. 89 (1990), 21 - 23
- [21]: S.M. Wiederhorn, L. Chuck, T.J. Chuang, K. Jakus
Standard tensile test development
in Proc. of the 24. Automotive technology
development contractors' coordination meeting,
Dearborn, Mich., Jan 27 - 30 1986, 173 - 183

- [22]: S.G. Seshadri, K.-Y. Chia
Tensile testing of ceramics
J. Am. Ceram. Soc. 70 (1987), C-242 - C-244
- [23]: K.C. Liu, C.R. Brinkman
Tensile cyclic fatigue of structural ceramics
in Proc. of the 23. Automotive technology
development contractors' coordination meeting,
Dearborn, Mich., 1985, 279 - 284
- [24]: K.C. Liu, H. Pih, D.W. Voorhes
Uniaxial tensile strain measurement for ceramic
testing at elevated temperatures: requirements,
problems, and solutions
Int. J. High Technology Ceramics 4 (1988), 161 - 179
- [25]: T. Ohji, S. Sakai, M. Ito
Tensile strength properties of sintered silicon
nitride
in S. Somiya (Ed.) Proc. of the International
Symposium on Science and Technology of Sintering 4,
Tokyo, 1987; International Institute of the Science
of Sintering, Sintering 87, Elsevier Applied
Science, London, Vol. 2, 1022 - 1027
- [26]: T. Ohji
Towards routine tensile testing
Int. J. High Technology Ceramics 4 (1988), 211 - 225
- [27]: D.F. Carroll, R.E. Tressler
Accumulation of creep damage in a siliconized
silicon carbide
J. Am. Ceram. Soc. 71 (1988), 472 - 477
- [28]: M.R. Foley, R.E. Tressler
Time dependent mechanical behavior of silicon
nitride ceramics above 1100°C
in V.J. Tennery (Ed.), Proc. of the Third
International Symposium on Ceramic Materials and
Components for Engines, Las Vegas, NV, Nov. 27 - 30,
1988, The American Ceramic Society, Inc., 1989, 457
- 471
- [29]: D.F. Carroll, R.E. Tressler
Effect of creep damage on the tensile creep behavior
of a siliconized silicon carbide
J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989), 49 - 53
- [30]: J.E. Amaral, C.N. Pollock
Machine design requirements for uniaxial testing of
ceramic materials
Int. J. High Technology Ceramics 4 (1988), 143 - 160
- [31]: F.A. Kandil, B.F. Dyson
Tensile creep of ceramics: the development of a
testing facility
Int. J. High Technology Ceramics 4 (1988), 243 - 262
- [32]: T. Hermansson, G.L. Dunlop

A high-temperature tensile testing rig for ceramic materials
Int. J. High Technology Ceramics 4 (1988), 263 - 268

- [33]: D. Jablonski, R. Bhatt
High temperature tensile properties of fiber reinforced reaction bonded silicon nitride
Presented at ASTM Symposium on Thermal and Mechanical Behavior of Ceramic and Metal Matrix Composites, Nov 7, 1988, Atlanta, Georgia
- [34]: D.F. Carroll, S.M. Wiederhorn, D.E. Roberts
Technique for tensile creep testing of ceramics
J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989), 1610 - 1614
- [35]: M. Boussuge, D. Boussand, J. Lamon
Delayed fracture of reaction bonded Si_3N_4 during tensile fatigue experiments
Proc. Brit. Ceram. Soc., 32 (1982), 205 - 212
- [36]: L.M. Birch, B. Wilshire, D.J. Godfrey
Deformation and fracture process during creep of reaction bonded and hot pressed silicon nitride
Proc. Brit. Ceram. Soc., 26 (1978), 141 - 154
- [37]: S.M. Wiederhorn, D.E. Roberts, T.-J. Chuang, L. Chuck
Damage enhanced creep in a siliconized silicon carbide: Phenomenology
J. Am. Ceram. Soc., 71 (1988), 602 - 608
- [38]: F.A. Kandil, B.F. Dyson
Anomalous behaviour during creep of reaction-bonded silicon nitride at ultra-high temperatures
in B. Wilshire, R.W. Evans (Eds.), Proc. of the Fourth International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures held at University College Swansea, 1st - 6th April, 1990, The Institute of Metals, London, 1990, 409 - 418
- [39]: G. Grathwohl
Regimes of creep and slow crack growth in high-temperature rupture of hot-pressed silicon nitride
in R.E. Tressler, R.C. Bradt (Eds.), Deformation of Ceramic Materials II, Materials Science Research, Vol. 18, Plenum Press, New York, 1984, 573 - 586
- [40]: P.G. Nutting
Proc. ASTM 21 (1921) 1162
- [41]: M. Schlimmer
Zeitabhängiges mechanisches Werkstoffverhalten, Grundlagen, Experimente, Rechenverfahren für die Praxis, Werkstoff-Forschung und -Technik Bd. 2
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984
- [42]: D. Munz, T. Fett

Mechanisches Verhalten keramischer Werkstoffe,
Versagensablauf, Werkstoffauswahl, Dimensionierung,
Werkstoff-Forschung und -Technik Bd. 8
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York,
London, Paris, Tokyo, Hong Kong, 1989

- [43]: B. Ilschner
Hochtemperatur-Plastizität
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1973
- [44]: H. Cohrt, G. Grathwohl, F. Thümmeler
Transient creep of ceramics in bending tests
Res Mechanica Letters 1 (1981), 159 - 164
- [45]: H. Czichos
Hütte, Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaft
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York,
London, Paris, Tokyo, Hong Kong, 1989, E80
- [46]: F. Thümmeler, G. Grathwohl
High temperature oxidation and creep of Si_3N_4 - and
 SiC -based ceramics and their mutual interaction
MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats. Vol. 4, 1989 Materials
Research Society, 237 - 253
- [47]: D.S. Wilkinson
Models for creep crack growth
in R.E. Tressler, R.C. Bradt (Eds.), Deformation of
ceramic materials II, Materials Science Research,
Vol. 18, Plenum Press, New York, 1984, 507 - 523
- [48]: D.P.H. Hasselman, A. Venkateswaran
Role of cracks in the creep deformation of brittle
polycrystalline ceramics
J. Mater. Sci. 18 (1983), 161 - 172
- [49]: D.P.H. Hasselman, A. Venkateswaran
Effect of cracks on mechanisms and kinetics of creep
deformation of brittle ceramics
in R.E. Tressler, R.C. Bradt (Eds.), Deformation of
ceramic materials II, Materials Science Research,
Vol. 18, Plenum Press, New York, 1984, 525 - 545
- [50]: J.D. Landes, J.A. Begley
A fracture mechanics approach to creep crack growth
in Mechanics of crack growth, ASTM STP 590, 1976,
128 - 148
- [51]: K.M. Nikbin, G.A. Webster, C.E. Turner
Relevance of nonlinear fracture mechanics to creep
cracking, cracks and fracture
ASTM STP 601, 1976, 47 - 62
- [52]: H. Riedel
Fracture at High Temperatures
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 1987
- [53]: T.-J. Chuang, S.M. Wiederhorn

- Damage-enhanced creep in a siliconized silicon carbide: mechanics of deformation
J. Am. Ceram. Soc. 71 (1988), 595 - 601
- [54]: T. Fett, K. Keller, D. Munz
An analysis of the creep of hot pressed silicon nitride in bending
J. Mater. Sci. 23 (1988), 467 - 474
- [55]: H. Cohrt
Mechanik und Mechanismen des Biegekriechens von reaktionsgebundenem Siliziumnitrid
Dissertation, Universität Karlsruhe, 1984
- [56]: G.W. Hollenberg, G.R. Terwilliger, R.S. Gordon
Calculation of stresses and strains in four-point bending creep tests
J. Am. Ceram. Soc. 54 (1971), 196 - 199
- [57]: W.N. Findley, J.J. Poczatek
Prediction of creep-deflection and stress distribution in beams from creep in tension
J. Appl. Mech. 22 (1955), 165 - 171
- [58]: S. Timoshenko
Strength of materials, Part II, advanced theory and problems
van Nostrand, Princeton, 1968
- [59]: H. Cohrt, G. Grathwohl, F. Thümmeler
Non-stationary stress distribution in a ceramic bending beam during constant load creep
Res Mechanica 10 (1984), 55 - 71
- [60]: T.-J. Chuang
Estimation of power-law creep parameters from bending test data
J. Mater. Sci. 21 (1986), 165 - 175
- [61]: T. Fett, G. Himsolt, D. Munz
Cyclic fatigue of hot-pressed Si_3N_4 at high temperatures
Adv. Ceram. Mater. 1 (1986), 179 - 184
- [62]: T. Fett, G. Grathwohl, M. Gürtler, D. Munz
Prediction of tensile creep curves from bending tests
in B. Wilshire, R.W. Evans (Eds.), Proc. of the Fourth International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures held at University College Swansea, 1st - 6th April, 1990, The Institute of Metals, London, 1990, 389 - 397
- [63]: M. Gürtler, A. Weddigen, G. Grathwohl
Werkstoffprüfung von Hochleistungskeramik mit Zugproben
Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 20 (1989), 291 - 299

- [64]: M. Gürtler, G. Grathwohl
Tensile creep testing of sintered silicon nitride
in B. Wilshire, R.W. Evans (Eds.), Proc. of the
Fourth International Conference on Creep and
Fracture of Engineering Materials and Structures
held at University College Swansea, 1st - 6th April,
1990, The Institute of Metals, London, 1990, 399 -
408
- [65]: ASTM E 328-86
Standard methods for stress relaxation tests for
materials and structures, 1986
- [66]: ASTM E 139-83
Standard practice for conducting creep, creep-
rupture, and stress-rupture tests of metallic
materials, 1983
- [67]: ASTM E 150-64 (Reapproved 1981)
Standard practice for conducting creep and creep-
rupture tension tests of metallic materials under
conditions of rapid heating and short times, 1964
- [68]: ASTM E 111-82 (Reapproved 1988)
Standard test method for young's modulus, tangent
modulus, and chord modulus, 1982
- [69]: C. Glemser, K. Beltz, P. Naumann
Zur Kenntnis des Systems Silizium - Stickstoff
Z. anorg. allg. Chemie 291 (1957), 51 - 56
- [70]: S.N. Ruddlesden, P. Popper
On the crystal structures of the nitrides of silicon
and germanium
Acta Cryst. 11 (1958), 465 - 468
- [71]: G. Ziegler, J. Heinrich, G. Wötting
Review, Relationships between processing,
microstructure and properties of dense and reaction-
bonded silicon nitride
J. Mater. Sci. 22 (1987), 3041 - 3086
- [72]: G. Wötting
Untersuchung des Sinterverhaltens von
Siliciumnitridpulvern
Dissertation, TU Berlin, 1983
- [73]: G. Ziegler
Thermo-mechanical properties of silicon nitride and
their dependence on microstructure
Materials Science Forum 47 (1989), 162 - 203
- [74]: L.J. Bowen, R.J. Weston, T.G. Carruthers, R.J. Brook
Hot-pressing and the α - β -phase transformation in
silicon nitride
J. Mater. Sci. 13 (1978), 341 - 350
- [75]: F.F. Lange

Silicon nitride polyphase systems: fabrication,
microstructure, and properties
Int. Metals Reviews 1 (1980), 1 - 20

- [76]: H. Knoch, G. Ziegler
Influence of MgO content and temperature on
transformation kinetics, grain structure and
mechanical properties of hot-pressed silicon nitride
Science of Ceramics 9 (1977), 494 - 501
- [77]: M. Böhmer, J. Heinrich
Heißisostatisches Pressen von Siliziumnitrid
in W. Bunk, M. Böhmer (Eds.), Keramische Komponenten
für Fahrzeug-Gasturbinen II, Statusseminar im
Auftrag des BMFT vom 24. bis 26.11.1980 in Bad
Neuenahr, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New
York, 1981, 517 - 534
- [78]: G. Wötting, G. Ziegler
Dichtes Siliciumnitrid, II: Einflußfaktoren bei der
Herstellung und Gefügeeigenschaften
Sprechsaal 122 (1989), 45 - 57
- [79]: G. Ziegler
Microstructural effects on properties and new
processing techniques of silicon nitride, Part I:
Microstructural effects on mechanical, thermal and
thermomechanical properties of silicon nitride
Z. Werkstofftech. 14 (1983), 147 - 156
- [80]: J. Heinrich
Siliciumnitridkeramik
in J. Kriegesmann (Ed.), Technische keramische
Werkstoffe, Grundwerk - keramische Werkstoffe,
Deutsche Keramische Gesellschaft, Dt.
Wirtschaftsdienst - Losebl.-Ausg., Köln, 1989
- [81]: J.L. Iskoe, F.F. Lange, E.S. Diaz
Effect of selected impurities on the high
temperature mechanical properties of hot-pressed
silicon nitride
J. Mater. Sci. 11 (1976), 908 - 912
- [82]: W.D. Mackintosh, H.H. Plattner
The identification of the mobile ion during the
anodic oxidation of silicon
J. Elektrochem. Soc. 124 (1977), 396 - 400
- [83]: K.G. Nickel, R. Danzer, G. Schneider, G. Petzow
Corrosion and oxidation of advanced ceramics
powder metallurgy int. 21, 3, (1989), 29 - 34
- [84]: M. Maeda, K. Nakamura, T. Ohkuba
Oxidation of silicon nitride in a wet atmosphere
J. Mater. Sci. 24 (1989), 2120 - 2126
- [85]: D.R. Clarke

Thermodynamic mechanism for cation diffusion through an intergranular phase: application to environmental reactions with nitrogen ceramics
in F.L. Riley (Ed.), Progress in Nitrogen Ceramics, 1983, Martinus Nijhoff Publishers, Bosten, The Hague, Dordrecht, Lancaster, 421 - 426

- [86]: H.A. Schaeffer
Sauerstoff- und Siliciumdiffusion in silicatischen Gläsern, Versuch einer Deutung des Diffusionsmechanismus und einiger diffusionsgesteuerter Eigenschaften
Habilitation, Erlangen, 1980
- [87]: J. Heinrich, M. Böhmer
Einige Hochtemperatureigenschaften von heißisostatisch gepreßtem Siliciumnitrid
Ber. Dtsch. Keram. Ges. 61 (1984), 399 - 405
- [88]: J.K. Patel, D.P. Thompson
Further studies of the low-temperature oxidation problem in yttria-densified silicon nitride ceramics in V.J. Tennery (Ed.), Proc. of the Third International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines, Las Vegas, NV, Nov. 27 - 30, 1988, The American Ceramic Society, Inc., 1989, 987 - 996
- [89]: N.J. Tighe, S.M. Wiederhorn
Effects of oxidation on the reliability of silicon nitride
in R.C. Bradt, A.G. Evans, D.P.H. Hasselman, F.F. Lange (Eds.), Fracture Mechanics of Ceramics, Vol. 5, Plenum Press, New York, 1983, 403 - 423
- [90]: M.D. Thouless, A.G. Evans
Nucleation of cavities during creep of liquid-phase-sintered materials
J. Am. Ceram. Soc. 67 (1984), 721 - 727
- [91]: F.F. Lange, B.I. Davis, D.R. Clarke
Compressive creep of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MgO}$ alloys, Part 1: Effect of composition
J. Mater. Sci. 15 (1980), 601 - 610
- [92]: D.R. Clarke
The microstructure of nitrogen ceramics
in F.L. Riley (Ed.), Progress in Nitrogen Ceramics, 1983, Martinus Nijhoff Publishers, Bosten, The Hague, Dordrecht, Lancaster, 341 - 358
- [93]: H.J. Dudek, W. Braue, G. Ziegler
Surface- and microanalytical investigations of the chemical constitution of the grain boundary phase in dense silicon nitride
Microchimica Acta [Wien] Suppl. 10 (1983), 159 - 176
- [94]: B.S.B. Karunaratne, M.H. Lewis

- High-temperature fracture and diffusional deformation mechanisms in Si-Al-O-N ceramics
J. Mater. Sci. 15 (1980), 449 - 462
- [95]: U. Ernstberger, G. Grathwohl, F. Thümmeler
High-temperature durability and limits of sintered and hot-pressed silicon nitride materials
Int. J. High Technology Ceramics 3 (1987), 43 - 61
- [96]: N. Hirotsuki, A. Okada, M. Mitomo
Effect of oxide addition on the sintering and high-temperature strength of Si_3N_4 containing Y_2O_3
J. Mater. Sci. 25 (1990), 1872 - 1876
- [97]: S. Kobayashi, S. Wada
Strengthening of Si_3N_4 ceramics by ZrO_2 addition in S. Somiya, N. Yamamoto, H. Hanagida (Eds.), Advances in Ceramics, Vol. 24: Science and Technology of Zirconia III, The American Ceramic Society, Inc., 1988, 127 - 132
- [98]: A.E. Pasto, W.C. Van Schalkwyk, F.M. Mahoney
Creep behavior of yttria- and alumina-doped silicon nitride in V.J. Tennery (Ed.), Proc. of the Third International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines, Las Vegas, NV, Nov. 27 - 30, 1988, The American Ceramic Society, Inc., 1989, 776 - 785
- [99]: C.-F. Chen, T.-Y. Tien
Microstructural effect on creep of silicon nitride ceramics in D.A. Bonnell, T.-Y. Tien (Eds.), Preparation and Properties of Silicon Nitride Based Materials, Materials Science Forum 47 (1989), 204 - 214, Trans Tech Publications, Switzerland
- [100]: G.D. Quinn
Fracture mechanism maps for silicon nitride in W. Bunk, H. Hausner (Eds.), Proc. of the Second International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines, Lübeck-Travemünde, FRG, April 14 - 17, 1986, Verlag Deutsche Keramische Gesellschaft, 1986, 931 - 939
- [101]: F.F. Lange, B.I. Davis, M.G. Metcalf
Strengthening of polyphase Si_3N_4 materials through oxidation
J. Mater. Sci. 18 (1983), 1497 - 1505
- [102]: F.F. Lange
High temperature deformation and fracture phenomena of polyphase Si_3N_4 materials in F.L. Riley (Ed.), Progress in Nitrogen Ceramics, 1983, Martinus Nijhoff Publishers, Bosten, The Hague, Dordrecht, Lancaster, 467 - 490
- [103]: F.C. Monkman, N.J. Grant

Proc. ASTM, 56, 1956, 593 - 620

- [104]: S.M. Wiederhorn, E.R. Fuller, Jr.
Design criteria for high temperature structural applications
in W. Bunk, H. Hausner (Eds.), Proc. of the Second International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines, Lübeck-Travemünde, FRG, April 14 - 17, 1986, Verlag Deutsche Keramische Gesellschaft, 1986, 911 - 929
- [105]: U. Ernstberger
Oxidations- und Kriechverhalten von dichten Siliziumnitridwerkstoffen verschiedener Zusammensetzung
Dissertation, Universität Karlsruhe, 1985
- [106]: M. Mori, H. Inoue, T. Ochiai
Preparation of silicon nitride powder from silica in F.L. Riley (Ed.), Progress in Nitrogen Ceramics, 1983, Martinus Nijhoff Publishers, Bosten, The Hague, Dordrecht, Lancaster, 149 - 156
- [107]: K. Niihara, R. Morena, D.P.H. Hasselman
Evaluation of K_{IC} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios
J. Mater. Sci. Let. 1 (1982), 13 - 16
- [108]: G. Wötting, G. Ziegler
Dichtes Siliciumnitrid, physikalisch-chemische Grundlagen, Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen
Sprechsaal 119 (1986), 265 - 271
- [109]: R. Kossowsky
The microstructure of hot-pressed silicon-nitride
J. Mater. Sci. 8 (1973), 1603 - 1615
- [110]: T. Takahashi, H. Sakai, T. Soma
Grain boundary phases of sintered silicon nitride in S. Somiya, M. Shimada, M. Yoshimura, R. Watanabe (Eds.), Proc. of the International Institute of Science of Sintering (IISS) Symposium held in Tokyo, Japan, Nov. 4 - 6, 1987, Sintering 87, Elsevier Applied Science, London, 1988, Vol. 2, 974 - 979
- [111]: L. Brewer, O. Krikorion
Reactions of refractory silicides with carbon and nitrogen
Journal of the Electrochemical Society 103 (1956), 38 - 51
- [112]: R. Kieffer, F. Benesovsky
Hartstoffe
Springer-Verlag, Wien, 1963, 35 - 36
- [113]: R.R. Wills, R.W. Stewart, J.A. Cunningham, J.M. Wimmer
The silicon lanthanide oxinitrides

- J. Mater. Sci. 11 (1976), 749 - 759
- [114]: E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. McMurdie
Phase Diagrams for Ceramists, 1969 Supplement
(Figures 2067 - 4149), M.K. Reser (Ed.), The
American Ceramic Society, Inc., 107 - 108
- [115]: W.R. Cannon, T.G. Langdon
Review, creep of ceramics, Part 1: Mechanical
characteristics
J. Mater. Sci. 18 (1983), 1 - 50
- [116]: W.R. Cannon, T.G. Langdon
Review, creep of ceramics, Part 2: An examination of
flow mechanisms
J. Mater. Sci. 23 (1988), 1 - 20
- [117]: A. Nadai
The influence of time upon creep: the hyperbolic
sine creep law
S. Timoshenko Anniversary Volume, Mc Millan, New
York, 1938
- [118]: J. Finnie, W.R. Heller
Creep of engineering materials, London, 1959
- [119]: T. Fett, persönliche Mitteilung, 1991
- [120]: H. Frei, persönliche Mitteilung, 1990
- [121]: A.W.J.M. Rae, D.P. Thomson, N.J. Pipkin, K.H. Jack
The structure of yttrium silicon oxynitride and its
role in the hot-pressing of silicon nitride with
yttria additions
in P. Popper (Ed.), Special Ceramics 6, 1974, The
British Ceramic Research Association, 347 - 361
- [122]: J.C. Bressiani
Untersuchung der Glasphasenkristallisation in Y_2O_3 -
haltigen β -Sialonkeramiken
Dissertation, Uni Stuttgart, 1984