

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

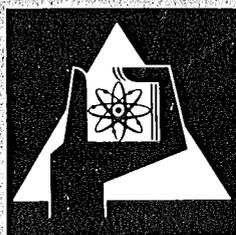
Januar 1973

KFK 1753

Institut für Material- und Festkörperforschung

Untersuchungen zum Kriechverhalten von polykristallinem
Aluminiumoxid und AL_2O_3 /Cr-Cermets

G. Engelhardt



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 1753

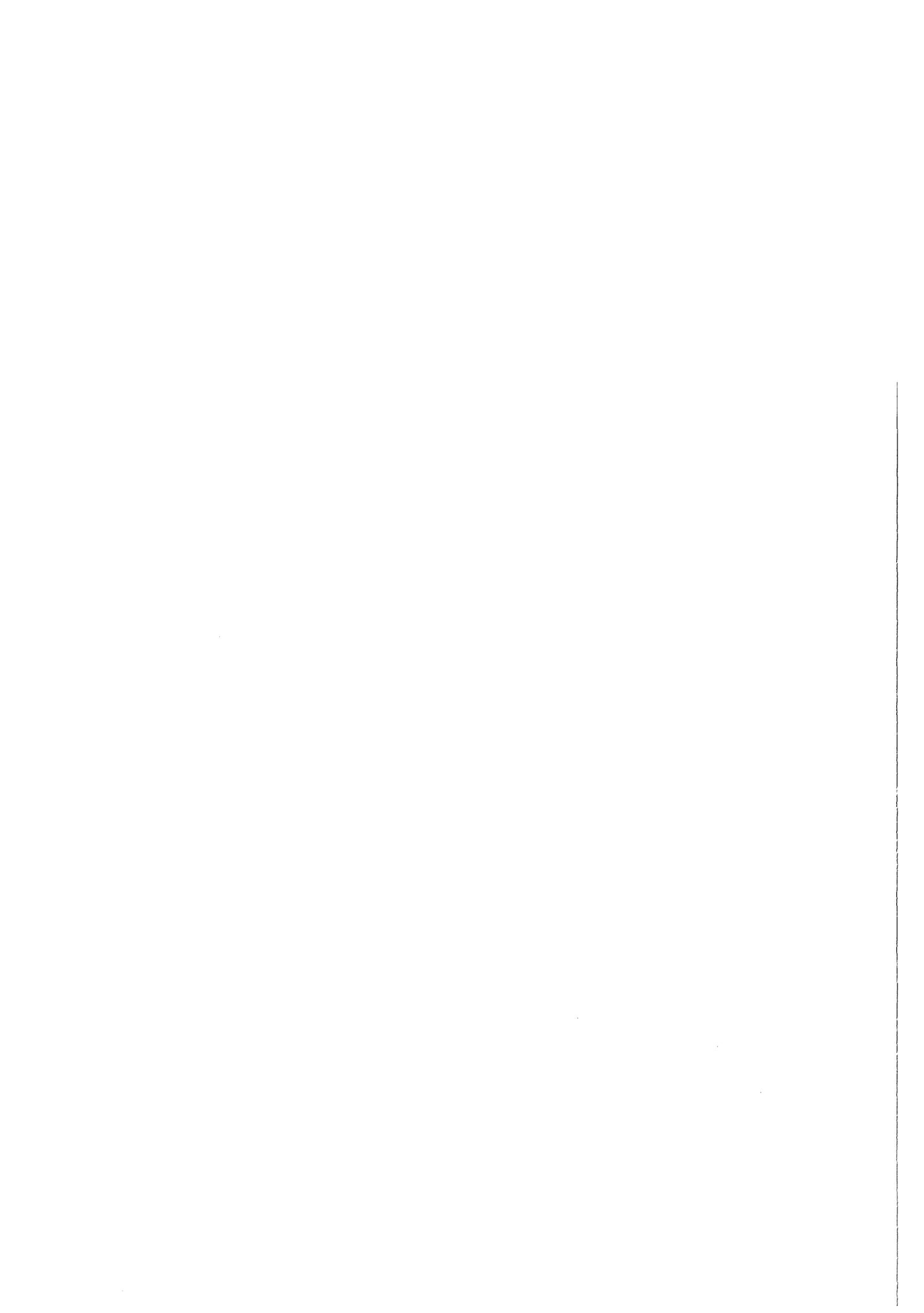
Institut für Material- und Festkörperforschung

UNTERSUCHUNGEN ZUM KRIECHVERHALTEN VON POLYKRISTALLINEM
ALUMINIUMOXID UND Al_2O_3 /Cr-CERMETS ⁺⁾

von
Günther Engelhardt

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

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



Zusammenfassung

Es wurde das Kriechverhalten von polykristallinem Aluminiumoxid und $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ -Cermets verschiedener Cr-Konzentrationen (10,20,30,40 und 50 Vol.-% Cr) unter 4-Punkt-Biegebelastung im Bereich $1280 < T < 1600^\circ\text{C}$ bei Biegespannungen $1 < \sigma_{el} < 7,5 \text{ kp/mm}^2$ untersucht. Die Kriechkurven aller Versuche belegen stationäres Kriechen bis zur grössten verwendeten Dehnung von $\sim 2,3\%$ der äusseren Faser. - Die Proben wurden pulvermetallurgisch hergestellt; ihre Dichten lagen im Bereich von 95-98% TD., wobei die Korngrösse der Al_2O_3 -Matrix mit steigendem Cr-Zusatz von etwa $12 \mu\text{m}$ für Aluminiumoxid auf $5 \mu\text{m}$ für Cr-Gehalte ≥ 30 Vol.-% Cr abnahm. Zur Bestimmung des Temperatur (T)- und Spannungseinflusses (σ) auf die stationäre Kriechgeschwindigkeit ($\dot{\epsilon}_s$) wurden vorwiegend σ, T -Wechselversuche durchgeführt.

Die so ermittelte Aktivierungsenergie des Kriechens betrug für polykristallines Al_2O_3 $Q_K = 140 \pm 17 \text{ kcal/mol}$. Der Spannungseinfluss auf $\dot{\epsilon}_s$ war im niederen σ -Bereich ($1 < \sigma_{el} < 3 \text{ kp/mm}^2$) linear und entspricht dem Modell nach Nabarro-Herring. Nach den aus den Kriechdaten errechneten Diffusionskoeffizienten ist die Kationendiffusion im wesentlichen geschwindigkeitsbestimmend. Bei Spannungen $> 3.5 \text{ kp/mm}^2$ wurden höhere Spannungsexponenten ($n > 1-4$) gefunden. Gefügeuntersuchungen und Härtemessungen sowie der Einfluss einer "Vorprägung" deuten darauf hin, dass an der Verformung massgebend Gleitprozesse im Korn beteiligt sind.

Ähnliche Übergänge im Spannungsexponenten konnten in allen Cermet-Konzentrationen bei etwa den gleichen Spannungen beobachtet werden, wobei in beiden Verformungsbereichen ($n=1$ und $n>1$) gleiche Aktivierungsenergien gemessen wurden. Mit steigendem Cr-Zusatz nimmt jedoch die Aktivierungsenergie auf $Q_K = 115 \pm 10 \text{ kcal/mol}$ ab. Anhand normierter Kriechresultate im Verformungsbereich $n=1$ kann gezeigt werden, dass ein Cr-Gehalt von 50 Vol.-% Cr einen Anstieg von $\dot{\epsilon}_s$ um den Faktor 20 bewirkt. Aus den Ergebnissen wird gefolgert, dass mit steigendem Cr-Anteil ein Übergang im bestimmenden Verformungsmechanismus vom Nabarro-Herring-Kriechen zur Korngrenzengleitung stattfindet. - Die Ver-

Verformung der Cermets im Bereich $n > 1$ ist bei hohen n -Werten vorwiegend durch thermisch aktiviertes Versetzungskriechen gesteuert; nach geeigneter Anätzung sind bei dem überwiegenden Teil der $\text{Al}_2\text{-O}_3$ -Körner Versetzungstätzgrübchen zu beobachten.

Einzelmessungen an porösen Cermets ergaben, dass die Porosität $\dot{\epsilon}_s$ zusätzlich erhöht. Der Zuwachs entspricht einem extrapolierten Verlauf der Form $\dot{\epsilon}_{s/P} / \dot{\epsilon}_{s/P_B} = 1 + 0,044 \cdot P^2$. Die Porosität hatte keinen messbaren Einfluss auf die Aktivierungsenergie des Kriechens.

Deformation Behaviour of Oxid-Base Al₂O₃-Cermets with
varying Cr-Concentration

Abstract

The paper describes creep experiments with a four-point-load bending machine carried out on pure polycrystalline Alumina and Al₂O₃-Cr-Cermets (10, 20, 30, 40 and 50 vol.-% Cr). The specimens were prepared by powder techniques with densities in the range of 95-98% TD. The grain size of the Al₂O₃-matrix decreased with increasing Cr-content; it was about 12 μm for the Alumina and 5 μm for samples with 70/30-vol.-% Al₂O₃/Cr and above. The creep tests were run in the temperature range 1280<T<1600°C with outer fibre stresses in the range $1 < \sigma_{el} < 7,5 \text{ kp/mm}^2$. After a period of transient creep, the further deformation was steady state in all cases. Variations of creep strain rate with stress and temperature were measured using the incremental stress and temperature method.

The activation energy for creep deformation of polycrystalline Al₂O₃ was determined to be $Q_K = 140 \pm 17 \text{ kcal/mol}$. At low stresses (up to about 3 kp/mm^2), a linear relation exists between strain rate and stress; this is consistent with the Nabarro-Herring diffusional creep theory. The diffusion coefficients were calculated from the creep rate data; the results agree within a factor of 2 with the cation diffusion coefficients. At higher stresses ($3 < \sigma < 7,5 \text{ kp/mm}^2$), however, the creep rate increased to stress exponents $n > 1-4$, suggesting a transition in mechanism to conventional dislocation slip. A further evidence of this fact has been obtained in microstructure analysis and the effect of "precreep" at higher stresses on the steady state strain rate.

The transition in the stress exponent was also observed in all cermets at almost the same stress range with no change in the activation energy. In contrast to this the activation energy decreases with increasing Cr-content for about $Q_K = 115 \pm 10 \text{ kcal/mol}$. The normalised creep data in the deformation range $n = 1$, show, that a Cr-content of 50 vol.-% results in an increase of $\dot{\epsilon}_s$ by a factor of about 20. The results also indicate that with increasing Cr-content a transition in the rate determining

mechanism from Nabarro-Herring-creep to viscous grain boundary sliding occurs. - The creep deformation of the cermets in the range $n > 1$ is primarily governed by thermally activated dislocation creep - as for large values of n . Specially developed etching procedures reveal dislocation etch pits in a large portion of the Al_2O_3 grains.

Individual measurements on porous cermets showed, that porosity results in a further increase in the creep rate. The increment can be described by an extrapolated expression: $\dot{\epsilon}_{s/P} / \dot{\epsilon}_{s/P_B} = 1/0,044 \cdot P^2$. It did not however reveal any measurable influence on the activation energy for creep.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Literaturübersicht	4
2.1 Kriechen von polykristallinem Al_2O_3	4
2.1.1 Theorien zu Verformungsmechanismen	4
a. Diffusionskriechen nach Nabarro-Herring	4
b. Kriechen durch Korngrenzendiffusion nach Coble	7
c. Kriechen durch Korngrenzengleitung nach Gifkins-Snowden	8
2.1.2 Ergebnisse zum Kriechen von polykristallinem Al_2O_3	10
2.2 Ergebnisse zum Kriechen von polykristallinem Chrom	19
2.3 Ergebnisse zum Kriechen von Cermets	21
Eigene Untersuchungen	24
3. Probenherstellung	24
3.1 Pulvermetallurgische Verfahrenstechnik	24
3.2 Gefüge der Cermets	30
4. Versuchsdurchführung	36
4.1 Kriechapparatur	36
4.2 Bestimmung der Versuchsparameter	41
4.3 Auswertungsmethode	44
5. Versuchsergebnisse	47
5.1 Kriechergebnisse zum Al_2O_3 und den einzelnen Cermet-Konzentrationen	47
5.1.1 Untersuchungen zum Kornwachstum	47
5.1.2 Ergebnisse an polykristallinem Aluminiumoxid	47
5.1.3 Cermet-Konzentration 90/10 Vol.-% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$	58
5.1.4 Cermet-Konzentration 80/20 Vol.-% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$	60

	Seite
5.1.5 Cermet-Konzentration 70/30 Vol.% Al ₂ O ₃ /Cr	69
5.1.6 Cermet-Konzentration 60/40 Vol.% Al ₂ O ₃ /Cr	73
5.1.7 Cermet-Konzentration 50/50 Vol.% Al ₂ O ₃ /Cr	79
5.2 Zusammenfassende Darstellung des Kriechverhaltens der Cermets bei steigendem Chromanteil	86
5.3 Einfluß der Porosität auf die stationäre Kriech- geschwindigkeit von polykristallinem Al ₂ O ₃ und Al ₂ O ₃ /Cr-Cermets.	97
5.4 Ätzfiguren an Al ₂ O ₃ - und Cermetgefügen	101
6. Diskussion der Ergebnisse	107
6.1 Polykristallines Aluminiumoxid	107
Verformungsbereich n = 1: Vergleich mit Diffusionsdaten	107
Verformungsbereich n > 1	111
6.2 Al ₂ O ₃ /Cr-Cermets	116
Verformungsbereich n = 1	116
Verformungsbereich n > 1	124
7. Zusammenfassung	127
8. Literaturverzeichnis	130

1. Einleitung und Aufgabenstellung

In einigen Bereichen der allgemeinen technischen Anwendung haben verschiedene Cermets eine große praktische Bedeutung erlangt [1,2]. - Dabei bezeichnete man zunächst als Cermets solche Verbundwerkstoffe, "die aus einem Gemenge von Metallen oder Legierungen mit mindestens einer keramischen Phase bestehen" (ASTM-Definition [1]). Inzwischen sind verbesserte Definitionsvorschläge bekannt geworden [3,4], die auf zahlreiche, neuere Ergebnisse aufbauen.

Ein wesentliches Anliegen der bisherigen Entwicklung war, die günstigen Eigenschaften der Komponenten in eine keramisch-metallische Kombination einzubringen. Daraus ergeben sich aber auch neue Eigenschaften, die aus dem Zusammenwirken der Werkstoffpartner resultieren und daher häufig nicht ohne weiteres aus denen der Komponenten abgeschätzt werden können. Dies gilt beispielsweise für die thermisch aktivierte Kriechverformung von Cermets, wobei hier die Betrachtung auf oxidreiche Oxid-Metall-Cermets begrenzt bleiben soll.

In polykristallinem Material sind oft mehrere Mechanismen gleichzeitig an der Verformung beteiligt, deren Geschwindigkeiten mehr oder weniger stark von den äußeren Beanspruchungen (σ , T) und von Gefügeparametern abhängen; dies impliziert, daß der die Verformung bestimmende Vorgang unter dem Einfluß der Parameter wechseln kann. Aus diesem Verhalten der Komponenten lassen sich daher drei vorläufige Gesichtspunkte ableiten, die für das Kriechen eines Cermets bzw. den resultierenden Verformungsmechanismus bedeutsam sein können:

a. die bestimmenden Kriechmechanismen der reinen Komponenten sind meist sehr verschieden (bei Metallen kontrolliert überwiegend Versetzungskriechen, bei Oxiden häufiger eine spannungsgerichtete Leerstellendiffusion);

b. der Einfluß von Gefügeparametern, wie Korngröße (KG), Porosität, zweiten Phasen u.a.m. auf die Anteile aller beteiligten Mechanismen

zum Kriechen ist unterschiedlich groß, wobei die Gefügedaten selbst oft durch die Herstellung weitgehend festgelegt sind;

c. unter der Einwirkung von Spannung (σ) und Temperatur (T) können Übergänge vom Diffusions- zum Versetzungskriechen verursacht werden, was besonders für Oxide gilt.

d. das Kriechverhalten der vorhandenen, zahlreichen Phasengrenzen ist völlig unbekannt.

Aus dem Zusammenspiel solcher Abhängigkeiten bei der plastischen Verformung ergibt sich das Kriechverhalten eines Cermets. Es wird daher verständlich, daß es kaum möglich erscheint, aus den "bekannten" Kriecheigenschaften der Komponenten theoretisch das eines Cermets zu entwickeln, wobei noch anzumerken wäre, daß das Kriechen, selbst bei gut untersuchten Komponenten, insbesondere Oxiden, nur zum Teil verstanden wird, bzw. mit theoretischen Modellen beschrieben werden kann. - Umso bedeutsamer war es daher für die Untersuchungen von einer Oxidbasis auszugehen, über deren Kriechverhalten möglichst zahlreiche Ergebnisse vorliegen, was in besonderer Weise für polykristallines Aluminiumoxid zutrifft.

Wie beachtlich die Abweichungen zum erwarteten Kriechverhalten eines Cermets sein können, zeigen erst kürzlich bekannt gewordene Resultate aus Untersuchungen an metallreichen Verbundwerkstoffen [5]. Ähnliche, systematische Studien an oxidreichen Cermets wurden bisher nicht publiziert.- Mit der vorliegenden Arbeit soll daher ein Beitrag zur besseren Kenntnis des thermisch aktivierten Kriechens eines oxidreichen Cermets gegeben werden.

Neben dem mehr prinzipiellen Interesse zum Kriechen von Cermets, haben die Untersuchungen an der Kombination Al_2O_3 -Cr auch eine technologische Bedeutung, da das Al_2O_3 -Cr-Cermet eines der ersten Systeme war, das für den Einsatz als Hochtemperaturwerkstoff entwickelt wurde; es sind daher bereits frühzeitig zahlreiche Eigenschaftsmessungen durchgeführt worden [6-16]. Wenn trotzdem der Hochtemperatureinsatz bisher wegen der bekannten Schwierigkeiten der Oxidcermets (relativ geringe Temperatur-

wechselfestigkeit und Zähigkeit) begrenzt blieb, so sind doch Hochtemperaturanwendungen bekannt geworden, bei denen keine zu hohen Anforderungen hinsichtlich der nachteiligen Eigenschaften auftreten. Möglicherweise könnte jedoch eine detailliertere Kenntnis des Verformungsvorganges sowie der Gefügeparameter, die ihn beeinflussen, dazu beitragen, den Bereich der Anwendung zu erweitern.

Die vorliegenden Untersuchungen an polykristallinem Al_2O_3 und Al_2O_3 -Cr-Cermets verschiedener Cr-Konzentration (10, 20, 30, 40 und 50 Vol.-% Cr) wurden unter Vierpunkt-Biegebelastung durchgeführt. Es war dazu erforderlich eine Biegeprüfapparatur weiterzuentwickeln und in geeigneter Weise den speziellen Anforderungen von Kriechuntersuchungen anzupassen. Die Versuche erfassen einen Temperaturbereich von $1280 < T < 1600^\circ\text{C}$, bei Biegespannungen $1 < \sigma_{el} < 7 \text{ kp/mm}^2$. Es wurde vor allem der Einfluß der Spannung und der Temperatur auf das stationäre Kriechen der einzelnen Kombinationen in Standard- und Wechselversuchen ermittelt. Weitere Messungen beschäftigen sich mit dem Einfluß der Porosität und teilweise auch dem der Korngröße der Al_2O_3 -Matrix auf die stationäre Kriechgeschwindigkeit. Aufgrund der insgesamt gewonnenen Ergebnisse wird die Änderung des Kriechverhaltens mit ansteigender Cr-Konzentration diskutiert.

Es ist naheliegend, daß dabei die bisherigen Kenntnisse zum Kriechen von polykristallinem Al_2O_3 sehr bedeutsam sind. Daher wird in der Literaturübersicht zunächst eine ausführliche, zusammengefaßte Darstellung der vorliegenden Resultate gegeben, denen eine kurze Besprechung der gegenwärtig bei Oxiden diskutierten Kriechtheorien vorangestellt ist; ihnen folgen die Ergebnisse zum Kriechen von Chrom und den Cermets. In den anschließenden Abschnitten wird über die Technologie zur Herstellung der Proben und die Versuchsdurchführung berichtet, was eine Beschreibung der Kriechapparatur und die Darstellung der meßtechnischen und theoretischen Grundlagen einschließt. Die eigenen Messungen sind in einem getrennten Abschnitt behandelt und nach Konzentrationen sowie den Einflußgrößen Porosität, Gefüge und Chrom geordnet und werden im Schlußteil ausgewertet.

- 2. Literaturübersicht
- 2.1 Kriechen von polykristallinem Aluminiumoxid
- 2.1.1 Theorien zu Verformungsmechanismen.

Anders als bei Metallen, wird beim Kriechen von oxidkeramischen Stoffen häufig eine lineare Abhängigkeit zwischen der stationären Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_S$ und der Spannung σ gefunden ($\dot{\epsilon}_S \sim \sigma$). Zur Beschreibung dieser Ergebnisse sind in der Literatur mehrere Modelle des "viskosen" ^{*}Kriechens vorgeschlagen worden, die überwiegend von solchen Mechanismen ausgehen, bei denen der Materietransport durch Diffusion erfolgt.

a. Diffusionskriechen nach Nabarro [17] und Herring [18]

Beide Autoren entwickelten eine Theorie, in der der bestimmende Vorgang beim Kriechen polykristalliner Oxide eine spannungsgerichtete Leerstellendiffusion ist; ein Beitrag durch Versetzungen wird ausgeschlossen, da deren Beweglichkeit durch die komplizierte Struktur und ihren Bindungscharakter erschwert ist. Der Ansatz führt auf eine Kriechgleichung mit $\dot{\epsilon} \sim \sigma$. Die nachfolgende, vereinfachte Ableitung soll kurz die enthaltenen Annahmen verdeutlichen [19,20].

Die Betrachtung bezieht sich auf ein Einzelkorn, mit idealer Gestalt, in dem Gefügeverband. Für dieses ist die thermische Leerstellenkonzentration C_L gegeben durch die Beziehung:

$$C_L = \frac{n}{N} = e^{-u_{LB}/kT}, \quad (1)$$

wobei n die Zahl der Leerstellen ist, die bei insgesamt N Gitterpositionen möglich sind; u_{LB} ist die Bildungsenergie einer Leerstelle. - Bei einer Beanspruchung nach Abb.1 wird die Leerstellenkonzentration verändert: an der Zugseite um den Faktor ($\exp \sigma\Omega/kT$), an der Druckseite um ($\exp -\sigma\Omega/kT$); Ω ist das Leerstellenvolumen und ($\sigma\Omega$) die Arbeit, die durch die Spannung σ bei der Bildung einer Leerstelle aufgebracht wird.- Bedingt durch die unterschiedlichen Konzentrationen, entsteht zwischen den Seiten unter Zugspannung (AB und CD) und denen unter Druckspannung (AC und BD) ein Leerstellengradient ΔC , der auf ein Einheitsvolumen bezogen wird:

* Anmerkung: "viskos", da aus $\dot{\epsilon}_S \sim \sigma$ ein Viskositätskoeffizient $\eta = \frac{\sigma}{\dot{\epsilon}}$ gebildet werden kann.

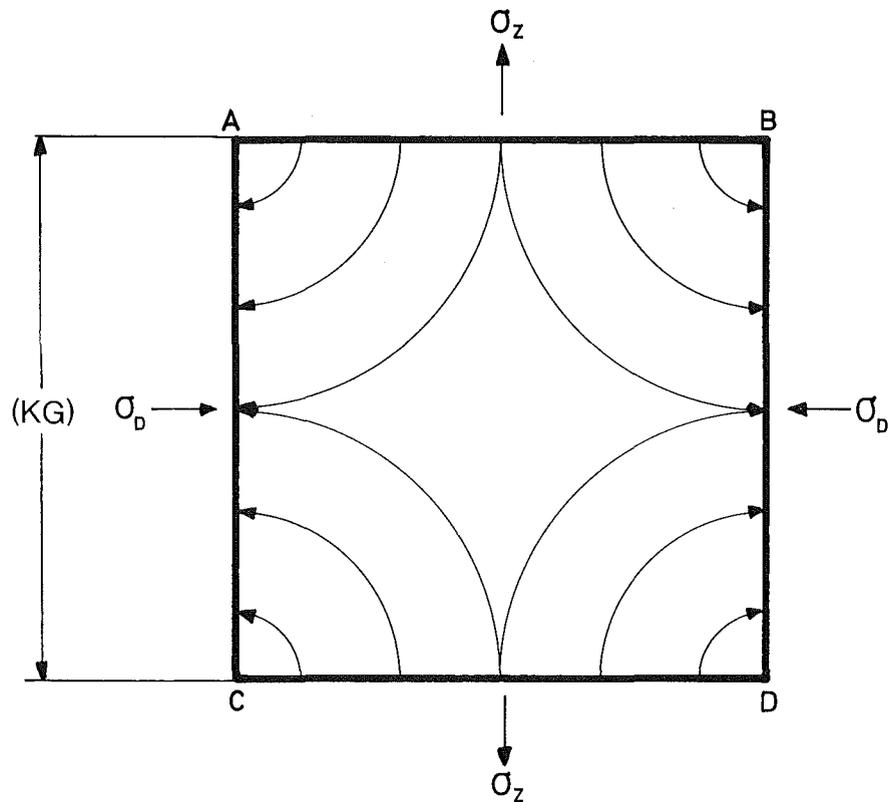


Abb. 1: Schema zum Leerstellenfluß in einem Einzelkorn bei σ -Beanspruchung ((KG) = Korngröße)

$$\Delta C = \frac{1}{\Omega} (e^{\sigma\Omega/kT} - e^{-\sigma\Omega/kT}) \cdot e^{-u_{LB}/kT} \quad (2)$$

Er verursacht einen Leerstellenfluß von der Zugseite zur Druckseite (s. Abb. 1), dem in entgegengesetzter Richtung ein Atomfluß entspricht, was insgesamt zu einer Änderung der Korngestalt bei gleichbleibendem Kornvolumen führt. Hierbei ist angenommen, daß die Korngrenzen als Quellen bzw. Senken für die Leerstellen

wirken, wobei deren Bildung und Vernichtung so schnell erfolgen, daß der langsamere Schritt, die Leerstellendiffusion, die Verformungsgeschwindigkeit bestimmt; dadurch wird der Leerstellengradient aufrechterhalten. Er ist jedoch seinerseits von der Länge des Diffusionsweges abhängig, für den bei relaxierten Korngrenzen*, im Abstand $(KG)/4$ von einer Kornecke, eine mittlere Länge $\Delta x = \pi \cdot (KG)/8$ angenommen wird. Der Materiefluß (Atomfluß I_A) pro Einheitsfläche und Zeiteinheit ist dann:

$$I_A = D_L \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{16 \cdot D_L \cdot e^{-u_{LB}/kT}}{\Omega \cdot \pi \cdot (KG)} \cdot \sinh\left(\frac{\sigma \Omega}{kT}\right), \quad (3)$$

mit D_L = Leerstellendiffusionskoeffizient.

Bei kleinem σ wird $(\sigma \Omega/kT) < 1$. Gl. 3 vereinfacht sich daher zu:

$$I_A = \frac{16 \cdot D_L \cdot e^{-u_{LB}/kT}}{\pi \cdot (KG) \cdot kT} \cdot \sigma \quad (4)$$

Für den Fluß durch eine atomare Querschnittsfläche ($F_A = v/b$ mit b = Höhe des vereinfacht kubisch angenommenen Leerstellenvolumens v) kann man schreiben:

$$I = \frac{v}{b} \cdot D_L \cdot \frac{16}{\pi \cdot (KG)} \cdot e^{-u_{LB}/kT} \cdot \frac{\sigma}{kT} \quad (5)$$

Da durch jedes transportierte Atom eine Dehnung von $2b/(KG)$ entsteht, ergibt sich damit für die Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$:

$$\dot{\epsilon} = \frac{2b}{(KG)} \cdot I = \frac{32}{\pi} \cdot \frac{\Omega \cdot D_L \cdot e^{-u_{LB}/kT}}{(KG)^2 \cdot kT} \cdot \sigma \quad (6)$$

Zwischen D_L und D_S , dem Selbstdiffusionskoeffizienten, besteht die Beziehung:

$$D_S = f \cdot C_L \cdot D_L \quad \text{mit} \quad D_L = D_{L_0} \cdot e^{-u_{LW}/kT}$$

* zur Erläuterung vgl. [19].

oder

$$D_S = f \cdot D_{L_0} \cdot e^{-(u_{LB} + u_{LW})/kT}, \quad (7)$$

wobei f ein Korrelationsfaktor ist und u_{LW} die Wanderungsenergie einer Leerstelle. $(u_{LB} + u_{LW})$ entspricht der Aktivierungsenergie (Q_S) für die Selbstdiffusion, wenn u_{LB} u. u_{LW} die molaren Energien sind. Die Nabarro-Herring-Kriechgleichung (N-H-Kriechgleichung) wird damit:

$$\dot{\epsilon} = \frac{32}{f \cdot \pi} \cdot \frac{\Omega \cdot D_S}{kT \cdot (KG)^2} \cdot \sigma. \quad (8)$$

Nach genaueren Rechnungen liegt die Konstante $B = 32/f \cdot \pi$ zwischen 10-15 und wird meist mit $B = 13,3$ angegeben [21]. Die Ableitungen für "quasi kugelige Körner" [18] ergeben mit bzw. ohne Korngrenzenrelaxation $B = 20/f$ bzw. $8/f$.

b. Kriechen durch Korngrendiffusion nach Coble [22]

Nach dem Modell von Coble soll unter bestimmten Bedingungen der Kriechvorgang nicht durch die Gitterdiffusion, sondern durch Korngrendiffusion kontrolliert werden. Im Gegensatz zum N-H-Kriechen konnte dieser Vorschlag jedoch bisher experimentell nicht bestätigt werden.

Der Ansatz geht von einer kugeligen Korngeometrie aus, wobei die Spannungsrichtung die Polarachse bildet. Wie bei a) werden durch das Anlegen einer Spannung in Korngrenzenabschnitten, die senkrecht zur Spannungsrichtung liegen, zusätzlich zur thermischen Konzentration weitere Leerstellen erzeugt (Polbereiche); nicht dagegen in parallel liegenden Korngrenzen (Äquatorbereich). Infolge des dadurch bedingten Konzentrationsgradienten entsteht ein Leerstellenfluß entlang der Korngrenze von der Pol- zur Äquatorzone; ein entsprechender Materietransport ist dem entgegengerichtet. Dadurch wird das Korn in Richtung der Zugspannung gedehnt, wobei aber das Volumen

konstant bleibt. Für die Kriechgeschwindigkeit ergibt sich die Beziehung:

$$\dot{\epsilon} = 47,1 \frac{\Omega_V (D_b \cdot w)}{kT \cdot (KG)^3} \sigma,$$

mit D_b = Korngrenzendiffusionskoeffizient,
 w = Korngrenzenbreite,
 (KG) = Korngröße.

Eine Abschätzung [23] der wahrscheinlichen Bedingungen, bei denen Korngrenzendiffusion auftreten kann, zeigt, daß die Wahrscheinlichkeit mit fallender Korngröße und insbesondere mit dem Anwachsen der Summe ($u_{LB} + u_{LW} - u_{LBK}$) zunimmt (u_{LBK} = Energie für die Bildung einer Leerstelle in der Korngrenze). Für Werte $(u_{LB} + u_{LW} - u_{LBK})/kT \geq 30$ wird auch für keramische Werkstoffe Korngrenzendiffusion erwartet, die demnach mit abnehmender Temperatur begünstigt wird.

c. Kriechen durch Korngrenzengleitung nach Gifkins-Snowden [24,25,26]

Aufbauend auf dem Modell von Nabarro, wird ein viskoser Mechanismus vorgeschlagen, der entgegen a) und b) Verformungen in polykristallinem Material zuläßt, ohne daß dabei eine individuelle Verformung des Einzelkorns erforderlich ist. Es wird angenommen, daß "Sprünge" in der Korngrenze (protrusions, nachgewiesen in Wolfram [27], s. Abb.2) vorliegen und eine diffusionsfreie Abgleitung behindern.

Die Schubspannung in der Korngrenze erzeugt an den Sprüngen \overline{AB} bzw. \overline{CD} Bereiche mit Druck- bzw. Zugspannungen, aus denen analog a) ein Diffusionsfluß resultiert, der den Sprung insgesamt innerhalb der Korngrenze verschiebt. Die Geschwindigkeit der Korngrenzengleitung \dot{s} ist somit gebunden an die der Verschiebung des Sprungs und kann durch Gl. (10) beschrieben werden:

$$\dot{s} = \frac{2 \cdot D_b \cdot \Omega}{L \cdot kT} \cdot \sigma. \quad (10)$$

Die gesamte Kriechgeschwindigkeit infolge der einzelnen Gleitvorgänge ist dann ($\epsilon = k \cdot n \cdot s$, $\dot{\epsilon} = k \cdot n \cdot \dot{s}$ (k = Konstante, n = Anzahl der Körner pro cm)):

$$\dot{\epsilon} = \frac{2 D_b \cdot \Omega}{L kT \cdot (KG)} \cdot \sigma. \quad (11)$$

Hierbei ist L die mittlere Sprunglänge ($L \hat{=} \overline{AC}$ in Abb. 2); wenn L von der Korngröße abhängen sollte, ergäbe sich $\dot{\epsilon} \sim (KG)^{-2}$.

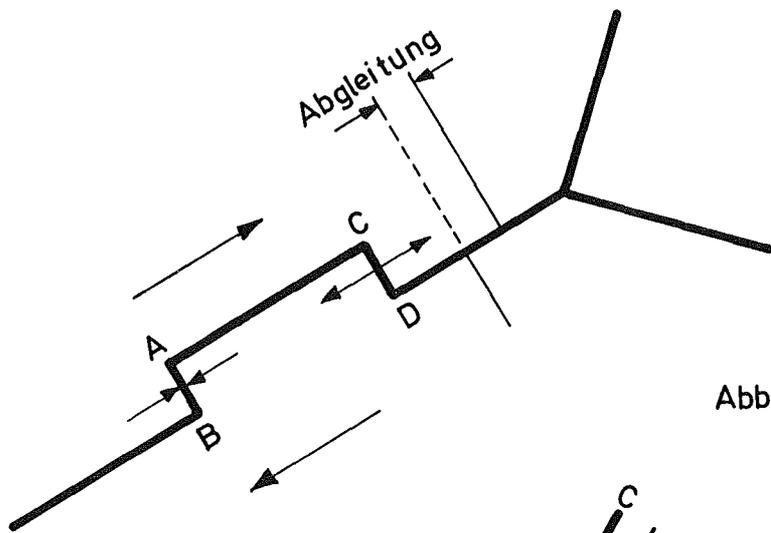


Abb. 2a

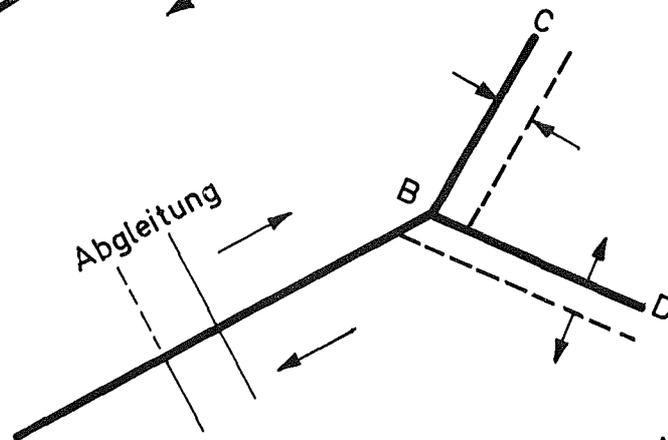


Abb. 2b

Abb. 2: Schemaskizze zum Mechanismus der viskosen Korngrenzgleitung

Gl. (11) gibt einen oberen Grenzwert für $\dot{\epsilon}$ an, da $\dot{\epsilon}$ für eine Korngrenze unter 45° ($\tau = \tau_{\max} = \sigma/2$) zur Spannungsrichtung abgeleitet ist und unterstellt wird, daß alle Korngrenzen gleichmäßig zur Verformung beitragen. Es ist ferner zu berücksichtigen, daß in polykristallinem Material an den

Tripelpunkten Anpassungsvorgänge erforderlich sein können, die die Abgleitung verzögern. Nach einem Vorschlag von Gifkins [28] erfolgen diese wahrscheinlich nach dem N-H-Prinzip, indem ein Materiefluß von der Korngrenze \overline{BC} (Druckbereich) zur Korngrenze \overline{BD} (Zugbereich) stattfindet und beide verschiebt (s. Abb. 2 b). Die für den Gesamtvorgang abgeleitete Abgleitgeschwindigkeit ist nun:

$$\dot{\epsilon} = \frac{40 \cdot w D_b \cdot \Omega}{kT \cdot (KG)^2} \cdot \sigma \quad \text{bzw.} \quad \dot{\epsilon} = \frac{40 \cdot w D_b \cdot \Omega}{kT \cdot (KG)^3} \cdot \sigma, \quad (12)$$

wenn $L = L(KG)$ ist. Die quantitative Anwendung dieser Beziehungen ist insofern noch problematisch, als w und L praktisch unbekannte Parameter sind und der Korngrößeneinfluß $\dot{\epsilon} \sim 1/(KG)^m$ mit $m = 1, 2$ und 3 nicht eindeutig festliegt bzw. sich mit dem der Gl. (8) und (9) überschneidet. Ein Vergleich von Gl. (9) und (12) zeigt zudem, daß sie sich nur im numerischen Faktor unterscheiden.

Die unter a) bis c) besprochenen Verformungsmodelle werden häufig zur Diskussion der experimentellen Ergebnisse herangezogen. Darüberhinaus sind einige weitere viskose Mechanismen vorgeschlagen worden [19], für die jedoch bisher keine experimentellen Indizien vorliegen.

2.1.2 Ergebnisse zum Kriechen von polykristallinem Al_2O_3

In einer Reihe von Arbeiten ist das Kriechverhalten von Aluminiumoxid über einen großen Spannungs- und Temperaturbereich - $0,07 < \sigma_{e1} < 10 \text{ kp/mm}^2$ bzw. $1100 < T < 1900^\circ\text{C}$ - bei verschiedenen Belastungsarten untersucht worden (s. Tab. 1).

Dabei haben Versuche an hochdichten Proben bei konstanter Temperatur und Torsionsbeanspruchung zunächst gezeigt, daß die Verformung nach anfänglichem, kurzen Primärkriechen stationär abläuft [29]. - Der Einfluß von σ , T und der Korngröße (KG) auf $\dot{\epsilon}_s$ ist in Biegeversuchen mit vorgegebenen $\dot{\epsilon}$ -Wechseln an feinkörnigem Material ($7 - 34 \mu\text{m}$) ermittelt worden [30];

Tab. 1: Übersicht zu Kriechuntersuchungen an polykristallinem Al_2O_3

Vers. Art	T-Bereich [°C]	$\dot{\epsilon}$ -Bereich [kp/mm ²]	$\dot{\gamma}$ [% TD]	KG [mm]	Q_K [Kcal/Mol]	n	m	$\frac{D_{exp}/NH}{D_{Al}^{3+}}$	Angen. Mechanism.	Ref. []
T	1000-1500	1,4 - 2,5	~ 100	~ 10	-	-	-	-	-	29
3B	1400-1800	0,15-17	~ 100	7,13 34	130	1	2	~ 100	N - H	30
4B	1600-1800	0,07-1,4	97	3,13 50,100	130 185	1 4	2 -	~ 2 -	N - H VK	33
4B	1750-1900	-	~ 100	100 100 xx	~ 115 280 ~ 115	1 - 1	- - -	1 5 - 10 < 2	N - H - N - H	34
4B	1350-1470	0,7 - 1,4 1,4 - 6,3	99,5 "	2 2	141 -	1 ~ 2	- -	~ 8 -	N - H -	38
D	1580-1800	-	-	40 65	125	~ 1	-	~ 10	CK	40
4B	1300-1550 1550-1700 1550-1700	0,7 - 15	99,5	1,2 4,5 10	~ 117 ~ 128 ~ 136	~ 1,5 ~ 1,15 ~ 1,25	2,5	~ 100	N - H und KGG	42
Z	1460	~ 0,2	~ 96	~ 30	~ 200	-	-	-	-	43
D	1150-1250	bis 30	99,5 93,5	7,1 10,1	120 -	~ 1 -	- -	~ 50 -	N - H -	41
4B	1550-1850	-	> 98	15 20 100	~ 110	-	-	~ 1 > 10 > 10	N - H	49
4B	1550-1850	0,07-0,25	> 96		110-185	~ 1,2	2		N - H	50
D	1300-1470	0,7 - 10,5	~ 100	3-7	95-126	1,1-1,3	-	-	plast. Deff. und KGG	51
3B	1000-1300			3	130	1,1	-	~ 7		52

Anmerkung:

Versuchsdaten:

Beanspruchung durch:

- T = Torsion
- 3B = Biegung (3-Pkt)
- 4B = Biegung (4-Pkt)
- Z = Zug
- D = Druck
- N-H = Nabarro-Herring Kriechen
- KGG = Korngrenzgleiten
- xx = Proben von [30]

- n = Spannungsexponent
 $\ln \dot{\epsilon} \sim \sigma^n$
- m = Korngrößenexponent
 $\ln \dot{\epsilon} \sim 1/KG^m$

$\frac{D_{exp}}{NH} \hat{=} \text{exp. D-Wert}$
Nach Gl. (8) ermittelt.
 $D_{Al}^{3+} = \text{D-Wert für Kationen-}$
diff. in Al_2O_3 nach [31].

es wurde gefunden, daß $\dot{\epsilon}_S \sim \sigma^n$ mit $n = 1$ ist und umgekehrt proportional vom Quadrat der Korngröße abhängt. Dies weist auf eine Diffusionsverformung nach der N-H-Theorie hin, was durch die gemessene Aktivierungsenergie für das Kriechen $Q_K = 130$ Kcal/mol nach betont wird; der Wert liegt nahe denen, die aus Selbstdiffusionsmessungen an polykristallinem Al_2O_3 für die Kationendiffusion, $Q_S = 114$ Kcal/mol [32] und die Anionendiffusion $Q_S = 110$ Kcal/mol [31] gemessen wurden. Vergleicht man jedoch die nach Gl. (8) aus den experimentellen Daten errechneten Diffusionskoeffizienten (D_{exp}/NH) mit denen der Selbstdiffusionsmessungen (D_S), so

sind erhebliche Abweichungen festzustellen; $D_{\text{exp}/\text{NH}}$ liegt gegenüber der Anionendiffusion ($D_{\text{O}^{2-}}$) um den Faktor $\approx 10^3$, bei der Kationendiffusion ($D_{\text{Al}^{3+}}$) $\approx 10^2$ höher. Andere Kriechuntersuchungen (4-Pkt.-Biegg.) unter reduzierender Atmosphäre an Proben ähnlicher Korngröße (3,7 und 13 μm) ergaben dagegen D-Werte, die mit denen der Kationendiffusion praktisch übereinstimmten. Sie bestätigten ferner die σ - und T-Abhängigkeit von $\dot{\epsilon}_S$ mit $n = 1$ bzw. $Q_K = 130$ Kcal/mol, sowie den Korngrößeneinfluß $\dot{\epsilon}_S \sim 1/\text{KG}^2$ [33]. Auf der gleichen Apparatur wurden Proben von [30] durchgemessen, die jetzt um den Faktor 50 geringere Kriechgeschwindigkeiten zeigten und ebenfalls auf die Kationendiffusion als kontrollierenden Verformungsvorgang hinweisen [34].

Die Untersuchungen zur Sauerstoff-Diffusion an Al_2O_3 -Einkristallen bzw. polykristallinem Material (KG $\approx 20 - 30$ μm) [31] haben den stark beschleunigenden Einfluß der Korngrenzen auf die Anionendiffusion nachgewiesen. So wurde zur Erklärung der im Kriechversuch gemessenen D-Werte angenommen, daß unterhalb einer bestimmten Korngröße die Sauerstoffdiffusion bevorzugt über die Korngrenzen erfolgt [35] und dadurch die Kationendiffusion im Gitter geschwindigkeitsbestimmend wird. Aus Diffusionsuntersuchungen an BeO ist zu entnehmen, daß die Korngrenzen für die Kationendiffusion keine begünstigten Wege sind [36]. Da einige Ergebnisse unterhalb etwa 34 μm mit dem N-H-Mechanismus erklärt werden können, war zu vermuten, daß in diesem Bereich die Übergangskorngröße liegen sollte [35]; aus anderen Überlegungen folgt ein Wert von 5 μm , mit dem Hinweis, daß im Bereich von 5-10 μm die Kationen-Gitterdiffusion und die Anionen-Korngrenzen-Diffusion ähnlich groß, d.h. nicht mehr unterscheidbar sind [37].- Für Proben der Korngröße 2 μm waren daher eindeutige Ergebnisse zu erwarten. Die dazu durchgeführten Wechselsversuche mit Vorprägung ergaben jedoch $\dot{\epsilon}$ -Werte, die um den Faktor 10 zu hoch lagen, wobei für $n \approx 1$ und $Q_K = 142$ Kcal/mol ermittelt wurden [38]; es wird berichtet, daß während der Messung $\dot{\epsilon}$ ständig abnahm, was möglicherweise auf Kornwachstum zurückzuführen ist [39]. Ähnlich unerwartete Resultate erbrachten Untersuchungen (Druck) an Proben, deren Korngröße mit 40 bzw. 65 μm deutlich oberhalb der Übergangskorngröße lagen; es wurden 10-fach überhöhte Kriechgeschwindigkeiten beobachtet, bei $Q_K = 125$ Kcal/mol [40]. Die Autoren schlossen daher einen N-H-Vorgang aus und nahmen an, daß die Korngrenzendiffusion nach Coble [22] die Verformung steuert.- Derartige Ergebnisse mit $\dot{\epsilon}_{\text{exp}} \gg \dot{\epsilon}_{\text{NH}}$, bzw. $D_{\text{exp}/\text{NH}} \gg D_{\text{Al}^{3+}}$ überwiegen in den bisherigen Ar-

beiten, wenngleich andere charakteristische Verhaltensweisen des N-H-Kriechens durchaus parallel dazu gemessen wurden [41,42,43] (s. auch Abb. 3).

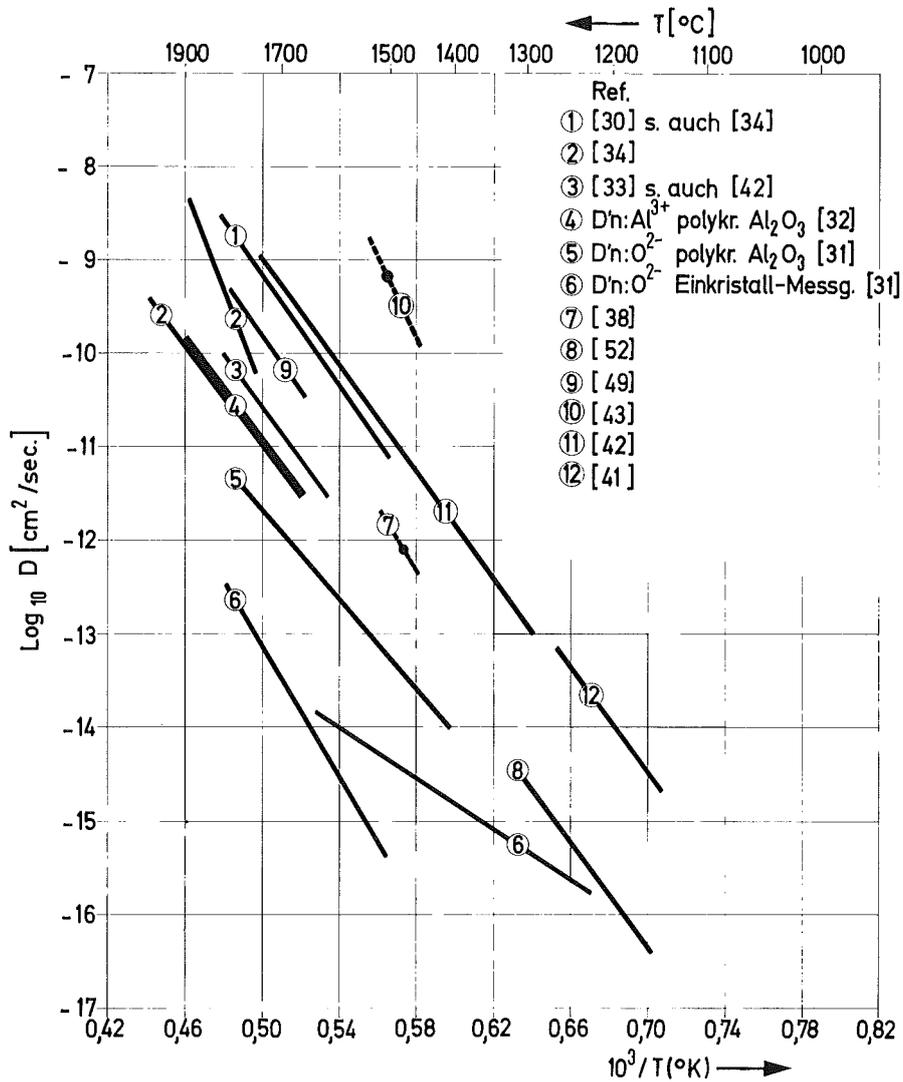


Abb. 3 · Diffusionskoeffizienten, errechnet nach der N-H-Beziehung aus Kriechresultaten an polykristallinem Al₂O₃ (Gl. 8) und Diffusionskoeffizienten aus Selbstdiffusionsmessungen für die Anionen- und Kationen-Gitterdiffusion, nach einer Darstellung aus [34], die durch neuere Ergebnisse ergänzt wurde.

In keiner der genannten Untersuchungen konnte jedoch in dem verformten Gefüge eine Korngestaltsänderung nachgewiesen werden, wie sie nach Gl. (8) bzw. (9) auftreten sollte; auch nicht bei Diffusionsverformungen die, wie an MgO-Proben ($KG = 13 - 68 \mu m$), bis zu 40 % betragen [44]. Dagegen wird in einzelnen Fällen auf Korngrenzengleiten [30,33, 42,43], Korndrehungen und Porenbildung entlang der Korngrenzen [30] bzw. an den Tripelpunkten [42] aufmerksam gemacht.

Es war naheliegend, die überhöhten $\dot{\epsilon}_s$ -Werte zunächst damit zu erklären, daß die Theorie in einzelnen Annahmen nicht zutrifft. So wurde erwogen, daß die Diffusionswege möglicherweise entscheidend kleiner sind als angenommen [45] und die Korngrenzen in ihrer Funktion als Quellen und Senken die Kationendiffusion doch zusätzlich fördern [46,47];

Andere Arbeiten verweisen auf den Einfluß von Fremdatomen (Zusätzen und Verunreinigungen), die im Gitter gelöst die Anionen- oder Kationenleerstellenkonzentration verändern können und so das Diffusionskriechen beeinflussen. Bei unlöslichen Anteilen, die sich an den Korngrenzen ausscheiden, kann sich dies auf die Korngrenzengleitung auswirken. - Unter den löslichen Zusätzen ist insbesondere MgO zu nennen, das oft zur Steuerung der Korngröße ($\approx 0,25$ Gew.%) beim Sintern dem Al_2O_3 beigegeben wird [48]. Die Kriechversuche dazu führten auf widersprüchliche Aussagen. Für Dotierungen im Bereich von 0,01 - 0,1 Gew.% ($KG \approx 18 \mu m$) wird D um den Faktor 20 gegenüber undotiertem Material ($KG \approx 100 \mu m$) reduziert, was indirekt die Kationendiffusion als kontrollierenden Vorgang bestätigen soll ($Q_K = 110$ Kcal/mol und $n = 1$) [49]; es wird aber auch über einen Anstieg von D mit steigendem MgO-Gehalt berichtet [40]. Die Mehrzahl der Autoren stellt keinen oder nur einen geringfügigen Effekt fest [42,50,51,52].

Von Cr_2O_3 -Zusätzen war zunächst ein verfestigender Einfluß auf eine mögliche Versetzungsbeweglichkeit erwartet worden, wie sie bei grobkörnigen Proben analog zum Einkristallverhalten [53] auftreten kann. Die dotierten Proben ($KG \approx 108 \mu m$) ergaben jedoch bei kleinem σ und T nur wenig höhere D -Werte gegenüber dem chromfreien Material, was als qualitativer Nachweis für eine Diffusionsverformung gewertet wird. Bei höherem σ und T stieg $\dot{\epsilon}_s$

(dotiert) um den Faktor 5 - 10 an, bei $Q_K = 280 \text{ Kcal/mol}$ [34]; kleine Mengen Cr_2O_3 scheinen sich nicht auszuwirken, obwohl hierbei $n = 1,1$ ermittelt wurde [52].

Spannungsexponenten $n = 1$ bis 1,8 mit höheren $\dot{\epsilon}$ -Werten werden von mehreren Autoren berichtet [42,50,51] und oft als Hinweis dafür gedeutet, daß Korngrenzgleiten an der Verformung beteiligt war, obgleich Gl. (11) bzw. (12) auch hier eine lineare Abhängigkeit von $\dot{\epsilon}$ und σ voraussagen. - Aus diesen und anderen Untersuchungen läßt sich entnehmen, daß offenbar eine Deutung der überhöhten Kriechgeschwindigkeiten aus dem N-H-Modell nicht möglich erscheint. Dagegen ist zu vermuten, daß einige Fremdzusätze und insbesondere feinkörniges Gefüge eine Diffusionsverformung durch Korngrenzgleitung zunehmend begünstigen.

Theoretische Überlegungen zur makroskopischen, diffusionsgesteuerten Verformung eines polykristallinen Festkörpers haben gezeigt, daß individuelle Korngestaltsänderungen, wie sie sich aus den Ableitungen von Gl. (8) bzw. (9) ergeben, nur dann zu einer kohärenten Gesamtverformung führen können, wenn dabei gleichzeitig auch Korngrenzgleitvorgänge ablaufen [54,55]; ihr Anteil an der gesamten Kriechdehnung (nach Schätzungen $\gamma = 30 - 60 \%$ [59,61]) ist jedoch in Gl. (8) bzw. (9) bereits enthalten. Qualitativ sollte daher diese Art der "relativen Kornverschiebung", die lediglich Anpassungsfunktionen erfüllt, von der eigentlichen Korngrenzgleitung (KGG) als Verformungsmechanismus unterschieden werden [55]. Die meisten Untersuchungen, die dazu vorliegen, sind an Metallen durchgeführt worden und ergaben Spannungsexponenten von $n \approx 1$ bis 4, je nachdem, ob die Abgleitung mit der Verformung größerer Kornzonen in der Nähe der Korngrenze verbunden war ($n \approx 4$, $Q_K \approx Q_S$) oder nicht ($n \approx 1$, $Q_K \leq Q_S$); für eine eingehendere Information sei dazu auf einige Übersichtsarbeiten verwiesen [19,55,57 - 59]. Sie zeigen, daß die bisherigen Ergebnisse oft noch einander widersprechen und gegenwärtig keine Theorie bekannt ist, mit der sie zusammenfassend gedeutet werden könnten. Es ist aber anzunehmen, daß bei nicht-viskosem Korngrenzgleiten Versetzungsreaktionen in Kornzonen nahe der Korngrenze bedeutsam auf den Ablauf des Vorgangs einwirken können [60], im Gegensatz zu dem diffusionsgesteuerten, viskosen Mechanismus, wie er in Abschnitt 2.1.1 c besprochen wurde.

Anmerkung: $\gamma = \frac{\epsilon_{\text{Korngrenzgleitung}}}{\epsilon_{\text{gesamt}}}$

Entsprechend dieser Auffassung wären demnach die erwähnten Werte $n = 1-1,8$ zu deuten. Neuere Kriechmessungen [42] (Vierpunktbiegung, $T = 1100-1700^\circ\text{C}$) an hochdichten Al_2O_3 -Proben ($p > 99\%$ TD) mit Korngrößen im Bereich $1 - 10\ \mu\text{m}$ haben n -Werte von $1,1 < n < 1,6$ bei $Q_K = 126 \pm 10\ \text{Kcal/mol}$ ergeben, wobei sich andeutete, daß n mit fallender Korngröße ansteigt; für die Korngrößenabhängigkeit $\dot{\epsilon} \sim 1/(\text{KG})^m$ wurde $m = 2,5$ gemessen. Strukturuntersuchungen dazu (Transmissions-ELMI)^{*} an einer verformten Probe mit hohem n -Wert zeigten insbesondere zahlreiche, dreieckförmige Löcher an den Tripelpunkten, die auf Korngrenzgleiten hinweisen; Abgleitungen im Korn wurden nicht beobachtet.- Es wird angenommen, daß im untersuchten Korngrößenbereich ein Wechsel im Verformungsmechanismus erfolgt, von einer Diffusionsverformung ($n = 1$) zu einem Korngrenzgleitvorgang mit $n > 1$. Die zum Vergleich nach der N-H-Gleichung ermittelten D -Werte lagen für alle Korngrößen wesentlich über denen der Kationendiffusion (\approx Fakt. 100), was indirekt deutlich macht, daß an der Verformung überwiegend die Korngrenzendiffusion beteiligt ist. In der gleichen Arbeit werden frühere Ergebnisse [30,33,34,38] mit z.T. überhöhten $\dot{\epsilon}$ -Werten nachträglich analysiert und gefunden, daß die dort mit $n = 1$ angegebenen Spannungsexponenten ebenfalls meist > 1 sind.

Eine kohärente Verformung durch Korngrenzgleitung allein ist jedoch nicht möglich [55]; bekanntlich sind für die homogene, versetzungsbedingte plastische Deformation 5 unabhängige Gleitsysteme erforderlich [61]. Es müssen somit gleichzeitig noch andere Anpassungsmechanismen auftreten, wie plastische Verformung im Korn, Korndrehungen oder Materietransport an den Tripelpunkten durch Diffusion [28]. Dies bedeutet, daß eine Aussage zur Gesetzmäßigkeit der Korngrenzgleitung im polykristallinen Material nur erreichbar ist, wenn der Anpassungsvorgang gleich schnell oder schneller ablaufen kann. Für diesen Fall wird dann angenommen, daß die Schubspannung in der Korngrenze den Abgleitvorgang kontrolliert [57].

Neben dem zuvor erwähnten Wechsel im Verformungsmechanismus infolge abnehmender Korngröße, sind auch Übergänge bei ansteigender Spannung ($\text{KG}=\text{const.}$) bekannt geworden. So wurde in Kriechversuchen an Proben der Korngröße 50 und $100\ \mu\text{m}$ eine Änderung des Spannungsexponenten mit steigender Spannung von $n = 1$ auf Werte bis $n \approx 4$ beobachtet [33].

^{*} Anmerkung: ELMI-Elektronenmikroskop

Für die 50 μm -Proben ergab sich der Übergang bei $\sigma_{ij} \approx 0,5 \text{ kp/mm}^2$ ($T = 1800^\circ\text{C}$, gesamter σ -Bereich $0,07 < \sigma < 0,9 \text{ kp/mm}^2$, $Q_K = 185 \text{ Kcal/mol}$). Die Autoren nehmen an, daß der Verformungsvorgang vom Diffusions- zum Versetzungskriechen wechselt und verweisen auf die ähnliche Spannungsabhängigkeit für $\dot{\epsilon}$ von $n = 4,5$, wie sie sich aus der Kriechtheorie von Weertmann [63] ergibt, in der die Verformung durch das Klettern von Stufenversetzungen gesteuert wird. Ebenfalls einen Übergang in den n -Werten auf $n = 2$ ab $\sigma_{ij} \approx 2 \text{ kp/mm}^2$ (gesamter σ -Bereich $0,7 < \sigma < 6,3 \text{ kp/mm}^2$) ergaben Messungen an Proben der Korngröße 2 μm im Temperaturbereich $1350 - 1470^\circ\text{C}$ ($Q_K = 142,5 \text{ Kcal/mol}$) [38], wengleich bei dieser Korngröße auch ein spannungsbedingter Wechsel zum nicht-viskosen Korngrenzgleiten vermutet werden kann [42]. Eine Reihe von gleichartigen Resultaten aus Kriechuntersuchungen an anderen polykristallinen, oxidkeramischen Werkstoffen, wie z.B. UO_2 [64,65], ZrO_2 [66], MgO [67], die Übergänge von $n = 1$ bis zu $n = 6$ zeigen, scheinen jedoch die Auffassung zu bestätigen, daß bei höheren Spannungen oberhalb bestimmter Temperaturen Kriechen durch diffusionsgesteuerte Versetzungsbewegung auch bei oxidischen Materialien möglich wird. - Zusätzliche Hinweise sind dem Verhalten von Al_2O_3 (KG $\approx 1 - 2 \mu\text{m}$) im Warmbiegeversuch zu entnehmen. Es wird berichtet, daß etwa ab 1350°C [68] bzw. 1500°C [69] ein Übergang vom spröden zum duktilen Verhalten auftritt, wobei plastische Dehnungen von $\epsilon_{pl} \approx 7\%$ ohne Bruch erreicht wurden. Da die verformten Strukturen keine Korngrenzentrennungen aufwiesen, ist anzunehmen, daß die Verformung auch bei dem hohen $\dot{\epsilon} \approx 1 \cdot 10^{-1} (1/\text{h})$ noch homogen war und auf Versetzungsbewegungen zurückgeführt werden kann [69]. Dies wird noch unterstützt durch die beobachtete Verfestigung (Anstieg des Bruchmoduls um 19%), die mit einer Vorprägung des Materials bei höherer Temperatur erzielt werden konnte [68]. - Die vorliegenden Ergebnisse zeigen daher, daß offensichtlich auch bei polykristallinem Material Verformungsmechanismen auftreten können, wie sie bisher nur beim stationären Kriechen von Al_2O_3 -Einkristallen gefunden wurden.

Aus solchen Untersuchungen sind Spannungsexponenten n zwischen 3 und 6 bekannt geworden, wobei Q_K mit steigender Spannung von 125 auf 95 Kcal/mol abfällt [70]; als kontrollierender Vorgang für die Versetzungsbewegung (Basisebene - $(0001) \langle 11\bar{2}0 \rangle$) werden die thermisch aktivierte Überwindung der Peierls-Nabarro-Spannung und das Klettern von Versetzungen nach Weertmann diskutiert. Ähnliche Resultate sind auch von

anderen Autoren berichtet worden [71-74]. Den Messungen ist weiter zu entnehmen, daß sich $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Einkristalle sowohl durch konventionelles Versetzungsgleiten in verschiedenen Gleitsystemen als auch durch Zwillingsbildung verformen können. In Tab.2 ist eine Übersicht zu den bisher beobachteten Arten der plastischen Verformung in Al_2O_3 wiedergegeben, die die Diffusions- und Korngrenzgleit-Mechanismen mit einschließt.

Tabelle 2: Arten der plastischen Verformung in Al_2O_3 nach [75,76].

Bezeichnung	untere Arbeitstem. °C	Zahl der unabhängigen Gleitsysteme
a) Basis-Gleiten $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle \{0001\}$	> 900	2
b) Prismengleitung $\langle 10\bar{1}0 \rangle \{11\bar{2}0\}$	> 1150 [*]	2
c) Rhomboedergleiten $1/3 \langle \bar{1}011 \rangle \{10\bar{1}2\}$	> 1200	3
d) Basiszwillingsbildung	~1500	
e) Rhomboederzwillingsbildung	> -196	
f) Diffusionskriechen 1. Gitterdiffusion 2. Korngrendendiff.	~1200 ~1200	
g) Korngrenzgleiten 1. viskoses KGG 2. nichtviskoses KGG	~1300	$\dot{\epsilon} = \sigma^n \cdot 1/\text{KG}^m$ (n = 1; m = 1,2,3) $\dot{\epsilon} = \sigma^n \cdot 1/\text{KG}^m$ (n > 1)

* verändert nach Ergebnissen von [83]

Für weitere Informationen sei auf die übersichtliche Darstellung in [75] verwiesen. Von besonderem Interesse ist dabei der Hinweis, daß das v.

Mises-Kriterium auch für Al_2O_3 erfüllt ist, wenn die Gleitsysteme a), b) und c) (s.Tab. 2) aktiviert werden können. Daß dies auch in polykristallinem Al_2O_3 möglich sein kann, zeigen in besonderer Weise neue Transmissions-ELMI-Arbeiten, aus denen hervorgeht, daß oberhalb 1700°C die Versetzungswanderung maßgeblich an der Kriechverformung beteiligt ist und möglicherweise zu einem voll duktilen Verhalten führt [77]. Die Annahme basiert auf Versetzungen vom Typ $\langle 1\bar{2}0 \rangle$ und $\langle \bar{1}011 \rangle$, die in der verformten Struktur ($\epsilon \approx 2\%$) beobachtet wurden, wobei die letzteren auch einer Rhomboedergleitung zugeordnet werden könnten. Einschließlich der Basisgleitung wären damit fünf unabhängige Gleitsysteme verfügbar, die eine homogene Verformung ermöglichen, vorausgesetzt, daß sie einander durchdringen können. Die zwangsläufig resultierende Verfestigung wird durch die hohen Diffusionsgeschwindigkeiten bei 1700°C kompensiert, was durch die beobachteten Substrukturen belegt werden kann. Ein ähnliches Verhalten ist für feinkörniges Material bereits bei 1420°C gefunden worden, wobei eine homogene, plastische Dehnung von 10% erreicht werden konnte. Hingegen wird von gleichbehandelten, verunreinigten Proben (MgO , Fe_2O_3) berichtet, daß sie sich bis 1700°C vorwiegend durch Korngrenzgleitung verformen.

Die Ausführungen zeigen, daß zwar zahlreiche experimentelle Resultate und theoretische Kenntnisse zum Kriechen von Al_2O_3 vorliegen. Dennoch sind weitere systematische Untersuchungen, besonders die Abhängigkeit der Kriecheigenschaften vom Gefügestand im weitesten Sinne, erforderlich. Aus diesem Grunde wurden keine Kriechwerte zum Al_2O_3 aus der Literatur als Bezugsgröße für die folgenden Untersuchungen an Cermets verwendet, sondern eigene Messungen durchgeführt.

2.2 Ergebnisse zum Kriechen von polykristallinem Chrom (Cr)

Das Kriechverhalten von Chrom ist bisher wenig untersucht worden und die referierten Ergebnisse sind ausschließlich zwei neueren Arbeiten entnommen, von denen eine das Verformungsverhalten von "cast (c)" (gegossenem) und "wrought (w)" (gepreßtem und kaltverformtem) Chrommaterial behandelt [78]. Es wurden Standard- ($\dot{\epsilon}$, $T=\text{const.}$) und Temperaturwechselversuche im Vakuum unter Torsions- und Zugbeanspruchung im Tem-

peraturbereich $950 < T < 1311^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Die ermittelten $\dot{\epsilon}_S$ -Werte beider Werkstoffe unterscheiden sich beträchtlich; beispielsweise ist bei $T = 1060^{\circ}\text{C}$ und $\tau = 2,05 \text{ kp/mm}^2$ $\dot{\epsilon}_W \approx 6 \cdot 10^{-3}$ gegenüber $\dot{\epsilon}_C = 2 \cdot 10^0$ (ohne Dimensionsangabe). Die zugehörigen Aktivierungsenergien werden angegeben mit $Q_{KW} = 108 \text{ Kcal/mol}$ und $Q_{KC} = 92 - 117 \text{ Kcal/mol}$ bzw. $Q_{KS} = 56 - 65 \text{ Kcal/mol}$; der letzte Wert ergab sich aus Standardversuchen und ist mit den drei vorliegenden Resultaten aus Selbstdiffusionsmessungen $Q_S = 52,7$ [79], $73,2$ [80] und $76,0 \text{ Kcal/mol}$ [81] vergleichbar.

Eindeutigere Informationen sind einer Untersuchung an hochreinem Chrom (Verunreinigungen $< 100 \text{ ppm}$) zu entnehmen [86], die zeigen, daß die Kriechverformung im Temperaturgebiet $816 - 1316^{\circ}\text{C}$ durch ein diffusionsgesteuertes Klettern von Versetzungen ($Q_K = Q_S$) kontrolliert wird, wobei indirekt der Wert $Q_K = 73,2 \text{ Kcal/mol}$ bestätigt werden kann. Die Aussage zum Mechanismus basiert auf den ermittelten Spannungsexponenten, die ab $T = 1149^{\circ}\text{C}$ bei $n \approx 4,5$ liegen und damit dem theoretischen Wert nach Weertmann [63] entsprechen; bei tieferen Temperaturen werden größere Exponenten ($n \approx 6,2 - 6,8$) gefunden. Analog dazu ergaben die Mikrostrukturuntersuchungen breitere Gleitlinienabstände, was auf eine geringere Zahl aktiver Gleitebenen hinweist. - Bei höheren Temperaturen ($> 1149^{\circ}\text{C}$) entwickelt sich eine ausgeprägte Substruktur, deren Zellinneres frei von Versetzungen ist.

Aus diesen Ergebnissen läßt sich bereits folgern, daß der Kriechwiderstand von polykristallinem Chrom deutlich geringer sein muß, als der von Aluminiumoxid. Dies wird auch quantitativ durch einen Vergleich von $\dot{\epsilon}$ -Werten bei $T \approx 1320^{\circ}\text{C}$ und $\sigma \approx 0,8 \text{ Kp/mm}^2$ bestätigt: $\dot{\epsilon}_{S/\text{Cr}} \approx 3,6 \cdot 10^{-25} / \sqrt{1/h}$ und $\dot{\epsilon}_{S/\text{Al}_2\text{O}_3} \approx 3,6 \cdot 10^{-3} / \sqrt{1/h}$ [42]. Die Kriechgeschwindigkeit für Chrom liegt um den Faktor 10 höher, wobei aber zu berücksichtigen ist, daß der Al_2O_3 -Wert für eine extrem kleine Korngröße ($KG = 1,2 \mu\text{m}$) gilt und seinerseits 2 Größenordnungen über dem theoretischen $\dot{\epsilon}_S$ nach Nabarro-Herring liegt. - Derartig deutliche Unterschiede sind für das Kriechverhalten von Cermets, das im anschließenden Abschnitt behandelt wird, bedeutsam.

2.3 Ergebnisse zum Kriechen von Cermets

Die bekannt gewordenen Untersuchungen zum Kriechen von oxidreichen Cermets beschäftigen sich ausschließlich mit ihrem Zeitstandverhalten, wobei insbesondere Zeitstandfestigkeitswerte und Zeitdehngrenzen im Hinblick auf die technische Anwendung ermittelt wurden; Arbeiten, die sich mehr mit den Verformungsmechanismen befassen, sind nicht bekannt.

Eingehendere Zeitstandversuche sind an Al_2O_3 -Cr-Cermets verschiedener Cr-Konzentration (20, 30, 60, 70 und 80 Gew.-% Cr) unter Zugbeanspruchung bei $T = 800$ und 900°C durchgeführt worden [11]. Die Proben wurden in einem CO-N_2 -Gemisch gesintert, was bewirkte, daß im Gefüge zusätzlich eine sehr harte Cr_2N -Phase auftrat. Aus den Resultaten geht hervor, daß $\dot{\epsilon}$ für ein Cermet der Konzentration 80 Al_2O_3 -20 Cr (Gew.-%) bei $\sigma = 6 \text{ kp/mm}^2$ und $T = 900^\circ\text{C}$ noch vernachlässigbar gering ist. Selbst Proben mit 60 Gew.-% Cr (≈ 47 Vol.-%) zeigten bei der gleichen Temperatur und $\sigma = 2 - 3 \text{ kp/mm}^2$ noch ein befriedigendes Zeitstandverhalten [16]. - Eine direkte Zuordnung zum Einfluß des Cr-Gehaltes auf die Dehngeschwindigkeit wird nicht gegeben. Es sind jedoch einige Tendenzen aus einer tabellarischen Zusammenstellung der mittleren Dehngeschwindigkeit ($\bar{\epsilon}$) in der 70.-100.-Versuchsstunde bei 900°C zu entnehmen [11]:

a. mit steigendem Cr-Gehalt nimmt $\bar{\epsilon}$ zu, wobei ein deutlicher Sprung zwischen 70 und 80 Gew.-% Cr auftritt (s. Abb. 4, die eingetragenen Linien geben die eigene Annahme zum möglichen Verlauf der Kurven wieder).

b. Um einen Eindruck zum Einfluß von σ auf die mittlere Dehngeschwindigkeit zu erhalten, sei der üblicherweise benutzte Ansatz $\dot{\epsilon} = A \cdot \sigma^n$ den Tabellenwerten [11] unterlegt. Aus der entsprechenden doppellogarithmischen ^{Darstellung} ist so eine Aussage zum Spannungsexponenten n zu gewinnen. Abb. 5 gibt die eigene Auftragung der Tabellenwerte wieder; zur besseren Übersicht sind die Exponenten $n = 1$ (viskoses Kriechen) und $n = 4$ (Versetzungskriechen) mit eingetragen. Dabei deutet sich in der Cermet-Konzentration 70 Al_2O_3 -30 Cr (Gew.-%) ein Übergang vom höheren Exponenten ($n \approx 4$) zum niederen ($n \approx 1$) an. Allerdings haben diese Aussagen nur rein phänomenologischen Charakter, da zahlreiche Parameter, wie Korngröße, Q_K , Porosität,

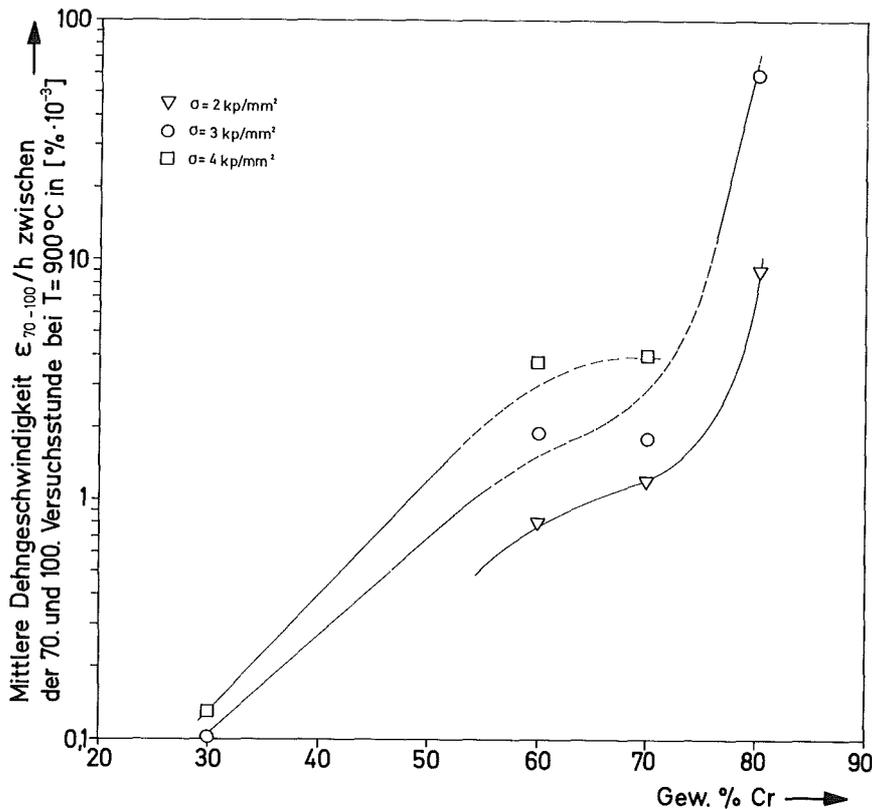


Abb. 4: Änderung der mittleren Dehngeschwindigkeit ϵ_{70-100}/h mit steigendem Cr-Gehalt bei Al_2O_3 -Cr-Cermets nach tabellierten Werten von [11]

verschiedenartiges Gefüge der einzelnen Proben u.a.m. nicht berücksichtigt werden können.

Über metallreiche Cermets liegen zwei Arbeiten vor, die sich mit den Systemen W-UO_2 sowie Mo-UO_2 befassen und auch Informationen zum möglichen Verformungsmechanismus geben; die Resultate unterscheiden sich beträchtlich. - Die Kriechversuche unter Zugbeanspruchung an einem W-45 Vol.-% UO_2 -Cermet im Temperaturbereich $1900 < T < 2300^\circ\text{C}$ zeigten, daß die σ - und T -Abhängigkeiten die gleichen waren wie für reines Wolfram. Daher nehmen die Autoren auch für beide Werkstoffe den gleichen Kriechmechanismus an, nämlich Versetzungskriechen [82]. - Ein anderes Verhalten wird für Mo-UO_2 -Cermets berichtet, die nach verschiedenen Verfahren mit 50 bzw. 30 Vol.-% UO_2 hergestellt wurden [5]. Die Druckkriech-

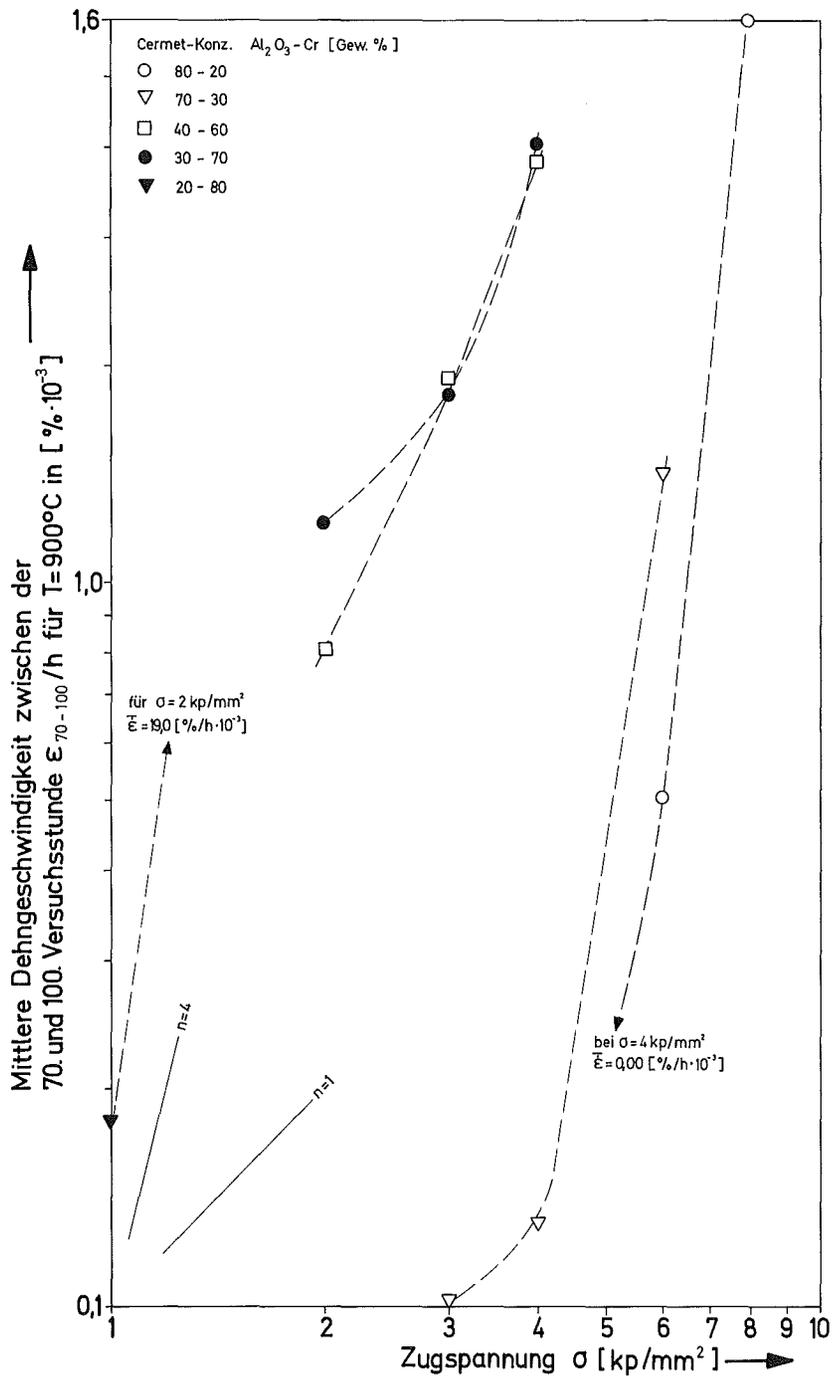


Abb. 5: Einfluß der Zugspannung σ auf die Dehngeschwindigkeit ϵ_{70-100}/h für $T = 900^\circ\text{C}$ nach tabellierten Werten von [11]

versuche ergaben, daß der Unterschied im Verformungsverhalten, einschließlich der ermittelten $\dot{\epsilon}$ -Werte, zwischen beiden Cermeten gering ist. Dagegen lagen die $\dot{\epsilon}_s$ -Werte im Vergleich zu reinem Mo, je nach angelegter Spannung, um den Faktor 20 höher; das Cermetgefüge zeigte auch bei hoher Verformung keine Änderungen in der Korngestalt oder Hinweise auf eine plastische Deformation der Mo- bzw. UO_2 -Körner. Aus diesem Befund und den gemessenen Spannungsexponenten $n \approx 1,9$ sowie der Korngrößenabhängigkeit $\dot{\epsilon} \sim 1/KG^m$ mit $m \approx 3$ wird abgeleitet, daß superplastisches Kriechen vorliegt und nicht-viskose Korngrenzengleitung die Verformung bestimmt; allerdings soll der Anteil des Versetzungskriechens mit steigender Spannung zunehmen.

Eigene Untersuchungen

3. Probenherstellung

Es ist aus früheren Arbeiten bekannt, daß sich die Komponenten Al_2O_3 und Cr in besonderer Weise für die Cermet-Herstellung eignen. Die Kriterien dafür sind: gute chemische Verträglichkeit bis zur Sinter-temperatur, geringer Unterschied im Schmelzpunkt ($T_{S/Al_2O_3} = 2030^\circ C$, $T_{S/Cr} \approx 1840^\circ C$), nahezu übereinstimmende thermische Ausdehnungskoeffizienten und schließlich die günstigen Bindungsverhältnisse. Diese erklären sich daraus, daß bereits bei geringfügigen Cr_2O_3 -Schichten auf den Cr-Körnern, die Benetzung des Oxids durch das Metall zunimmt; für die Bildung der Chromoxidhaut sind schon geringste Sauerstoffspuren ausreichend. In der Kontaktzone bildet sich aufgrund der Löslichkeit von Cr_2O_3 in Al_2O_3 ein Al_2O_3 - Cr_2O_3 -Mischkristall, auf den letztlich die teilweise Benetzung zurückgeht. Für weitergehende Informationen zu den einzelnen Kriterien sei insbesondere auf die eingehenden Darstellungen in [11,16] verwiesen.

3.1 Pulvermetallurgische Verfahrenstechnik

Ausgangspulver

Als Ausgangsmaterial wurden handelsübliche Pulver benutzt: Al_2O_3 -Pulver (Typ BAR S5, Fa. Dynamit Nobel), Cr-Pulver (Elektrolyt-Reinchrom-Pulver,

Reinheit 99,9 %, Körnung < 40 μm , Fa. Schuchardt). Die chemische Analyse für das Al_2O_3 -Pulver zeigte im Mittel an Verunreinigungen [Gew.-%]: 0,47 SiO_2 , 0,01 C, 0,02 Fe sowie Spuren an Ti, Na und Ca. Eine gaschromatographische Analyse des Cr-Pulvers erbrachte die nachfolgenden mittleren Werte: [Gew.-%]: 0,2 N_2 , 0,6 O_2 sowie 80 ppm H_2 . Aus der Rückstandssummenkurve für das Al_2O_3 -Pulver (Andreasen-Methode) ist zu entnehmen, daß die Teilchengrößen zwischen 2 und 6 μm betragen. Der Hauptanteil hat eine Korngröße von etwa 3,5 μm .

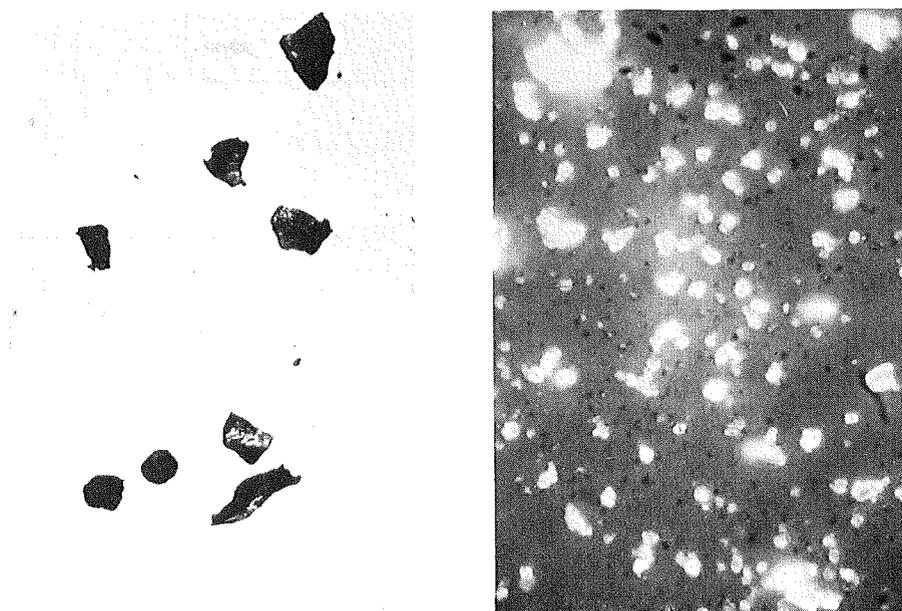


Abb. 6: Teilchenaufnahmen: a) Cr, $V = 200 \times$
b) Al_2O_3 , $V = 1000 \times$

Mischen der Proben

Für die verschiedenen Cermet-Konzentrationen mit 10, 20, 30, 40 und 50 Vol.-% Cr wurden entsprechende Pulvermischungen hergestellt. Tab. 3 zeigt dazu die den Volumenprozenten entsprechenden Gewichtsprozentage bezogen auf den dichten Körper mit $\rho_{\text{Cr}} = 7,19 \text{ [g/cm}^3\text{]}$ und $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 4,0 \text{ [g/cm}^3\text{]}$.

Das Mischen der beiden Pulverarten erfolgte für alle Kombinationen in einem Taumelmischer, wobei zuvor die leicht agglomerierten Pulver in einem 36 μm -Sieb abgesiebt wurden. Aus mehreren Versuchen ergaben sich als optimale Mischbedingungen für alle Mischkonzentrationen die

Tabelle 3: Volumenprozent und Gewichtsprozent für den Cr-Anteil am Al_2O_3 -Cr-Cermet

Vol.-% Cr	Gew.-% [*] Cr	Vol.-% Cr	Gew.-% [*] Cr
10	16,6	40	54,5
20	31,0	50	64,2
30	43,5		

* Die Werte sind nach oben abgerundet.

folgenden Daten: Einwaage etwa 500 gr, Mischzeit 30 h, Mischerdrehzahl 60 Upm. Zur Kontrolle für die Homogenität der Durchmischung wurden jeder Charge mindestens 10 Punktanalysen entnommen, deren Ergebnisse zeigen, daß die Abweichung von der nominellen Einwaage stets $< \pm 1$ Vol.-% war.

Pressen der Proben

Die Pulvermischungen wurden in vorbereitete, formstabile Hüllen (Maße des Hohlvolumens: Länge ≈ 40 , Breite ≈ 8 , Dicke ≈ 3 mm) aus "Vinamold" gleichmäßig eingefüllt und anschließend in einem Autoklaven gepreßt, der pro Charge 20 Proben aufnehmen konnte. Optimale Resultate ergaben sich bei einem Preßdruck von $P = 500$ at und einer Preßzeit $t = 68$ h; mit diesen Bedingungen konnten für alle Konzentrationen ausreichende Preßlingsdichten ($\rho_p \approx 60 - 65$ % TD) erreicht werden. Abb. 7 zeigt auszugsweise für die beiden Randkonzentrationen die Preßlingsdichte in Abhängigkeit von Preßdruck und -zeit; für die Wahl der optimalen Verdichtungsparameter wurde auch der Anteil der gebrochenen Proben pro Beladung berücksichtigt.

ρ_p ist nach der Auftriebsmethode (mit Zaponüberzug der Proben) bestimmt worden und auf die theoretische Dichte der dichten Mischkörper (ρ_M) be-

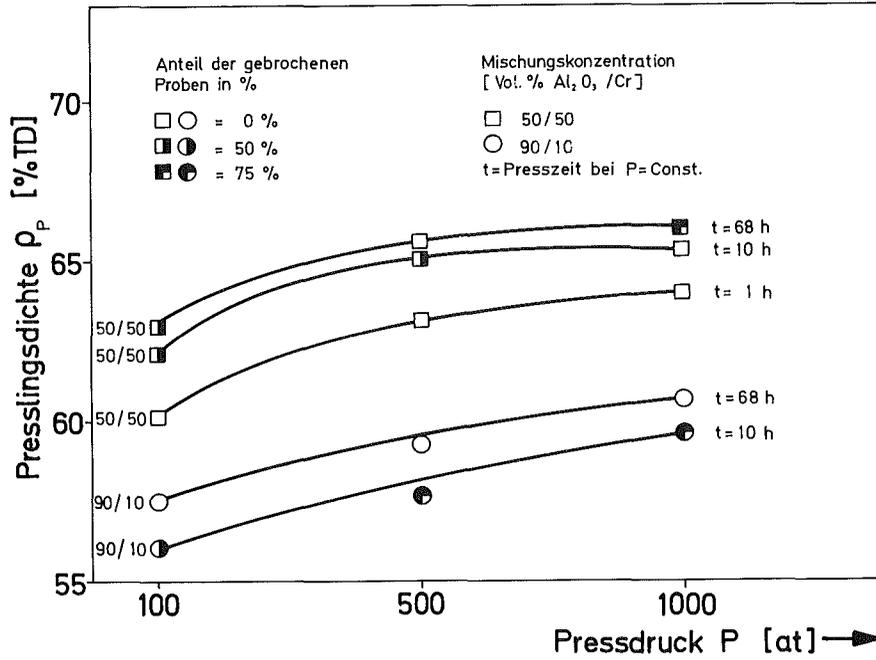


Abb. 7: Preßlingsdichte in Abhängigkeit vom Preßdruck P und Preßzeit für die Pulvermischungen 50/50- und 90/10 Vol.-% Al₂O₃/Cr.

zogen. Diese errechnet sich aus der Beziehung:

$$\rho_M = \frac{\sum G_i}{\sum V_i} = \frac{\sum \rho_i \cdot V_i}{\sum V_i}, \quad (13)$$

wobei ρ_i = theoretische Dichte, G_i = Gewicht- und $V_i/\sum V_i$ = Volumenanteil der Komponente i ist (s. auch Tab. 4).

Tabelle 4: Theoretische Dichte der Mischkörper

Vol.-% Cr	ρ_M [g/cm ³]	Vol.-% Cr	ρ_M [g/cm ³]
10	4,32	40	5,28
20	4,64	50	5,59
30	4,96		

Aus Abb. 7 geht hervor, daß oberhalb 500 at nur wenig höhere p_p -Werte erzielt werden; ein ähnlicher Einfluß gilt auch für Zeiten > 10 h, wenn gleich bei längeren Zeiten und mittleren Drücken der Bruchanteil im allgemeinen deutlich geringer war und die Kantenstabilität der Probenkörper zunahm. Hierbei spielen sicher auch zeitabhängige Ordnungsvorgänge in dem Teilchenhaufwerk eine Rolle.- Dichtegradienten über der Probenlänge waren nicht nachweisbar.- Nach dem Pressen wurden die Proben im Vakuum-Trockenschrank von anhaftendem "Vinamold" gereinigt ($T \approx 150^\circ\text{C}$, Zeit ≈ 4 h).

Vorsintern der Preßlinge

Das Sintern der Al_2O_3 -Cr-Cermets geschieht in zwei getrennten Temperaturbereichen [15]: Cr-Pulver sintert zwischen $1350 - 1450^\circ\text{C}$, Al_2O_3 -Pulver oberhalb 1550°C . Es war daher zweckmäßig, sich dem anzupassen und die Preßlinge zunächst bei etwa 1300°C vorzusintern, da dann die Proben eine kreideähnliche Konsistenz erhalten und leicht bearbeitet werden können, im Gegensatz zu den hochgesinterten Cermets, für die bereits Diamantwerkzeuge erforderlich sind. Die Sinterung wurde in einem Hochvakuumofen (Fa. Balzers, MoV 3) unter leicht strömendem, hochreinem Wasserstoff (Palladium-Diffusionszelle) durchgeführt*, wobei die Sinterzeit für alle Konzentrationen 2 h betrug; etwa die gleiche Zeit wurde beim Auf- und Abheizen eingehalten.

Fertigsintern der Proben

Nach dem Vorsintern wurden die Proben entsprechend der ermittelten Schwindung, die je nach Cr-Gehalt bei optimaler Sintertemperatur bis zu 15 % in den einzelnen Abmessungen betrug, durch Schleifen (SiC-Scheiben) vorbereitet und im Hochvakuumofen hochgesintert; Sinteratmosphäre war auch hier sorgfältig gereinigter Wasserstoff (Diffusionszelle) mit geringfügigem Überdruck.- Für die späteren Untersuchungen war es wünschenswert, möglichst hohe und für alle Konzentrationen etwa gleiche Dichten (> 95 % TD) zu erhalten, um damit zunächst den Einfluß der Porosität auf das Kriechen zu eliminieren. Dabei ist zu berücksichtigen, daß der Al_2O_3 -Anteil vergleichsweise hohe Sintertemperaturen erfordert, bei denen die Verdampfung des Chroms bereits bedeutsam wird. Es wurden daher einige Vorversuche für die verschiedenen Konzentrationen durchgeführt, um die jeweils optimalen Sinterparameter, Temperatur und Zeit zu bestimmen; in Tabelle 5 sind dazu einige Resultate zusammengefaßt.

* Hierbei wird der durch das Cr-Pulver eingeführte Sauerstoffanteil nicht reduziert und praktisch eine weitere Sauerstoff-Kontamination verhindert.

Tabelle 5: Erreichte Sinterdichten (ρ_S % TD) bei verschiedenen Sinterparametern

Cermet-konz. Al ₂ O ₃ /Cr vol.-%	Sinter-temp. T _S [°C]	Sinterzeit t _S [min]	Sinterdichte ρ_S [% TD]
90/10	1750	90	98,0
80/20	1750	90	97,5
70/30	1700	90	96,5
60/40	1700	90	97,5

Die Sintertemperatur wurde nach vorhergehender Eichung sowohl pyrometrisch als auch mit einem W5%Re/W26%Re-Thermoelement in Probennähe gemessen und auf einem Kompensationsschreiber mitgeschrieben. Jede Charge enthielt 6 Proben, die in einer Ebene entlang einer isothermen Kreislinie auf einer Al₂O₃-Platte angeordnet waren; über der Probenlänge wurden keine Dichteunterschiede festgestellt. Die Auf- und Abheizzeit betrug jeweils 2 h.

Allgemein zeigen die Sinterergebnisse die erwarteten Tendenzen, wonach mit steigender Temperatur bei konstanten, kurzen Sinterzeiten (\approx 30 min) höhere Dichten erreicht werden. Der Gewichtsverlust der Proben, hauptsächlich durch die Cr-Verdampfung bedingt, wird jedoch bei höheren Temperaturen (> 1750°C) und längeren Zeiten (> 30 min) insbesondere für Cr-reiche Cermet merklich; diese können aber bereits bei T_S < 1750°C dicht gesintert werden, wobei mit steigendem Cr-Gehalt (T_S, t_S = const.) die Sinterdichte anwächst. - Nach dem Hochsintern zeigten die Proben die bereits bekannte rosa bis rote Färbung, die auf eine Al₂O₃-Cr₂O₃-Mischkristallbildung zurückzuführen ist, da trotz sorgfältiger Reinigung bereits kleinste Mengen an Sauerstoff zur Oxidation des Cr ausreichen [11]. Infolge der vollkommenen Löslichkeit des Cr₂O₃ bei hohen Temperaturen im Aluminiumoxid [84, 85] und der Verdampfung des Cr aus oberflächennahen Schichten entsteht eine an Cr verarmte Zone, die je nach den Sinterbedingungen eine Tiefe von 0,1 -

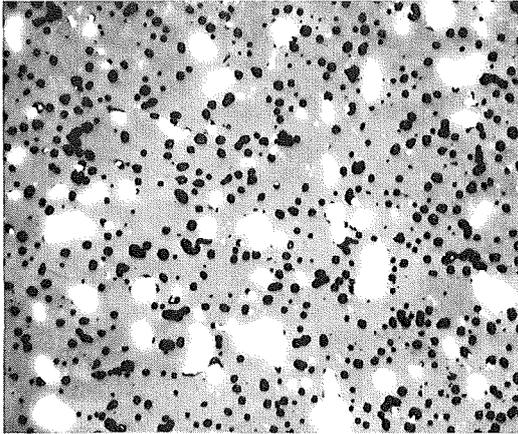
0,2 mm erreicht. Die zunehmende Verdichtung der Al_2O_3 -Matrix beim Sintern begrenzt jedoch ihre Ausweitung und verhindert so, daß die Oxidation Cr-Anteile im Probeninneren erfaßt. Bei der abschließenden Bearbeitung wurde diese Schicht allseitig entfernt. Es ist hier darauf hinzuweisen, daß alle angegebenen Sinterdichten sich auf Proben beziehen, an denen zuvor die Cr-verarmten Schichten abgenommen wurden.- Die Eindringfront der Schichten war scharf begrenzt. Es dürfte daher erwartet werden, daß das restliche Probengefüge im Cr-Gehalt mit dem Sollwert übereinstimmt, was durch zahlreiche naßchemische Cr-Analysen bestätigt wird. Die Abweichungen im Cr-Gehalt bei den Proben, die für Kriechversuche benutzt wurden, lagen im Mittel etwa bei $< \pm 1,5 \text{ Vol.-%}$. - Nach dem Hochsintern wurden alle Proben mit einer feinkörnigen Diamantscheibe (D 15) planparallel auf die Maße $30 \times 6 \times 2 \text{ mm}$ geschliffen (Toleranz $\pm 0,001 \text{ mm}$).

3.2 Gefüge der Cermets

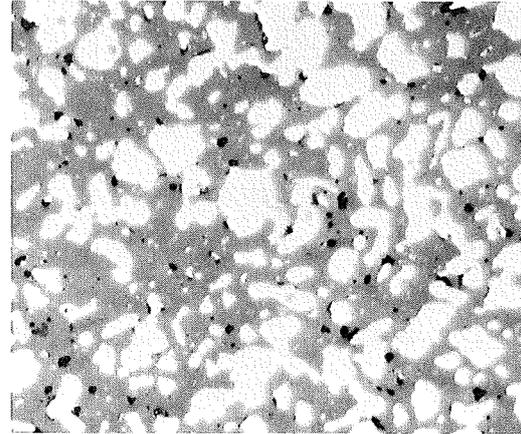
Einen ersten Eindruck vom Gefüge der Proben verschiedener Cermet-Konzentrationen geben die Aufnahmen der ungeätzten Mikroschliffe in Abb. 8. Sie wurden nach der üblichen metallographischen Methode zunächst auf SiC-Papier vorgeschliffen und anschließend mit verschiedenen Diamantpasten ($15,7$ und $3 \mu\text{m}$ Körnung) auf harten Holzscheiben poliert.

Die eingelagerten Cr-Teilchen erscheinen im Bild als scharf begrenzte, metallisch helle Phase gegenüber der grauen, oxidischen Al_2O_3 -Matrix. Mit steigendem Cr-Gehalt nimmt die Zahl der Cr-Partikel-Kontakte zu, was in der Konzentration $50/50\text{-Vol.-% Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ zu größeren Cr-Agglomeraten führt, ohne daß dadurch ein Wechsel der Matrix hervorgerufen wird (Abb. 8 e). - Zum Nachweis einer möglichen Mischkristallbildung ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$) wurden Mikrosondenuntersuchungen an einer geschliffenen $80/20 \text{ Vol.-% Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ -Probe vorgenommen; Abb. 9 zeigt dazu den Analysenschrieb der Cr- bzw. Al-Linie.

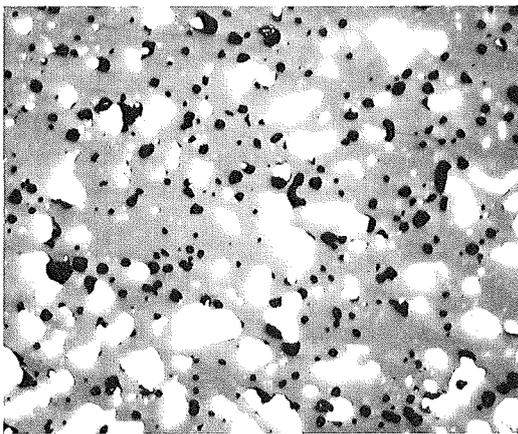
Der Elektronenstrahl wurde ausgehend von einem Cr-Teilchen in die Al_2O_3 -Matrix geführt. Ein Vergleich beider Analysenkurven mit ihren Untergrundwerten (BG) zeigt deutlich, daß innerhalb der Nachweisgrenze (Al- $0,26$ und Cr- $0,012 \text{ Gew.-%}$) die beiden Komponenten rein vorliegen. Für den Übergang



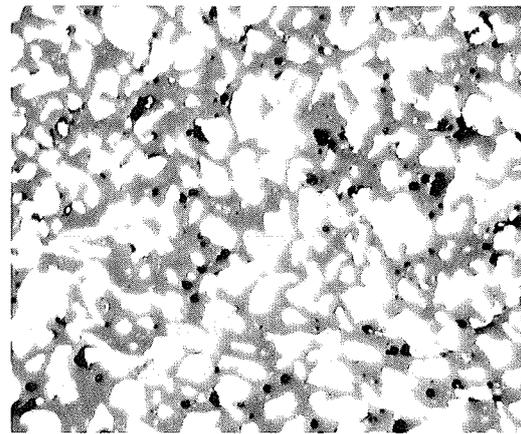
a.



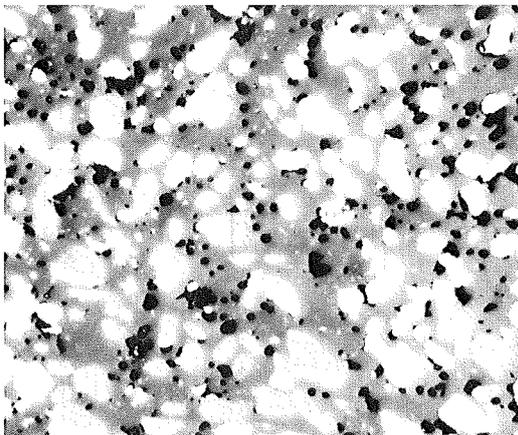
d.



b.



e.



c.

Abb. 8a - e

[Vol.-% Al_2O_3 /Cr]

a. 90/10

b. 80/20

c. 70/30

d. 60/40

e. 50/50

Vergrößerung: 200 x

Abb. 8: Ungeätzte Gefügaufnahmen verschiedener Al_2O_3 -Cermets
(helle Phase: Cr-Teilchen, graue Phase: Al_2O_3 -Matrix,
schwarzer Anteil: Porosität und Schliffausbruch)

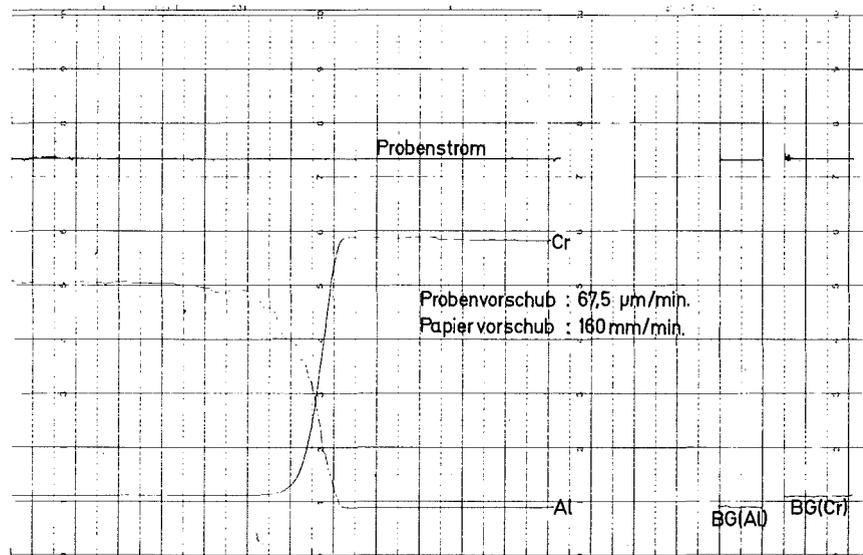
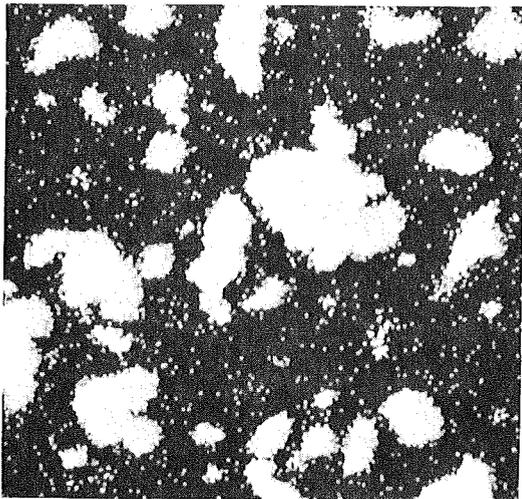
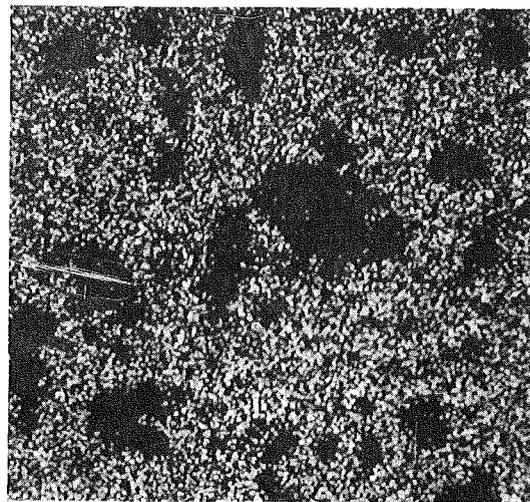


Abb. 9: Mikroanalyse für Cr und Al an einem Cermet der Konzentration 80/20 Vol.-% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$

Al_2O_3 -Cr ist jedoch aus apparativen Gründen keine Aussage möglich, da der Strahlfleck ($\varnothing \approx 1 \mu\text{m}$) immer, bedingt durch die zeitweise



a. Cr



b. Al

Abb. 10: Elektronenbilder für Al und Cr eines 80/20 Vol.-% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ -Cermets

gleichzeitige Erfassung beider Komponenten, einen Übergang vortäuschen wird. Abb. 10 ergänzt die Linienanalyse durch zwei elektronenoptische Aufnahmen für Cr und Al.

In beiden Aufnahmen sind die Komponenten deutlich begrenzt und komplementär, ohne Hinweise auf weitere Elemente; die Einzelpunkte in den Cr-freien Bereichen (Abb. 10 a) gehören zum Untergrund.

Ein weiteres Merkmal zur Beschreibung des Gefüges ist die Verteilung der Cr-Partikel in der Matrix. Um hier eine quantitative Aussage zur Homogenität zu erhalten, wurden Verteilungsgradmessungen durchgeführt, die zudem eine zusätzliche Kontrolle zum Cr-Gehalt sein können [87]. Für den Verteilungsgrad gilt die Beziehung,

$$V_g = (1 - s/x), \quad (14)$$

wobei x bzw. x_i das Verhältnis der Cr-Phase zur Gesamtkonzentration ist und s ein Maß für die Streuung darstellt. Erfahrungsgemäß entspricht die Verteilung der Phasen in 2-phasigen Gefügen meist einer Gaußverteilung [88], womit s dann wäre:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - x_s)^2} \quad (15)$$

(x_s ist das Sollverhältnis der Cr-Phase zur Gesamtkonzentration).

In Abb. 11 ist die Cr-Verteilung aus einem willkürlich ausgewählten Abschnitt einer 80/20 Vol.-% Al_2O_3 /Cr-Probe wiedergegeben, wie sie in 30 Einzelschritten (Schrittbreite 0,15 mm) gemessen wurde. Der mittlere Cr-Gehalt (Flächenprozentage entsprechen Volumenprozenten [87]) liegt bei 18,8 Vol.-%, also innerhalb der angegebenen Fehlergrenze der naßchemischen Analysen. Für den Verteilungsgrad wurde $V_g = 87,6 \%$ errechnet. Ähnlich günstige Werte ergaben sich auch für Proben anderer Cr-Konzentrationen, woraus zu entnehmen ist, daß die Cr-Partikel in guter Näherung in einer statistischen Verteilung vorliegen.

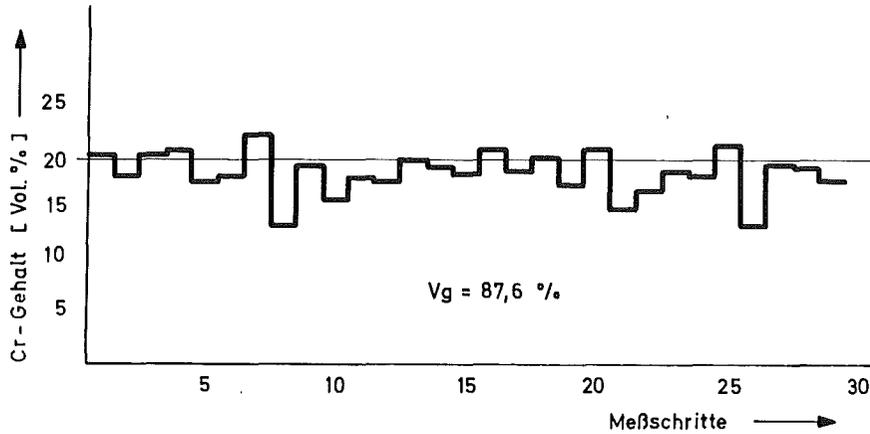
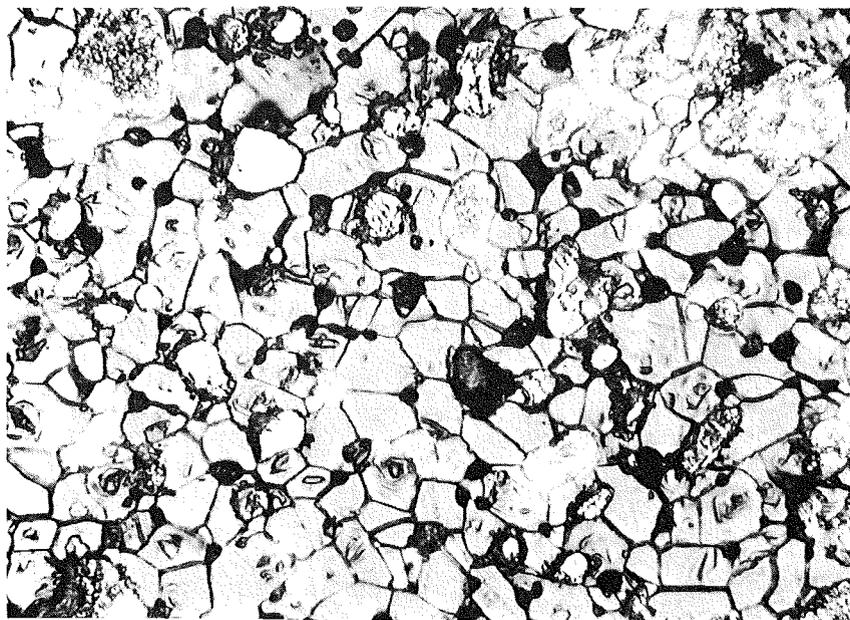


Abb. 11: Cr-Verteilung in einem 80/20 Vol.-% Al_2O_3 /Cr-Cermet

Von besonderer Bedeutung zur Charakterisierung der Matrix ist die Korngröße. Es war daher erforderlich, zunächst mehrere Verfahren zum Anätzen der Al_2O_3 -Korngrenzen zu erproben. Die besten Resultate konnten mit einer Borax-Ätzung (Borax-Schmelze bei $\sim 1000^\circ\text{C}$) erzielt werden. Abb. 12 zeigt das geätzte Gefüge eines 80/20 Vol.-% Al_2O_3 /Cr-Cermets; die hellen Cr-Partikel sind teilweise durch die Ätzung angegriffen worden.

Aus den photographischen Positiven der geätzten Mikroschliffe (Vergrößerung 500-fach) wurde für jede Kriechprobe die mittlere Korngröße der Al_2O_3 -Matrix mit einem Teilchengrößenanalysator (TGZ 3, Fa. Zeiss) [89,90] ermittelt. Wertet man diese Ergebnisse nach den verschiedenen Cermet-Konzentrationen aus, so zeigt sich, daß der Mittelwert der Korngrößen mit steigendem Cr-Gehalt bis 30 Vol.-% abnimmt und bis zu 50 Vol.-% relativ konstant bleibt.

Dies kann sicher zunächst mit den etwas tieferen Sintertemperaturen der höher Cr-haltigen Cermets erklärt werden, wenngleich auch Hinweise dafür vorliegen, daß sich das eingelagerte Chrom hemmend auf das Kornwachstum



V = 500 x

Abb. 12 : Gefüge eines 80/20 Vol.-% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ -Cermets, Borax-geätzt. Proben Nr. o.o84

auswirkt. In Cermets mit 10 Vol.-% Cr wurde beispielsweise zum Teil überraschend starkes Kornwachstum in Cr-freien Bereichen gefunden, während die Matrix in der Umgebung von Cr-Körnern gleichmäßig feinkörnig blieb. Eine weitergehende Aussage ist nicht möglich, da dieses Verhalten nicht näher untersucht wurde und aus der Literatur keine Messungen bekannt sind. Zur Übersicht sind in Tabelle 6 die Mittelwerte der Korngrößen für die einzelnen Konzentrationen zusammengestellt; die Angabe zur Konzentration 90/10 Vol.-% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ fehlt aus den oben genannten Gründen.

Tab. 6: Übersicht zum Mittelwert der Korngröße bei verschiedenen Cermet-Konzentrationen (s. auch Tab. 5)

Konz. Vol.-% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$	Mittelwert d. Korngr. [μm]	Konz. Vol.-% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$	Mittelwert d. Korngr. [μm]
90/10	-	70/30	5,5
80/20	9,5	60/40	6,5
		50/50	5,5

4. Versuchsdurchführung

Kriechuntersuchungen an spröden Werkstoffen werden häufig unter Biege- oder Druckbeanspruchung durchgeführt, da der Zugversuch erfahrungsgemäß dazu weniger geeignet ist. Dabei hat der Biegeversuch, insbesondere die Methode der 4-Punkt-Belastung, besondere Beachtung gefunden, weil sie meßtechnische Vorteile bietet. Sie ergeben sich daraus, daß die Meßlänge mit einem konstanten Biegemoment beansprucht werden kann, was einschließt, daß das beteiligte Werkstoffvolumen größer ist und daher die Streuung der Meßwerte wesentlich reduziert wird.

4.1 Kriechapparatur

Die Versuche wurden auf einer Anlage für Kurzzeitprüfungen (Fa. Pyxis, USA) ausgeführt, die Messungen unter Vakuumbedingungen ($\approx 10^{-6}$ Torr) bis 1800°C ermöglichte. Sie mußte daher zuvor den speziellen Anforderungen von Kriechuntersuchungen angepaßt werden. Eine Übersichtsaufnahme der Apparatur zeigt Abb. 13; weitere Einzelheiten zur Prüfeinrichtung im Rezipienten sind in der Schemaskizze Abb. 14 wiedergegeben.

Die Probe liegt frei auf einem axial verschiebbaren Trägerbock und kann durch die beiden oberen Belastungsstempel (Werkstoff - Wolfram) symmetrisch belastet werden, wobei der Abstand aller vier Lastangriffspunkte gleich ist und jeweils 6 mm beträgt. Um die Einzelkräfte P möglichst exakt gleich groß zu halten, wird die Last hydraulisch über eine evakuierte, ölgefüllte Druckkammer auf die Stirnflächen der Stempel ($F_{St} = 1,9 \text{ cm}^2$) übertragen. Mit dieser Anordnung ist es möglich, die Stempelkraft P (bzw. Biegespannung) von Null aufwärts bis maximal 14 kp zu variieren. - Zur Druckmessung in der Kammer sind ein Röhrenmanometer und ein induktiver Druckgeber (Differential-Transformator) angeschlossen, dessen Ausgangswert das Eingangssignal für einen elektrischen Lastregelkreis ist; außerdem wird der Wert durch ^{einen} Kompensationsschreiber mitgeschrieben. Das Ausgangssignal der Regeleinheit (Fa. Honeywell) korrigiert über einen Stellmotor (15) mit vorgeschaltetem Getriebe die infolge der Durchbiegung auftretenden Druck- bzw. Spannungsabweichungen. Der Regelkreis konnte so abgestimmt werden, daß die Abweichungen in der

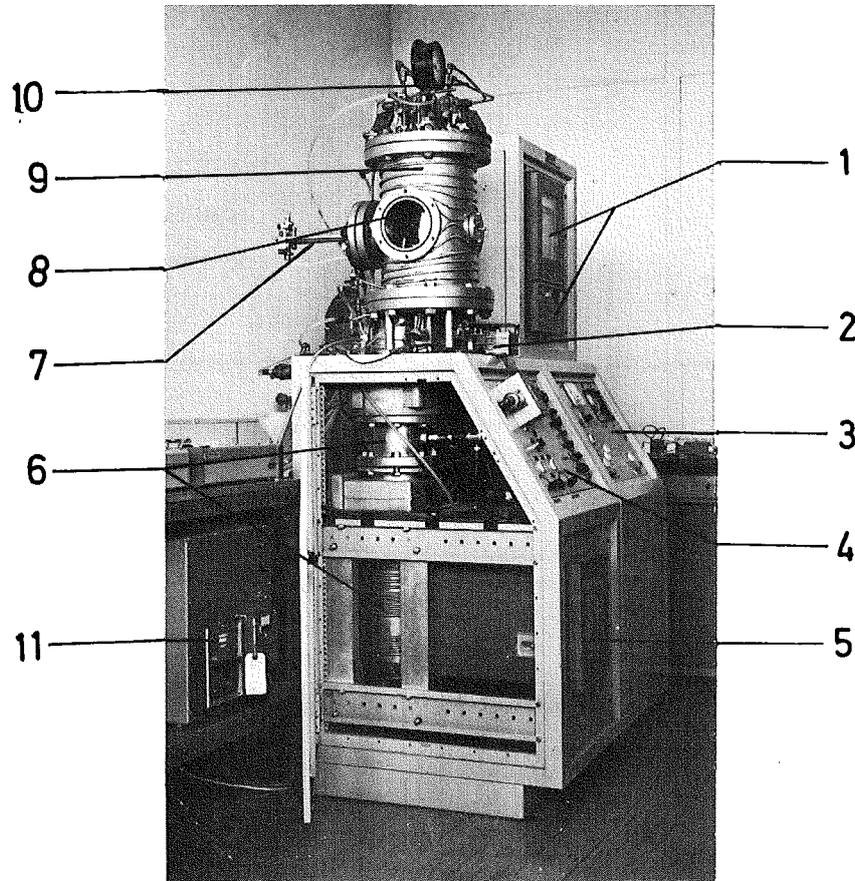


Abb. 13: Übersichtsaufnahme der Biegekriechapparatur.

- 1 Temperaturregistrierung- und Regelung,
- 2 Lastregelmotor, 3 Vakuumschalt- und Meßpult,
- 4 Demodulatorpult für die Last- und Dehnungsmessung,
- 5 Lastschreiber, 6 Diffusionspumpe und Baffel,
- 7 Durchbiegungsmeßeinrichtung mit induktivem Geber,
- 8 Montageöffnung, 9 Rezipient mit Prüfeinrichtung,
- 10 wassergekühlte Stromzuführungen, 11 Elektronik zur Lastregelung

Spannungskonstanz bei etwa 1 % lagen.

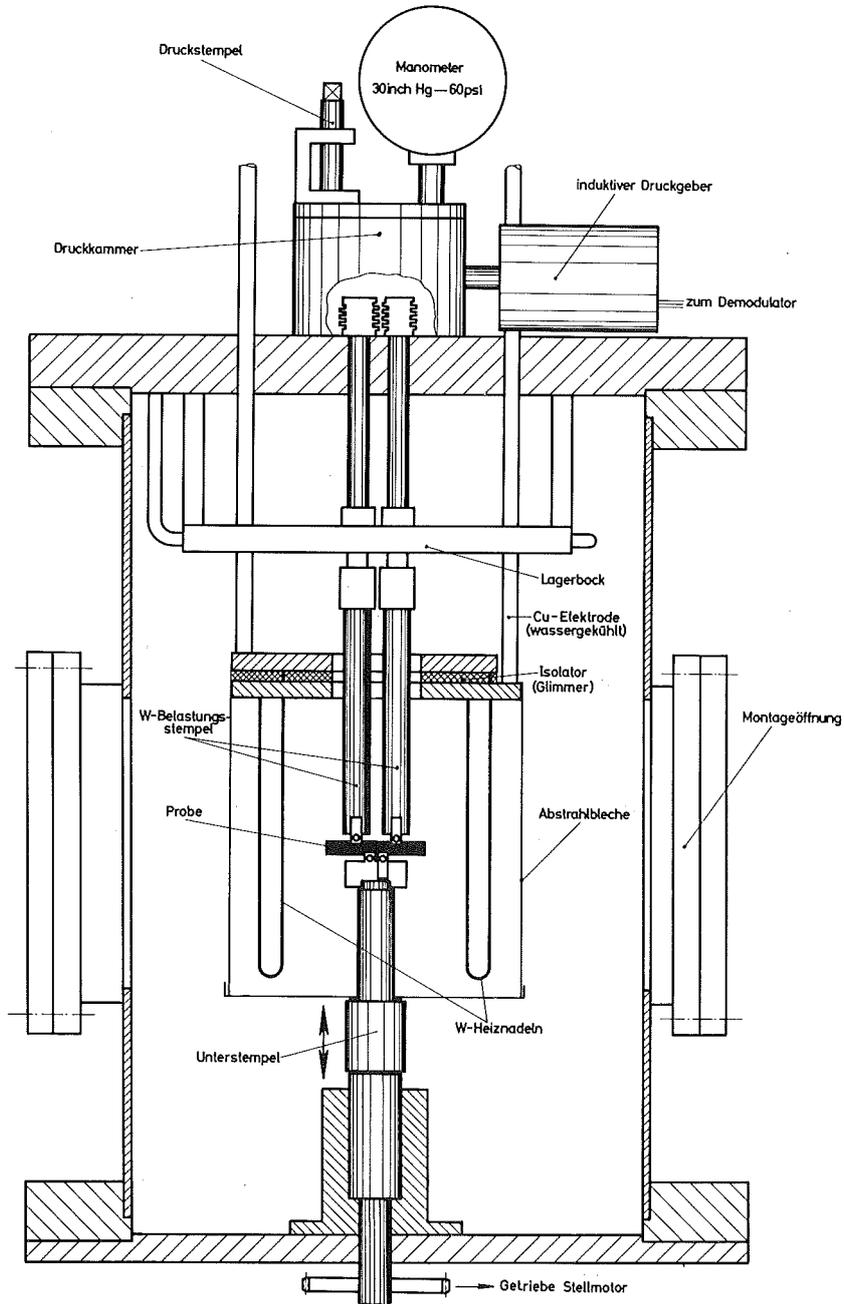


Abb. 14 : Schema der Prüfeinrichtung

Die Durchbiegung der Probe wird von einem einfachen Scherensystem aufgenommen, welches horizontal am Rezipienten angeflanscht ist und senkrecht zu der Probenlängsachse steht (Abb. 15). Am äußeren Ende der Hebelstangen sitzt ein induktiver Wegaufnehmer mit Mikrometer, dessen Ausgangssignal geschrieben wird.

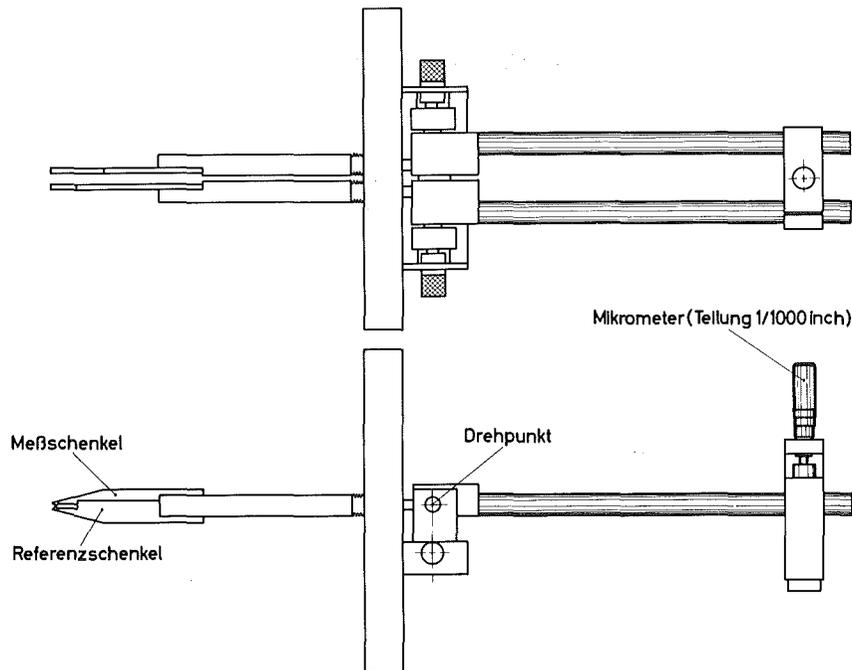


Abb. 15: Schematischer Aufbau der Durchbiegungsmeßeinrichtung

Die Tastspitze des eigentlichen Meßschenkels sitzt mittig auf der Probe, während der Referenzschenkel in der verlängerten Achse eines Belastungsstempels auf der Probenunterseite ansetzt. Dieser Bezugspunkt ist dadurch ausgezeichnet, daß er sich während der Messung infolge der überaus sensiblen Lastregelung praktisch nicht verschiebt. Auf diese Weise wird in guter Näherung die Gesamtdurchbiegung (f_M) eines Balkens auf zwei Stützen mit zwei symmetrisch verteilten Einzellasten gemessen (Abb. 16).

Mit zunehmender Durchbiegung öffnet sich die Schere und die Endpunkte der Meßschenkel bewegen sich dabei auf einer Kreisbahn, die jedoch für die Messung als Gerade angenommen werden kann, da die zurückgelegten Wege im Vergleich zum Bahnradius (halbe Schenkellänge) sehr klein sind.

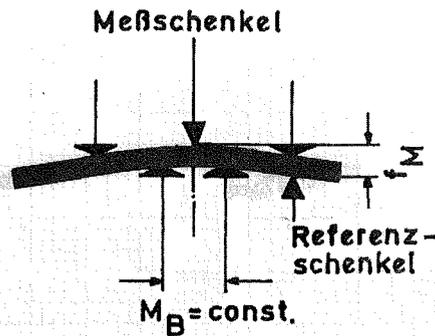


Abb. 16 : Probe nach dem Kriechversuch; die Meß-Tastspitzen und Lastangriffspunkte sind schematisch angedeutet.

Die maximal erreichbare Dehnung (ϵ für äußere Faser des Balkens) liegt bei $\epsilon \approx 2,3 \%$; höhere Werte sind apparativ nicht möglich, da die Probe dann am Trägerbock aufzuliegen beginnt. In den vorliegenden Messungen konnten Kriechgeschwindigkeiten von $\dot{\epsilon} > 5 \cdot 10^{-5} [\text{h}^{-1}]$ noch gut bestimmt werden.

Als Heizelemente werden Wolfram-Drahtnadeln verwendet, die im direkten Stromdurchgang beheizt werden. - In den Rezipienten ist ein W 5 Re/ W 26 Re-Thermoelement eingeführt, mit dem die Temperatur in unmittelbarer Nähe der Probe gemessen werden kann. Der Ausgangswert wird kontinuierlich registriert und ist gleichzeitig Eingangssignal für eine thyristorgesteuerte Temperaturregeleinheit (Fa. Honeywell), die eine Temperaturkonstanz von $\pm 3^\circ\text{C}$ ermöglicht. - Einen Versuchsschrieb einer Kriechkurve, der die Durchbiegung f_M in Abhängigkeit von der Zeit erfaßt, zeigt Abb. 17. Man erkennt, daß sich nach einem wenig ausgeprägten, primären Kriechbereich ein stationärer Zustand einstellt.

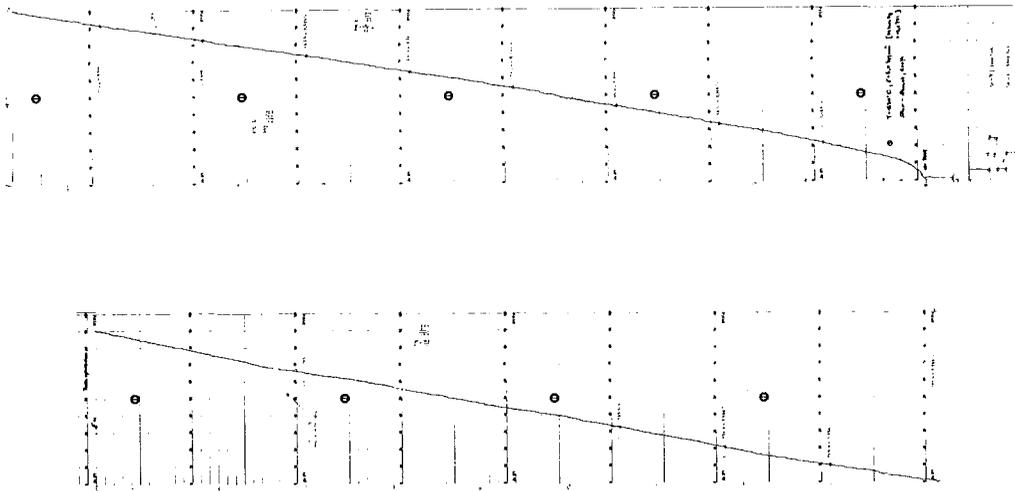


Abb. 17: Versuchsschrieb einer Kriechkurve für Al_2O_3
($T = 1530^\circ\text{C}$, $\sigma_{el} = 5,0 \text{ kp/mm}^2$, $\epsilon \approx 1,5 \%$,
Papierbreite = $20 \text{ cm} \hat{=} 270 \text{ } \mu\text{m}$ Durchbiegung)

4.2 Bestimmung der Versuchsparameter

Biegespannung σ_{el}

Üblicherweise wird für die Berechnung der maximalen Zugspannung in der äußeren Faser der Probe bei Biegekriechversuchen ein Ansatz von Timoshenko [91] verwendet, in dessen Ableitung die plastische Verformung durch Kriechvorgänge nach der Beziehung $\dot{\epsilon}_s \sim K \cdot \sigma^n$ berücksichtigt ist. Danach gilt für die Biegespannung im Abstand y von der neutralen Faser:

$$\sigma_F = \frac{M_B \cdot h}{2 \cdot J} \left(\frac{2n + 1}{3n} \right) \left(\frac{2y}{h} \right)^{1/n} \quad (16)$$

M_B = Biegemoment; J = Trägheitsmoment; h = Probenhöhe; n = Spannungsexponent im Kriechansatz $\dot{\epsilon} \sim K \cdot \sigma^n$.

Die maximale Spannung $\sigma_{Fmax.}$ wird in der äußeren Faser erreicht, wenn $y = h/2$ ist:

$$\sigma_{Fmax.} = \frac{M \cdot h}{2 J} \left(\frac{2n+1}{3n} \right). \quad (17)$$

Für den Fall des viskosen Kriechens ($\dot{\epsilon} \sim \sigma^n$ mit $n=1$) reduziert sich Gl. (17) auf den Ausdruck:

$$\sigma_{Fmax.} = \frac{M \cdot h}{2 J} = \sigma_{el}, \quad (18)$$

der mit dem für rein elastische Verformung übereinstimmt. Dies ergibt sich nach Timoshenko daraus, daß im elastischen Fall $\epsilon \sim y$ ist (Hooke'sches Gesetz) und im plastischen Fall $\dot{\epsilon} \sim y$ (nach dem Newton'schen Viskositätsansatz), was auf identische Ableitungen führt [92].

Wendet man Gl. (17) auf die vorliegenden Bedingungen der 4-Punkt-Biegebelastung bei Proben mit rechteckigem Querschnitt an, so ergibt sich:

$$\sigma_{Fmax.} = \frac{2 \cdot P \cdot L}{b \cdot h^2} \left(\frac{2n+1}{3n} \right) \text{ oder} \quad (19)$$

$$\sigma_{Fmax.} = \frac{2 \cdot L \cdot F \cdot p}{b \cdot h^2} \left(\frac{2n+1}{3n} \right), \quad (20)$$

- P = Last pro oberer Belastungsstempel [kp],
- b = Breite, h = Höhe der Probe [mm],
- F = effektive Stirnfläche eines Belastungsstempels im Druckraum, ermittelt aus Eichmessungen ($F = 1,9 \text{ cm}^2$)
- p = Druckerhöhung in der Druckkammer [kp/cm^2],
- L = Abstand zwischen den äußeren Lastangriffspunkten (= 18 mm).

Kriechdehnung ϵ und Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$

Die Dehnung ϵ in der äußeren Zugfaser wird über die Durchbiegung f im Probenabschnitt $M_B = \text{const.}$ (Länge $L/3 = L = 6 \text{ mm}$) erfaßt. Dabei wird allgemein in guter Näherung angenommen, daß die Biegelinie kreisförmig ist (Abb. 18); aus rein geometrischen Überlegungen gilt dann näherungsweise für kleine Durchbiegungen ($\epsilon \approx 2\%$) die Beziehung:

$$\epsilon = \frac{4 \cdot h \cdot f}{L^2} \cdot \quad (21)$$

Im Versuch wird die Dehnung f_M abgegriffen (Abb. 18), wobei zwischen f_M und f für den frei aufliegenden Träger mit Kragstücken und symmetrischer Belastung, ebenfalls unter der Annahme kreisförmiger Durchbiegung im Bereich des konstanten Biegemomentes, nach Dubbel [93] (Belastungsfall 6) die Beziehung $f = 0,13 \cdot f_M$ besteht.

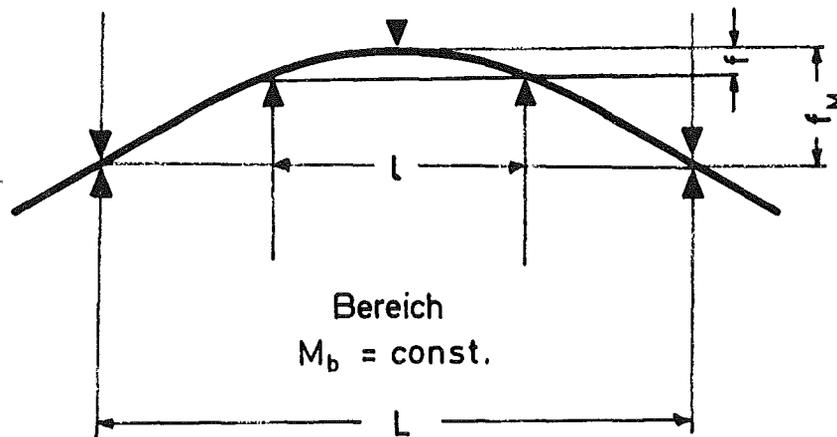


Abb. 18 : Skizze zur Dehnungsmessung

Mit der vorstehenden Näherung ergibt sich schließlich für die Dehnung der äußeren Faser:

$$\epsilon = \frac{0,52 \cdot h \cdot f_M}{L^2} \cdot 100 [\%]. \quad (22)$$

Mit Gl. (22) wird dann der Ausdruck für die Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$:

$$\dot{\epsilon} = \frac{d\epsilon}{dt} \approx \frac{0,52 \cdot h}{L^2} \cdot \dot{f}_M \quad (23)$$

wobei \dot{f}_M direkt aus dem Meßschrieb entnommen werden kann.

4.3 Auswertungsmethode

Das Kriechverhalten von Festkörpern, soweit es auf thermisch aktivierten Vorgängen beruht, wird üblicherweise mit der nachfolgenden allgemeinen Beziehung beschrieben:

$$\dot{\epsilon}_S = f(S) \cdot e^{-Q_K/RT} \cdot f(\sigma) \quad (24)$$

Gl. (24) geht davon aus, daß die Einflüsse der drei Faktoren unabhängig voneinander sind und die Verformung nur von einem Mechanismus gesteuert wird. Wenn auch neuere Ergebnisse hier einige Zweifel bringen, so hat doch dieser Ansatz den Vorteil, daß er gestattet, einfache Abhängigkeiten zu bestimmen, die mit den theoretischen Voraussagen der Modelle verglichen werden können. Man darf daher sagen, daß bei bekannten Parametern $f(S)$, Q_K (scheinbare Aktivierungsenergie des Kriechens) und $f(\sigma)$ auch die Kriech-eigenschaften des Materials festliegen. In keramischen Werkstoffen enthält die Funktion $f(S)$ den Einfluß aller Struktur-faktoren auf $\dot{\epsilon}_S$, die jedoch meist reduziert werden müssen auf solche, die quantitativ erfaßbar sind. Dazu gehört vor allem die Korngröße, Porosität und im weiteren Sinne der Chromgehalt. Die Funktion $f(\sigma)$ beschreibt die Spannungsabhängigkeit von $\dot{\epsilon}_S$ und erlaubt bei eindeutigen Bedingungen und Ergebnissen Aussagen zum wirksamen Kriechmechanismus.

Spannungsabhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit

Erfahrungsgemäß läßt sich der Einfluß der Spannung auf $\dot{\epsilon}_S$ bei nicht zu hohen Spannungen und konstanter Temperatur durch einen Potenzansatz darstellen:

$$\dot{\epsilon}_S = A \cdot \sigma^n \quad \text{mit} \quad (25)$$

$$A = A(T) = S \cdot \exp. (-Q_K/RT), \quad (25 \text{ a})$$

A und n sind hier Konstanten.

Zur Bestimmung von n werden neben Standardversuchen vorwiegend Spannungswechselversuche [94] durchgeführt, wobei n aus dem Verhältnis der stationären Kriechgeschwindigkeiten vor und nach dem Wechsel berechnet werden kann:

$$n = (\Delta \log \dot{\epsilon}_S / \Delta \log \sigma)_{\epsilon, T = \text{const.}} \quad (26)$$

Eine weitere Möglichkeit ergibt sich aus der logarithmischen Auftragung aller Ergebnisse ($\log \epsilon_S$ gegen $\log \sigma$, bei $T = \text{const.}$), da n in der logarithmierten Form von Gl. (25) die Steigung der Kurve bedeutet. Bei einer solchen, zusammenfassenden Darstellung über einen großen Spannungsbereich ist es jedoch oft aus meßtechnischen Gründen (Auflösungsgrenze für $\dot{\epsilon}$) notwendig, auch die Versuchstemperatur zu variieren, was andererseits bedingt, daß jetzt die Faserspannung gegen eine "temperaturkompensierte Kriechgeschwindigkeit" [95], $\dot{\epsilon}_S \cdot \exp. (Q_K/RT)$ (s. auch Gl. (24)), aufzutragen ist; dies wird dann möglich, wenn in dem untersuchten Bereich Q_K nicht oder nur schwach von der Temperatur abhängt. Innerhalb der vorliegenden Untersuchungen wurden die Spannungsexponenten nach beiden Methoden ermittelt.

Speziell für das Versetzungskriechen wurde die nachfolgende Beziehung abgeleitet [111]:

$$\dot{\epsilon} \sim \sigma^3 \cdot \sinh \left(\frac{b \cdot A \cdot \sigma}{2 k T} \right),$$

wobei A die Aktivierungsfläche der Versetzungsgeschwindigkeit ist und b der Burgersvektor. Die Gleichung hat noch allgemeineren Charakter als Gl. 25 und erfaßt die bei sehr hohen Spannungen auftretenden hohen Spannungsexponenten. Da aber in den folgenden Untersuchungen bei versetzungsbedingtem Kriechen stets n -Werte ≤ 4 gefunden wurden, konnte stets mit Gl. 25 gearbeitet werden.

Temperaturabhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit

Die Temperaturabhängigkeit wird analog zum vorausgehenden Abschnitt durch Temperaturwechsel bei konstanter Spannung bestimmt, wobei die Änderungen im Mittel $20 - 30^\circ\text{C}$ betragen und sehr rasch eingestellt werden konnten. Gemäß Gl. (24) bzw. (25 a) kann so Q_K wiederum aus dem Verhältnis der

Geschwindigkeiten, bezogen auf konstante Dehnung gewonnen werden:

$$Q_K = \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial (-1/RT)} = R \cdot \frac{\ln \dot{\epsilon}_1 / \dot{\epsilon}_2}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \quad (27)$$

Es ist jedoch meist üblich, bei Kriechuntersuchungen die Ergebnisse entsprechend Gl. (25 a) zusammengefaßt in einem Arrhenius-Diagramm darzustellen ($\log \dot{\epsilon}_s$ gegen $1/T$), in dem dann Q_K der Steigung der Arrhenius-Geraden entspricht.

Meßfehler

Auf die Meßfehler der einzelnen Bestimmungsgrößen ist zum Teil bereits hingewiesen worden. Die zufälligen Abweichungen in den Probandaten liegen innerhalb der allgemeinen Grenzen, die bei sorgfältiger Durchführung der Messung erreicht werden können: Korngrößenangaben $\Delta KG / KG < \pm 3\%$, Dichtewerte $\Delta \rho / \rho < \pm 0,5\%$, Cr-Gehalte $< \pm 1,5 \text{ Vol.-% Cr}$ sowie Probandimensionen $\Delta l / l < 0,001 \text{ mm}$. - Für die Temperaturmessung ist nach den Angaben zur Eichkurve des Thermoelementes ein Fehler von etwa $\Delta T / T < 0,5\%$ anzusetzen; die Temperaturkonstanz mit $< \pm 3^\circ\text{C}$ war bereits erwähnt worden. - Der Druck p in der Ölkammer, bzw. im induktiven Druckmeßgeber ist genauer als 1% bekannt und die Abweichungen in der Lastkonstanz blieben unter 1% . - Die Fehlergrenze (ΔF) für ϵ bzw. $\dot{\epsilon}$ und σ wären im vorliegenden Fall in einfacher Weise nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz zu ermitteln: $\Delta F \approx \sqrt{\sum (\partial F / \partial x_i)^2 \Delta x_i^2}$ (mit F = Funktion der Bestimmungsgröße und x_i = Meßgröße). Dies würde prinzipiell auch für die Einzelbestimmungen von Q_K und n zutreffen. Es ist jedoch bei Kriechuntersuchungen üblich, die Aussagen zu den Kriechparametern nicht nur auf Einzelwerte, sondern alle Meßpunkte innerhalb eines Meßbereiches zu beziehen, da die Meßgrößenfehler merklich kleiner sind als diejenigen, die sich z.B. aus dem quantitativ nicht erfaßbaren Anteil der Gefügestruktur mehrerer Proben ergeben. Daher ist es sinnvoller, für die Ergebnisse einen mittleren Fehler nach der "Methode der kleinsten Fehlerquadrate" anzugeben.

5. Versuchsergebnisse

Um die Übersicht zu erleichtern, werden in den nachfolgenden Abschnitten die Ergebnisse aufgegliedert nach den einzelnen Konzentrationen sowie dem Cr- und Porositätseinfluß wiedergegeben.

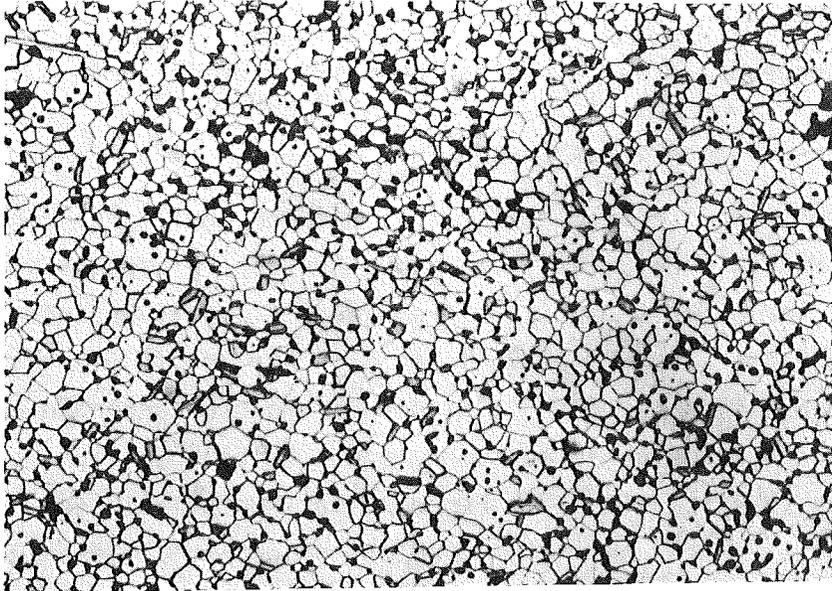
5.1 Kriechergebnisse der einzelnen Cermet-Konzentrationen

5.1.1 Untersuchungen zum Kornwachstum

Es ist bereits zuvor (Abschnitt 2.1.1) auf den deutlichen Einfluß der Korngröße hingewiesen worden, den diese für die Kriechgeschwindigkeit hat. Daher war es erforderlich, in einigen informativen Vorversuchen zu ermitteln, ob während der üblichen Kriechzeiten ($\approx 10 - 15$ h) und -temperaturen ($\approx 1500 - 1600^\circ\text{C}$) eine Änderung der Korngröße auftritt. Entsprechend durchgeführte Versuche in der Kriechapparatur unter Vakuumbedingungen ($\approx < 10^{-5}$ Torr) an Proben aller Konzentrationen und reinem Al_2O_3 zeigten jedoch, daß kein Kornwachstum erfolgt. Dieses Resultat wird durch die Kriechversuche indirekt bestätigt, da die Folge von zunehmender Korngröße während des Kriechens eine kontinuierliche Abnahme der Kriechgeschwindigkeit sein müßte, mithin also kein stationärer Zustand erreicht werden kann, wie er hingegen in allen Versuchen gefunden wurde. Dies entspricht den abgeschätzten Erwartungen auch insofern, als sowohl die reinen Al_2O_3 -Proben (mit MgO-Zusatz) wie auch die Cermets (Cr-Gehalt) Zusätze enthielten, die sich hemmend auf das Kornwachstum der Oxidmatrix auswirken; während dies für MgO bekannt ist, wird es beim Chrom nach eigenen Befunden vermutet.

5.1.2 Ergebnisse an polykristallinem Aluminiumoxid

Im Gegensatz zu den Cermets waren die Proben für die Untersuchungen am reinen Al_2O_3 nicht selbst hergestellt worden (Fa. Degussa). Sie sind jedoch aus dem gleichen Pulver (Abschnitt 3.1) gesintert, das auch als Ausgangsmaterial für die Cermetherstellung diente; ein Unterschied besteht lediglich in dem bereits erwähnten MgO-Zusatz (0,1 Gew.-%). Die mittlere Korngröße der gesinterten Probe lag bei 11,5 bis 12 μm und die Sinterdichten streuen zwischen 95 - 98 % TD (Abb. 19).



200 x

Abb. 19: Sintergefüge der Probe Al29, Korngröße 12,4 μm .
Ätzung: Natriumtetraborat: 900°C, 5s.

Die Versuche wurden im Temperaturbereich 1450 - 1700°C bei Faserspannungen $1,0 < \sigma_{el} < 7,5 \text{ kp/mm}^2$ (Einzelfall 9 kp/mm^2) ausgeführt. Eine Standard-Kriechkurve zeigt Abb. 20; die eingetragenen Meßpunkte sind direkt der geschriebenen Durchbiegung entnommen (s. auch Abb. 17).

Spannungsabhängigkeit von $\dot{\epsilon}_s$

Zur Bestimmung von n in Gl. (25) wurden eine Reihe von Standard- und Wechselversuchen mit und ohne Strukturvorprägung (VP) durchgeführt. Dabei hat sich gezeigt, daß die Reproduzierbarkeit der Kriechgeschwindigkeiten bzw. der n -Werte, sowohl bei steigenden, wie auch alternierenden Spannungswechseln gut war. In Abb. 21 sind auszugsweise drei Wechselversuche mit unterschiedlicher Vorprägung und verschieden hohem

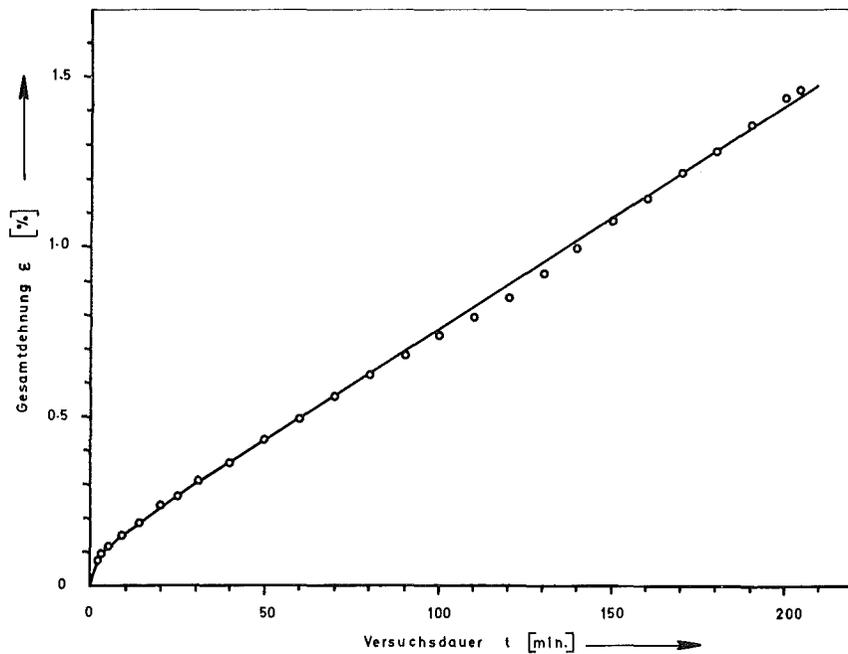


Abb. 20: Kriechkurve für Probe Al45, $T = 1530^{\circ}\text{C}$, $\sigma_{el} = 5 \text{ kp/mm}^2$,
 $\rho = 98 \% \text{ TD}$, $\text{KG} = 14 \mu\text{m}$.

σ - Niveau, die bei etwa gleicher Versuchstemperatur ausgeführt wurden, durch die übliche $\dot{\epsilon}$ - ϵ -Darstellung wiedergegeben. Hierbei ist insbesondere darauf hinzuweisen, daß die $\Delta\sigma$ -Sprünge ausgesprochen klein gehalten wurden (im Mittel $\approx 0,2 - 0,5 \text{ kp/mm}^2$), um damit möglichst eine Strukturänderung zu vermeiden, die zwangsläufig den n -Wert verfälschen würde. Diese für den Wechselversuch charakteristische Bedingung leitet sich bekanntlich daraus ab, daß Gl. (26) nur dann anwendbar ist, wenn der Faktor A in Gl. (25), der auch den Strukturterm mit einschließt, im Wechsel konstant bleibt; - analog gilt die gleiche Einschränkung für die Temperaturwechsel und damit Gl. (27).

Die Ergebnisse aus dem oben genannten Temperatur- und Spannungsbereich sind insgesamt in Abb. 22 zusammengefaßt, wobei die Faserspannung σ_{el} (entsprechend Gl. (18)) gegen die temperaturkompensierte Kriechgeschwindigkeit aufgetragen ist (Abschnitt 4.3); Tabelle 7 enthält weitere An-

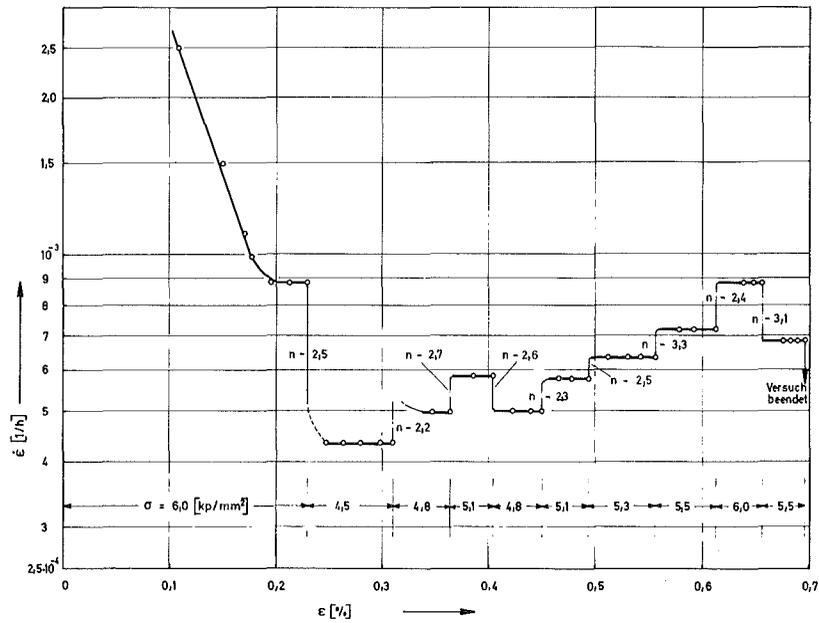
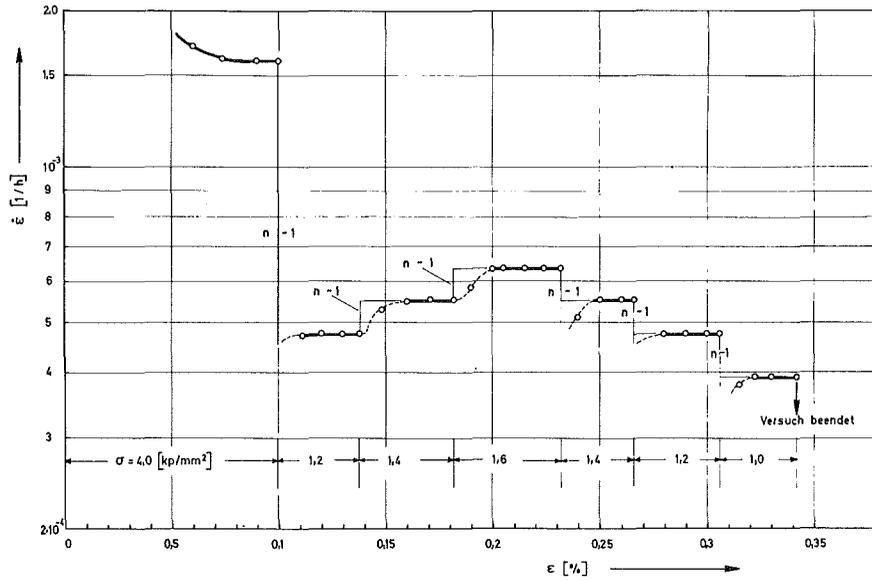
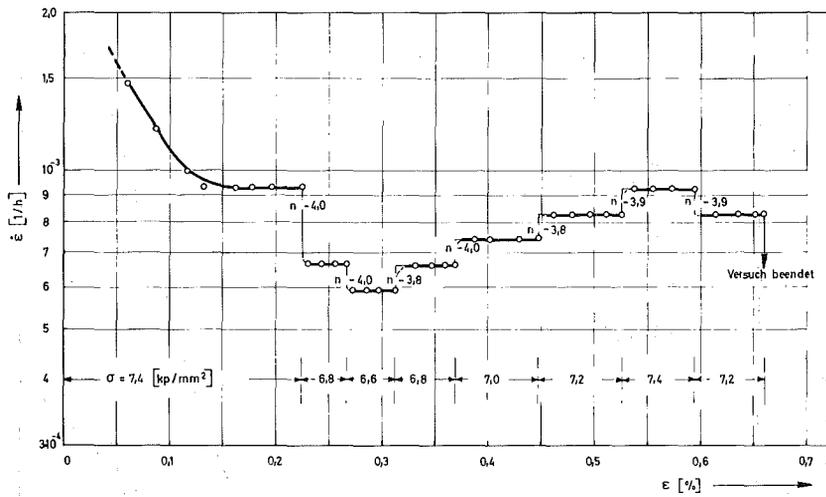


Abb. 21: Kriechversuche mit σ -Wechsel

a) $n \approx 1$; Probe Al41, $T = 1550^{\circ}\text{C}$, $\rho = 95\%$ TD, $\text{KG} = 11,6 \mu\text{m}$

b) $n \approx 2,5$; Probe Al44, $T = 1530^{\circ}\text{C}$, $\rho = 94,7\%$ TD, $\text{KG} = 13 \mu\text{m}$



c) $n \approx 4$; Probe Al42, $T = 1530^{\circ}\text{C}$, $\rho = 96\% \text{ TD}$, $\text{KG} = 13,6 \mu\text{m}$

gaben zu den einzelnen Versuchen. Als mittlere Aktivierungsenergie wurde $Q_K = 140 \text{ Kcal/mol}$ eingesetzt; die Messungen dazu sind in dem nachfolgenden Abschnitt beschrieben.

Der Verlauf der Kurve (stark ausgezogene Linie) belegt im unteren Spannungsbereich, $1 < \sigma_{el} < 3,5 \text{ kp/mm}^2$, einen sicheren, linearen Zusammenhang ($n = 1$) zwischen der stationären Kriechgeschwindigkeit und der Spannung; die Abweichungen im $\dot{\epsilon}_s$ -Niveau (Geradenverlauf der einzelnen Proben untereinander, Al36, 39, 41) sind z.Tl. auf Strukturverschleidenheiten der Proben zurückzuführen (s. auch Abb. 23). - Oberhalb etwa $\sigma_{el} \approx 3,5 \text{ kp/mm}^2$ werden n -Werte > 1 bis $n \approx 4$ gemessen, wobei jedoch die stark betonte, gestrichelte Kurve noch auf Spannungswerte nach Gl. (18) bezogen ist. Unter Berücksichtigung der Korrektur nach Timoshenko (Gl. (19)) ergibt sich ein Verlauf, wie er mit der dünneren, gestrichelten Linie angedeutet wird, deren Steigung bei $n \approx 4$ liegt. Die betonte Kurve basiert vorwiegend auf Versuchen mit ansteigenden Spannungswechseln und ist für Werte $\sigma_{el} > 3,5 \text{ kp/mm}^2$ zunächst durch die Versuche Al17 und Al12 bis $\sigma_{el} = 5,5 \text{ kp/mm}^2$ belegt. Der Kurvenabschnitt oberhalb

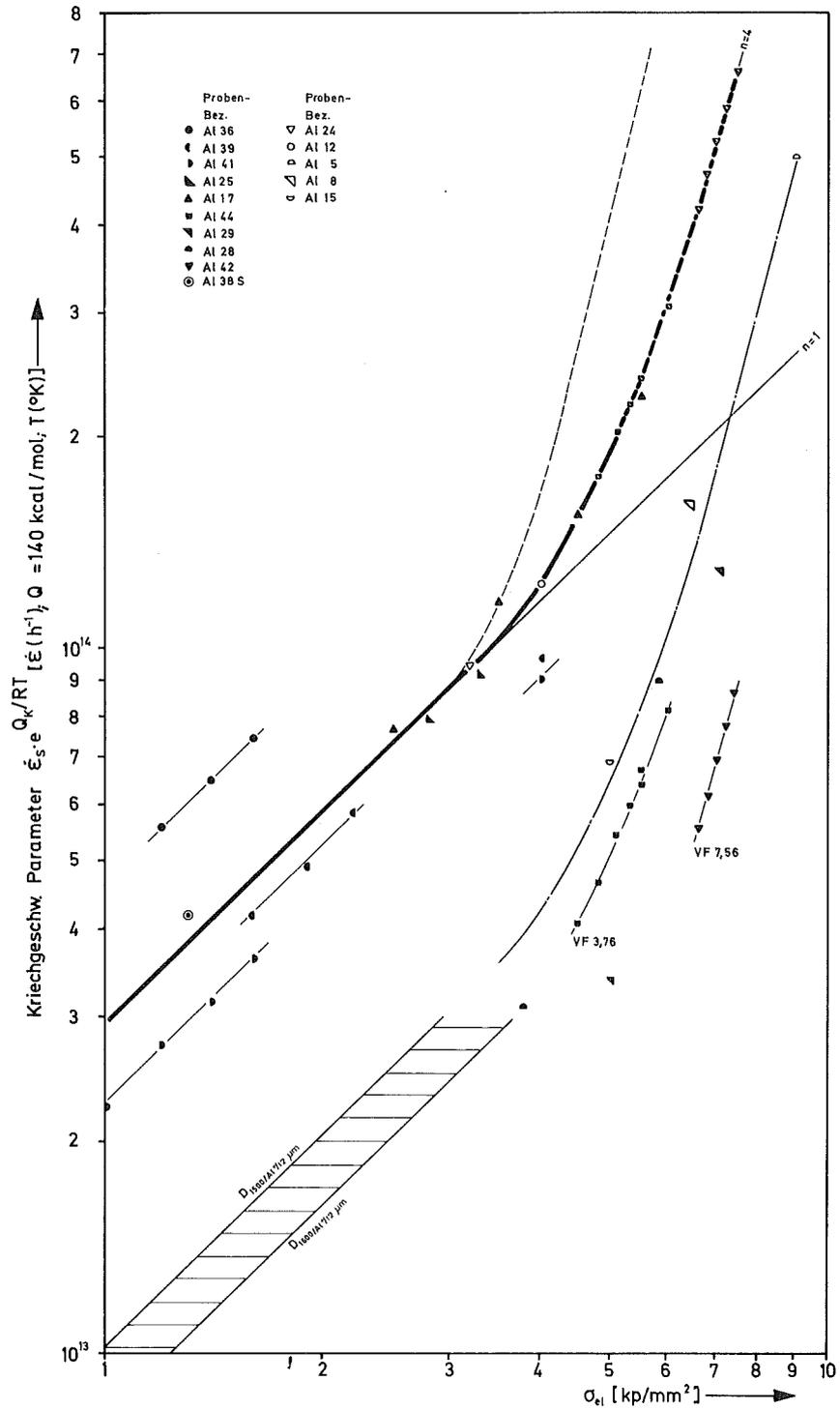


Abb. 22: Einfluß der Spannung auf die temperaturkompensierte stationäre Kriechgeschwindigkeit von polykristallinem Al_2O_3 (s.a. Text)

Tabelle 7: Versuchsangaben zu Abb. 22

a. Spannungswechselversuche

Probe Bez.	Vers.T. T °C	Probendaten		Bem.
		ρ % TD	KG [μm]	
A136	1600	96,7	10,6	
A139	1530	94,2	12,1	VP4
A141	1553	95,2	11,6	VP4
A125	1530	93,4	12,0	
A117	1550	97,5	12,3	
A144	1530	94,7	12,8	VP6
A129	1480	95,2	12,4	VP7
A128	1490	96,2	10,6	VP5,8
A142	1530	96,0	13,6	VP7,4
A138	1700	95,4	12,0	Standard-Vers.

b. Übertragene Temperaturwechselversuche

A124	1520	95,0	13,0
A112	1500	95,2	14,0
A1 5	1500	98,0	11,0
A1 8	1600	98,7	10,5
A115	1600	96,2	12,0

Anmerkung:

VP 6 = Vorprägung bei
6 kp/mm²

dieser Spannung ist experimentell nur indirekt festgelegt und daher gestrichelt eingetragen.

Bemerkenswert an den Ergebnissen im höheren σ -Bereich ist, daß die meisten Versuche (A129, 28, 42 und 44) eine deutliche Erniedrigung im $\dot{\epsilon}_s$ -Niveau zeigen; der Verschiebungsfaktor (VF), konstant für jeden Meßpunkt innerhalb eines Versuchs, gegenüber dem gestrichelten Bereich der stark ausgezogenen Kurve (erwartete Lage der Meßpunkte) ist für A144 etwa 3,7 und für A142 etwa 7,5 (Abb. 22). Die n-Werte der

einzelnen Wechsel in diesen Versuchen streuen nur wenig (s. Abb. 21 b,c) und die zugehörigen Kriechgeschwindigkeiten fixieren den $\dot{\epsilon}_s$ - σ -Verlauf eindeutig; beide Kurven fügen sich bei entsprechender Verschiebung gut in die Kontinuität des Gesamtverlaufs der stark ausgezogenen Kurve ein. - Die Messungen zur Aktivierungsenergie im gleichen Temperatur- und Spannungsbereich ($\sigma_{el} = 6 \text{ kp/mm}^2$ bei $T = 1600 - 1650^\circ\text{C}$ sowie $\sigma_{el} = 4,8 \text{ kp/mm}^2$ bei $T = 1500 - 1645^\circ\text{C}$) ergaben in sechs Wechseln Werte von $Q_K = 136 - 147 \text{ Kcal/mol}$ (s. Abb. 24) und zeigten keine wesentlichen Abweichungen im Vergleich zu denen im niederen σ -Bereich. Da alle Proben den gleichen Herstellungsweg haben, bestehen auch keine deutlichen Verschiedenheiten in den Probe- bzw. Gefügedaten (s. Tab. 7).

Das gemeinsame, unterscheidende Merkmal dieser Versuche ist der Belastungsablauf, in dem zunächst bei hohen Faserspannungen ein Vorkriechen (Vorprägung VP) bis zu plastischen Dehnungen $\epsilon_{pl} \approx 0,1 - 0,2 \%$ erfolgte und die späteren σ -Wechsel unterhalb des σ -Niveaus der Vorprägung blieben.

Zum Vergleich der Ergebnisse, insbesondere im niederen Spannungsbereich mit $n = 1$, sind in Abb. 22 einige Werte eingetragen (schraffiertes Band), die nach der N-H-Beziehung (Gl. (8)) errechnet wurden; hierbei ist die übliche Annahme gemacht, daß die Kationendiffusion den Kriechvorgang kontrolliert. Da die Aktivierungsenergie der eigenen Messungen sich von der der Kationendiffusion unterscheidet, wurde zunächst mit den Diffusionskoeffizienten aus Selbstdiffusionsmessungen [32] nach Gl. (8) die theoretische Kriechgeschwindigkeit ($\dot{\epsilon}_{th}$) errechnet, wobei extrapolierte D-Werte für 1500 und 1600°C [35] verwendet werden ($D_{1500} = 2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $D_{1600} = 1,4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$), die dem experimentell benutzten Temperaturbereich entsprechen. Für die Korngröße wird mit einem Mittelwert von $12 \mu\text{m}$ gerechnet und das Leerstellenvolumen bei Kationendiffusion ist mit $\Omega_0 = 2,12 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$ eingesetzt [35]. Aus den angegebenen Daten ergibt sich für $\dot{\epsilon}_{th}$:

$$\dot{\epsilon}_{th/1500^\circ\text{C}} = 5,65 \cdot 10^{-7} \cdot \sigma_{el} \text{ [1/h]}, \quad (28)$$

$$\dot{\epsilon}_{th/1600^{\circ}C} = 3,75 \cdot 10^{-6} \cdot \sigma_{el} \quad [1/h] \quad (29)$$

mit σ_{el} in kp/cm^2 .

Die so bestimmten Kriechgeschwindigkeiten für verschiedene Spannungen werden zur Einordnung in Abb. 22 mit $\exp. Q_K/RT$ ($Q_K = 140 \text{ Kcal/mol}$) kompensiert. Aus der Lage dieser Werte ist zu entnehmen, daß sie in deutlicher Weise die Fortsetzung der Kriechresultate aus den vorgeprägten Versuchen im niederen σ -Bereich bilden, jedoch gegenüber den experimentell gefundenen Kriechgeschwindigkeiten im Abschnitt $n = 1$ merklich tiefer liegen. Diese letzte Abweichung ist korrekter zu erfassen, wenn die Ergebnisse zusätzlich noch hinsichtlich der Korngröße normiert werden (Abb. 23), wobei wiederum unterstellt wird, daß der Korngrößeneinfluß dem in der N-H-Beziehung ($\dot{\epsilon} \sim 1/KG^2$) entspricht. Gemäß der Annahme kann dies streng genommen nur für die Werte im σ -Bereich $1 < \sigma_{el} \approx 3,5 \text{ kp/mm}^2$ durchgeführt werden, da der Übergang zu Exponenten $n > 1$ offensichtlich auf einen anderen Verformungsmechanismus führt, dessen KG -Abhängigkeit nicht bekannt ist.

Insofern hat die Normierung in diesem Abschnitt lediglich formale Bedeutung. - Der Vergleich im Bereich $n = 1$ (Abb. 23) zeigt nun, daß die theoretischen Kriechgeschwindigkeiten für den betrachteten Temperaturbereich ($1500 - 1600^{\circ}C$) etwa um den Faktor $3,2 - 4$ tiefer liegen, als die experimentellen Werte. Es ist jedoch hierbei zu berücksichtigen, daß die theoretischen Werte sich auf 100% -dichte Proben beziehen, während die Dichte der Kriechproben im Mittel bei $\rho \approx 96\% \text{ TD}$ liegt, was durchaus mit dem höheren Niveau der experimentellen Kriechgeschwindigkeiten im Einklang steht. In welchem Maße sich dadurch die Differenz verringert, kann nur geschätzt werden, da der Einfluß der Porosität auf $\dot{\epsilon}_s$ noch unsicher ist (s. auch Abschnitt 5.3). - Die eingetragene Lage der Mittelwertgeraden (betonte Linie) hat sich primär an den Ergebnissen der Versuche mit ansteigenden σ -Wechseln zu orientieren, da bereits für die mit VP4 vorgeprägten Versuche A139 und 41 mit einem Einfluß der Vorprägung gerechnet werden muß, der möglicherweise auch ihre Abweichung vom Mittelwert erklären kann.

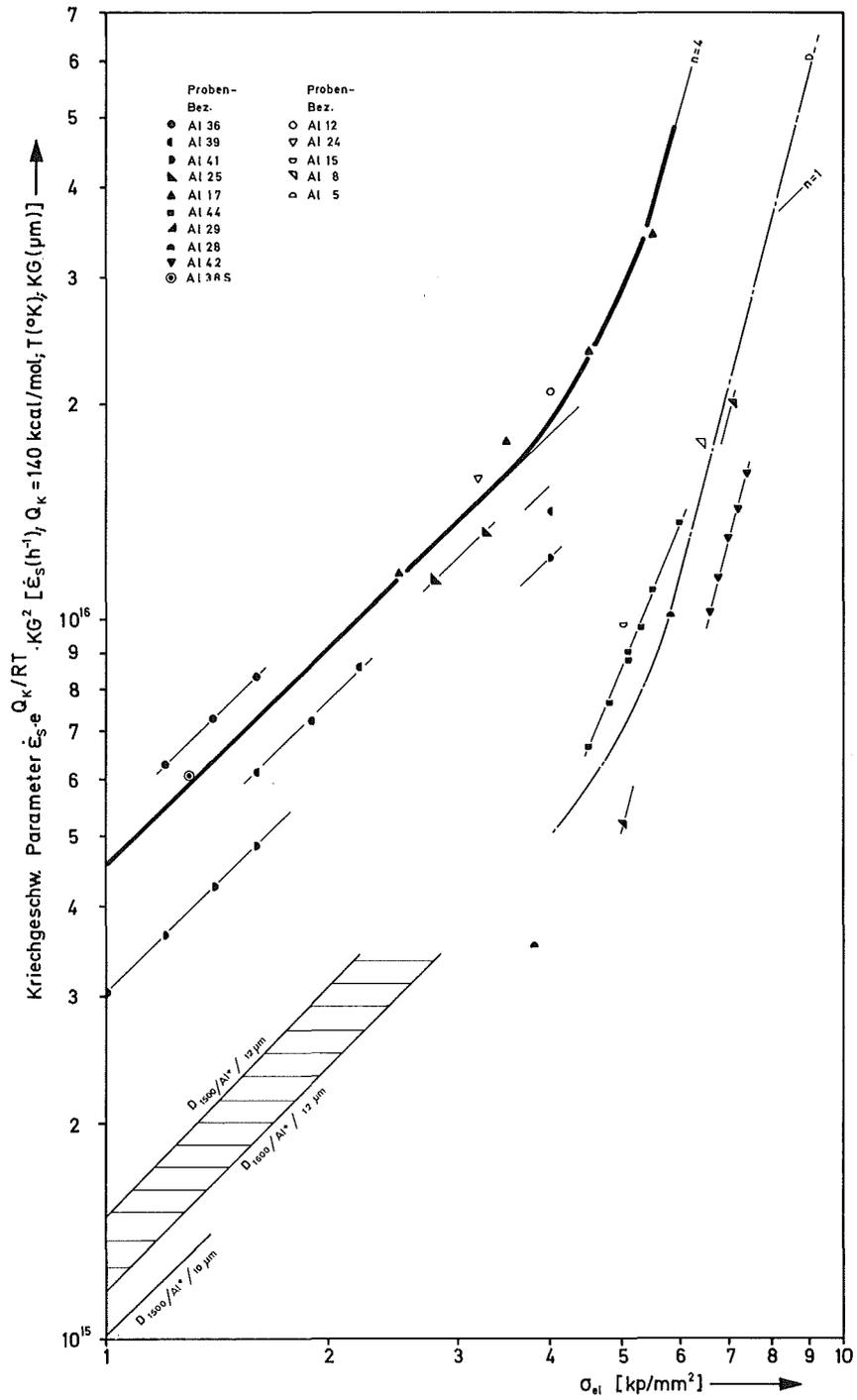


Abb. 23: Einfluß der Spannung auf die temperaturkompensierte und (KG)-normierte, stationäre Kriechgeschwindigkeit von polykristallinem Al₂O₃ (s. auch Text)

Temperaturabhängigkeit von $\dot{\epsilon}_s$

Entsprechend Abschnitt 4.3 und Gl. (27) wurden Messungen zur Temperaturabhängigkeit im Bereich $\sigma_{el} = 2,0 - 9,0 \text{ kp/mm}^2$ und $T = 1450$ bis 1650°C durchgeführt. Einige der Versuche sind in Abb. 24 in der Arrheniusauftragung wiedergegeben; die relative Lage der Geraden ist bedingt durch unterschiedliche Spannungen und Gefügedaten. Der überwiegende Teil der Versuche wurde bei Spannungen $\sigma_{el} > 3,5 \text{ kp/mm}^2$ ausgeführt, also in Bereichen, in denen die Verformung mit Exponenten $n > 1$ abläuft, was neben der unterschiedlichen Korngröße und Dichte auch den möglichen Einfluß einer Vorprägung auf die Struktur mit einschließt.

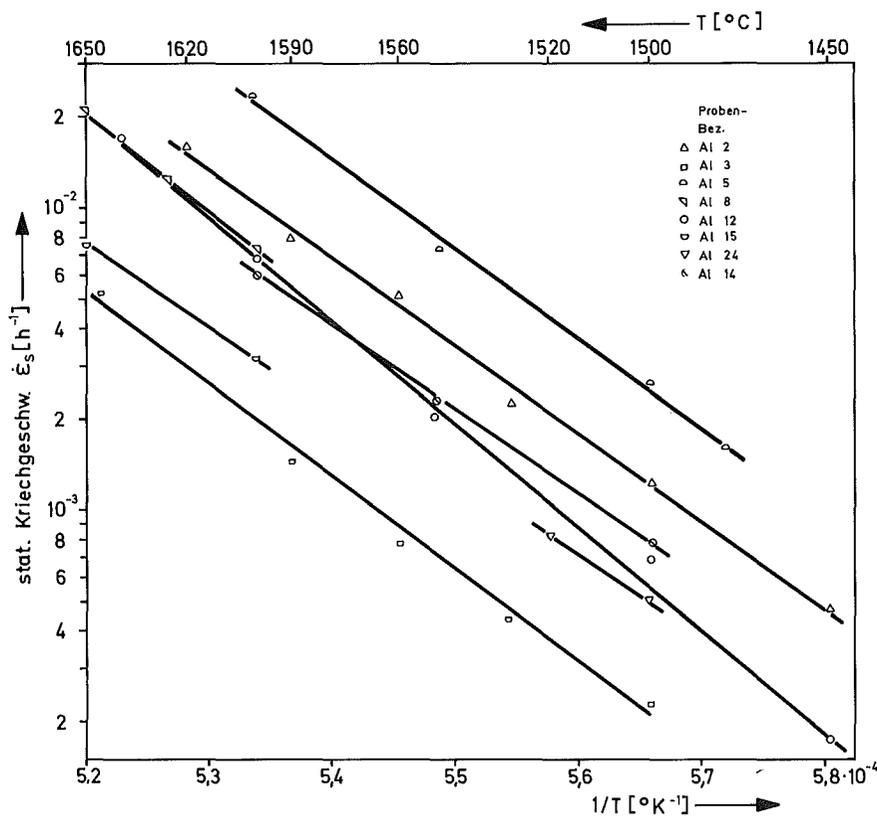


Abb. 24: Temperaturabhängigkeit von $\dot{\epsilon}_s$ für polykristallines Al_2O_3 aus Temperaturwechselversuchen

Die zugehörigen Aktivierungsenergien der Versuche in Abb. 24 sind errechnet nach der Methode des "kleinsten Fehlerquadrates" und zusammen mit weiteren Versuchsangaben in Tabelle 8 wiedergegeben.

Tabelle 8 : Versuchsangaben und Q_K -Werte zu Abb. 24

Probe Bez.	σ_{el} kp/mm ²	ρ % TD	KG μm	Q_K Kcal/mol
Al 2	4,8	97,7	10,0	135
Al 3	4,8	98,7	11,0	142
Al 5	9,0	98,0	11,0	139
Al 8	6,4	98,7	10,5	148
Al12	4,0	95,2	14,0	158
Al15	5,0	96,2	12,0	103
Al24	3,2	95,4	13,0	137

Aus insgesamt 30 Einzelwechseln ergab sich ein Mittelwert von $Q_K = 140 \pm 17$ Kcal/mol. Ein Einfluß der Dehnung (bis $\epsilon_{pl} \approx 2,3$ %) oder der Richtung des Wechsels war innerhalb der Meßgenauigkeit nicht zu erkennen. Insbesondere ist hervorzuheben, daß keinerlei systematische Änderung für Q_K in den verschiedenen Verformungsbereichen ($n = 1$ und $n > 1$) beobachtet werden konnte.

5.1.3 Cermet-Konzentration 90/10 Vol.-% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$

Auf das ungleichmäßige Sintergefüge dieser Cermets (Grobkorn mit Feinkornbezirken um $7 \mu\text{m}$) war bereits hingewiesen worden. Dies führte im allgemeinen dazu, daß insbesondere Proben höherer Dichte (~ 98 % TD) bereits zu Beginn des Versuchs bei Belastung zerbrachen. Es konnten daher insgesamt nur 3 Temperaturwechselversuche im Bereich $1430 < T < 1560^\circ\text{C}$ bei Spannungen $1,5 < \sigma_{el} < 2,47$ kp/mm² an weniger dichten Proben erfolgreich durchgeführt werden, die jedoch fast übereinstimmende Aktivierungsenergien ergaben $Q_K = 125$ Kcal/mol. In Abb. 25 sind die Ergebnisse in der $\dot{\epsilon}_s$ -1/T-Auftragung dargestellt und Tab. 9 enthält weitere Versuchsangaben.

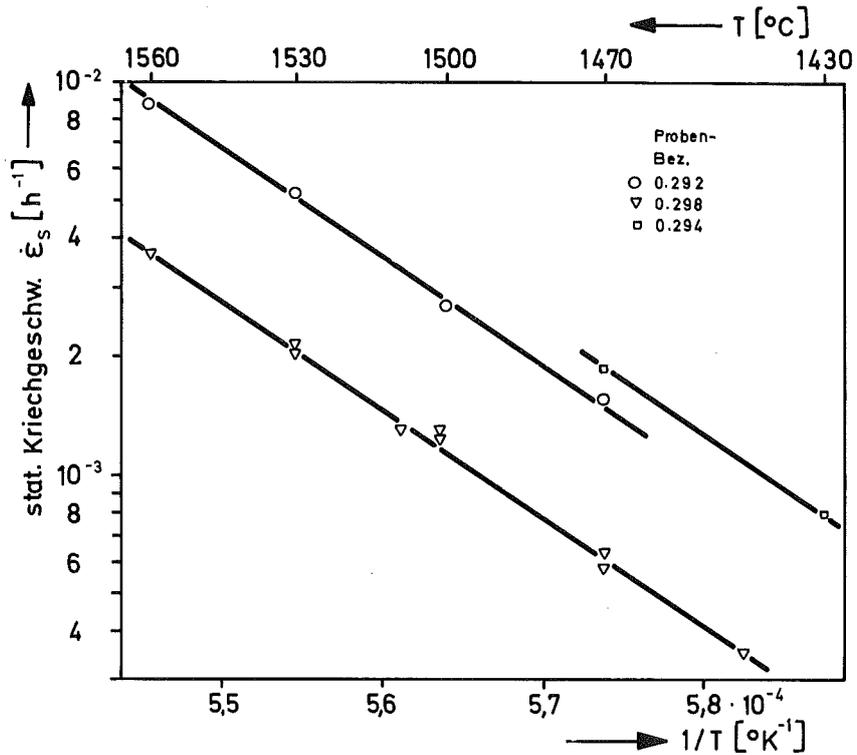


Abb. 25: Temperaturabhängigkeit von $\dot{\epsilon}_s$ für Cermets der Konzentration 90/10 Vol.-% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$

Tabelle 9: Versuchsangaben und Q_K -Werte zu Abb. 25

Probe Bez.	σ_{el} kp/mm ²	ρ % TD	KG μm	Q_K Kcal/mol
o,292	1,5	94,2	-	124,2
o,298	2,0	94,7	-	125,2
o,294	2,47	94,2	-	125

Da die angelegten Spannungen $\sigma_{el} < 3,5 \text{ kp/mm}^2$ waren, sei vergleichsweise in Anlehnung an die Resultate in Abb. 23 unterstellt, daß auch hier viskoses Kriechen vorliegt; dementsprechend sind die $\dot{\epsilon}_s$ -Werte in Abb. 26 hinsichtlich der Spannung normiert. Der jetzt noch vorhandene Unterschied im $\dot{\epsilon}_s$ -Niveau (Lage der einzelnen Geraden) sollte auf

unterschiedliche Gefüge der Proben (Korngröße und Porosität) zurückzuführen sein. Eine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Dehnung oder der Richtung des Wechsels (vgl. Probe 0.092, Abb. 26) war nicht festzustellen.

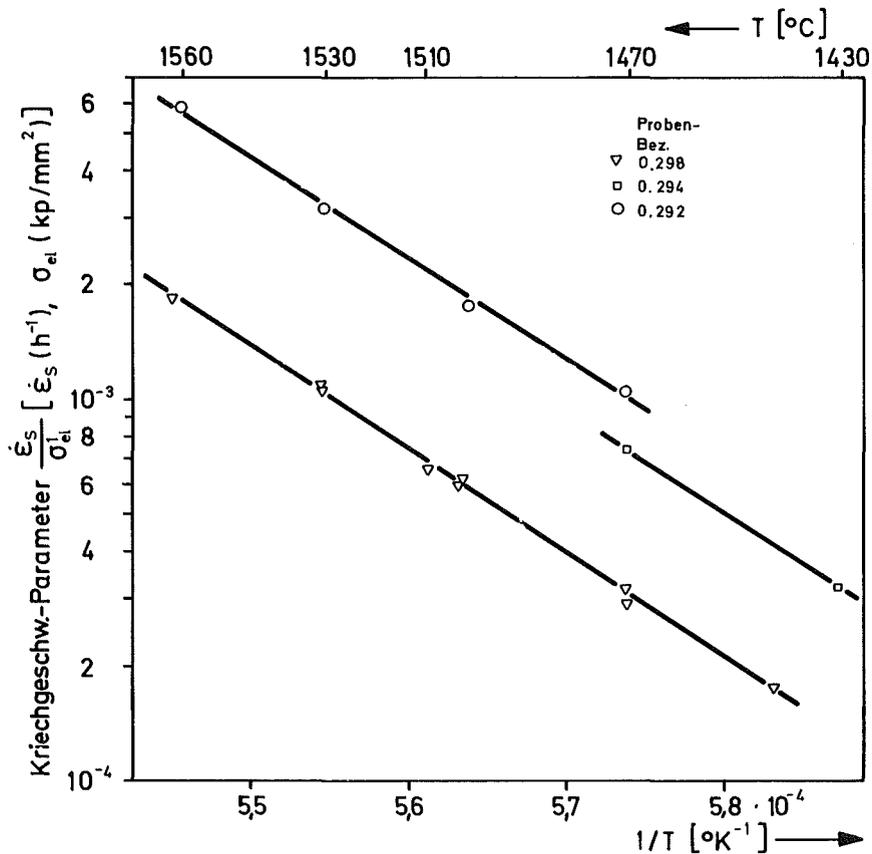
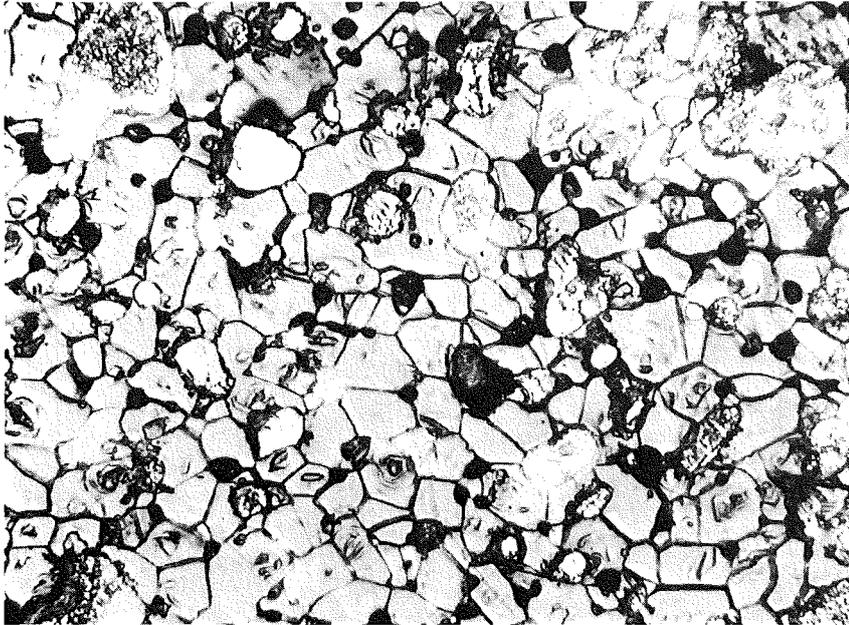


Abb. 26 : Spannungsnormierte Temperaturabhängigkeit von $\dot{\epsilon}_s$ für Cermets der Konzentration 90/10 Vol.-% Al_2O_3/Cr

5.1.4 Cermet-Konzentration 80/20 Vol.-% Al_2O_3/Cr

Anders als bei den Proben der vorausgegangenen Konzentration war das Gefüge dieser Cermets gut und die Korngröße der Al_2O_3 -Matrix entsprach wieder einer Normalverteilung; in Abb. 27 ist ein angeätzter Gefügeausschnitt wiedergegeben.



500 x

Abb. 27 : Gefügaufnahme (Borax-geätzt) eines 80/20 Vol.-%
 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ -Cermets, (unverformt)

Es wurden sowohl Standardversuche als auch solche mit Temperatur- und Spannungswechseln im Bereich $1 < \sigma_{el} < 6 \text{ kp/mm}^2$ bei $1330 < T < 1530^\circ\text{C}$ vorgenommen, wobei in allen Fällen stationäres Kriechen erreicht werden konnte.

Spannungsabhängigkeit von $\dot{\epsilon}_s$

Die Ergebnisse der σ -Wechselversuche sind in Abb. 28 zusammengefaßt, in die auch der Standardversuch 0.093 eingetragen wurde. Soweit ein Spannungswert mit mehreren Meßpunkten belegt ist, geht dies zurück auf alternierende Wechsel (s. auch Abb. 29). Die zugehörigen Versuchsan-gaben enthält Tabelle 10. - Um einen Eindruck von der Reproduzierbar-keit der σ -Wechsel zu vermitteln, ist in Abb. 29 der Versuch 0.091 in der $\dot{\epsilon}$ - ϵ -Darstellung gezeigt, wobei der stark betonte Geradenab-schnitt den stationären Bereich der Kriechkurve kennzeichnet.

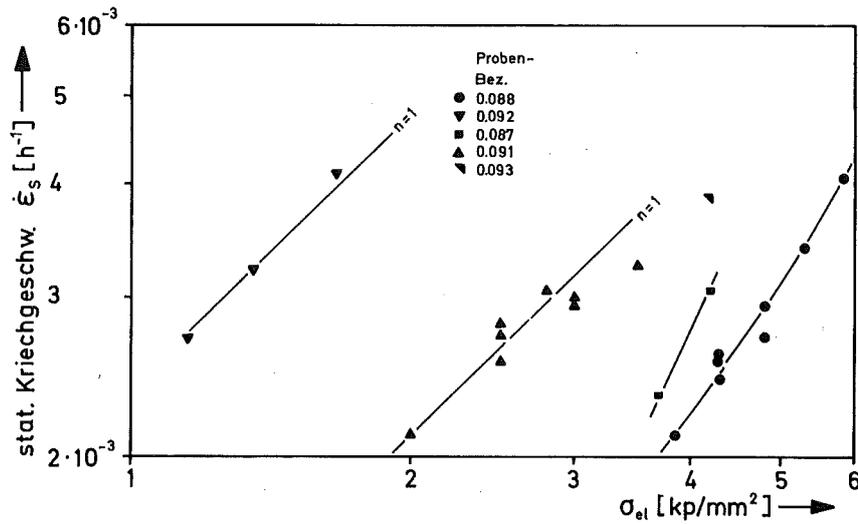


Abb. 28: σ -Wechselversuche der Cermetkonzentration 80/20 Vol.-% Al_2O_3/Cr (s. auch Tab. 10)

Tabelle 10: Versuchsangaben zu Abb. 28

Probe Bez.	T °C	ρ % TD	KG μm
0,088	1490	96,6	10,0
0,092	1530	96,6	8,8
0,087	1490	96,6	9,9
0,091	1500	96,8	9,0
0,093	1490	96,3	9,0
0,098	1530	95,9	9,9

Den Resultaten in Abb. 28 ist zu entnehmen, daß bis zu $\sigma_{el} \approx 3 \text{ kp/mm}^2$ die Verformung viskos erfolgt. Zum Vergleich sind dazu Geraden mit der Steigung $n = 1$ für die Versuche 0.092 und 0.091 eingezeichnet, denen sich die Meßpunkte gut anpassen. Eine bessere Übersicht wird erreicht, wenn zum Ausgleich der unterschiedlichen Versuchstemperaturen die Kriechgeschwindigkeiten temperaturkompensiert aufgetragen werden (s. Abb. 30), was im vorliegenden Falle hinsichtlich der benutzten

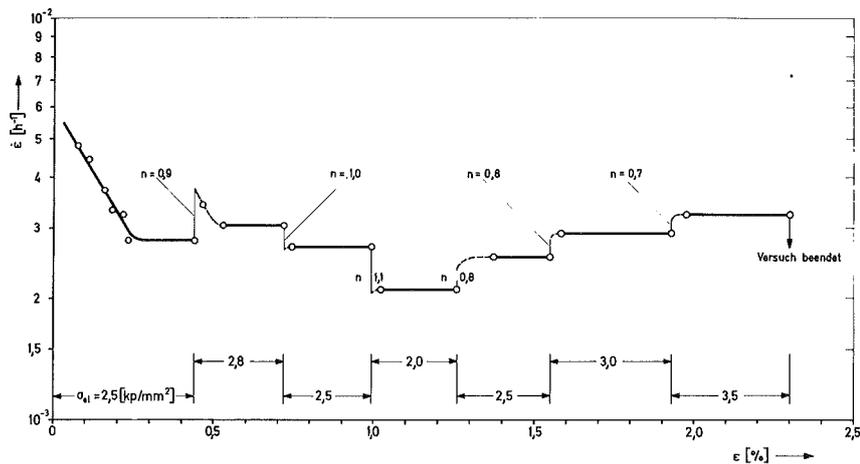


Abb. 29: Spannungswechselversuch der Probe o.o91 (vgl. auch Tab. 1o und Abb. 28)

Temperaturen und bis zur Spannung $\sigma_{e1} \approx 4,5 \text{ kp/mm}^2$ korrekt ist, da dieser Bereich experimentell erfaßt wurde und keine Änderung der Aktivierungsenergie auftrat.

Als Mittelwert für die Umrechnung wurde $Q_K = 120 \text{ Kcal/mol}$ eingesetzt (s. auch nachfolgenden Abschnitt). Der Niveauunterschied der Versuche verringert sich jetzt, d.h., wenn die mittlere Lage auf die Proben o.o91 und o.o93 bezogen wird (stark betonte Linie), daß die $\dot{\epsilon}_s$ -Werte des Cermets o.o88 um etwa 38 % tiefer, die für o.o92 um ≈ 29 % höher liegen, was sicher auf Gefügeunterschiede zurückzuführen ist. Dazu sei wiederum vergleichsweise unterstellt, daß ein Korngrößeneinfluß analog der N-H-Beziehung vorliege, der formal auch auf den Bereich $\sigma_{e1} > 3,5 \text{ kp/mm}^2$ ausgedehnt wird; die so (KG)-normierte Darstellung der Werte in Abb. 3o zeigt Abb. 31.

Die erwähnten Versuche o.o88 und o.o92 sind in die Ausgleichslineie verschoben. Ihre tatsächliche Lage ist etwa 23 % höher (o.o92) bzw. 23 % tiefer (o.o88). Alle übrigen Werte sind unkorrigiert und fügen sich beachtlich gut in den Linienvverlauf ein. Man kann dies als indi-

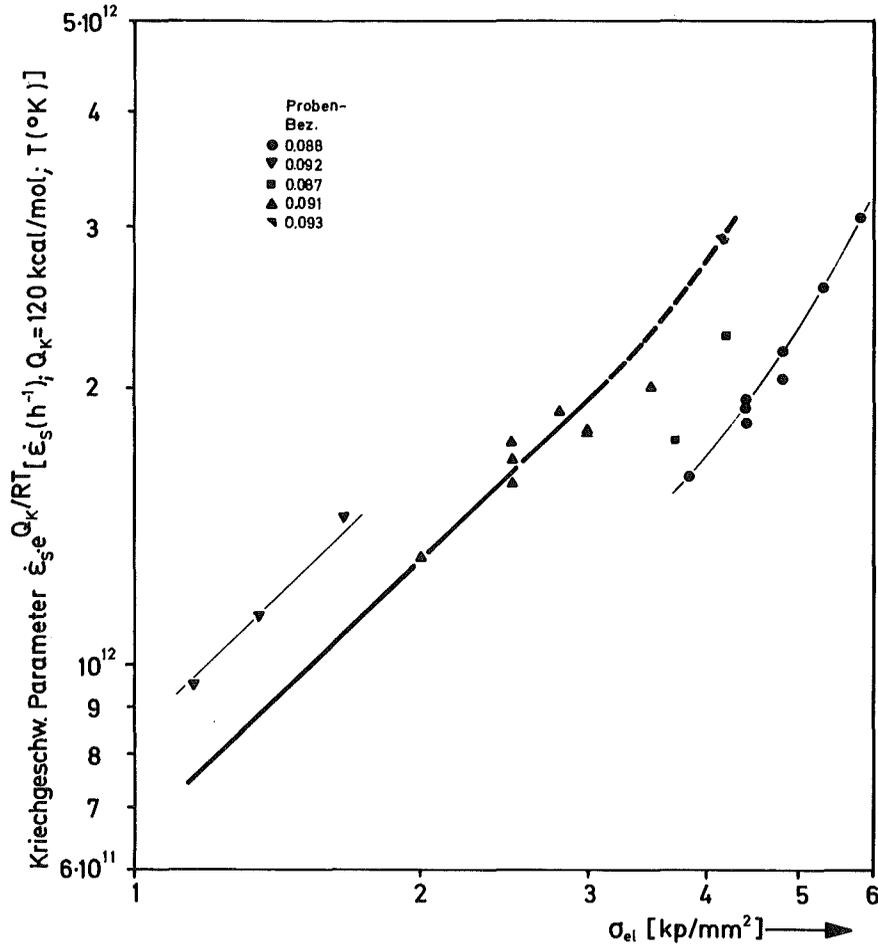


Abb. 30: Einfluß der Spannung auf die temperaturkompensierte, stationäre Kriechgeschwindigkeit von 80/20 Vol.-% Al_2O_3/Cr -Cermets

rekte Bestätigung für den Korngrößeneinfluß in beiden Bereichen ($n = 1$ und $n > 1$) werten, obgleich es kein sicherer Nachweis ist. Dazu wäre ein breiteres Korngrößenspektrum erforderlich gewesen, was technologisch nicht erreichbar war. Immerhin deutet sich der unterlegte Einfluß an, dem auch die Proben 0.084 und 0.098 entsprechen (s. Tabelle 10, 11). - Der Übergang vom viskosen Kriechen zu Exponenten $n > 1$ erfolgt analog zum reinen Al_2O_3 bei $\sigma_{el} \approx 3 - 3,5$

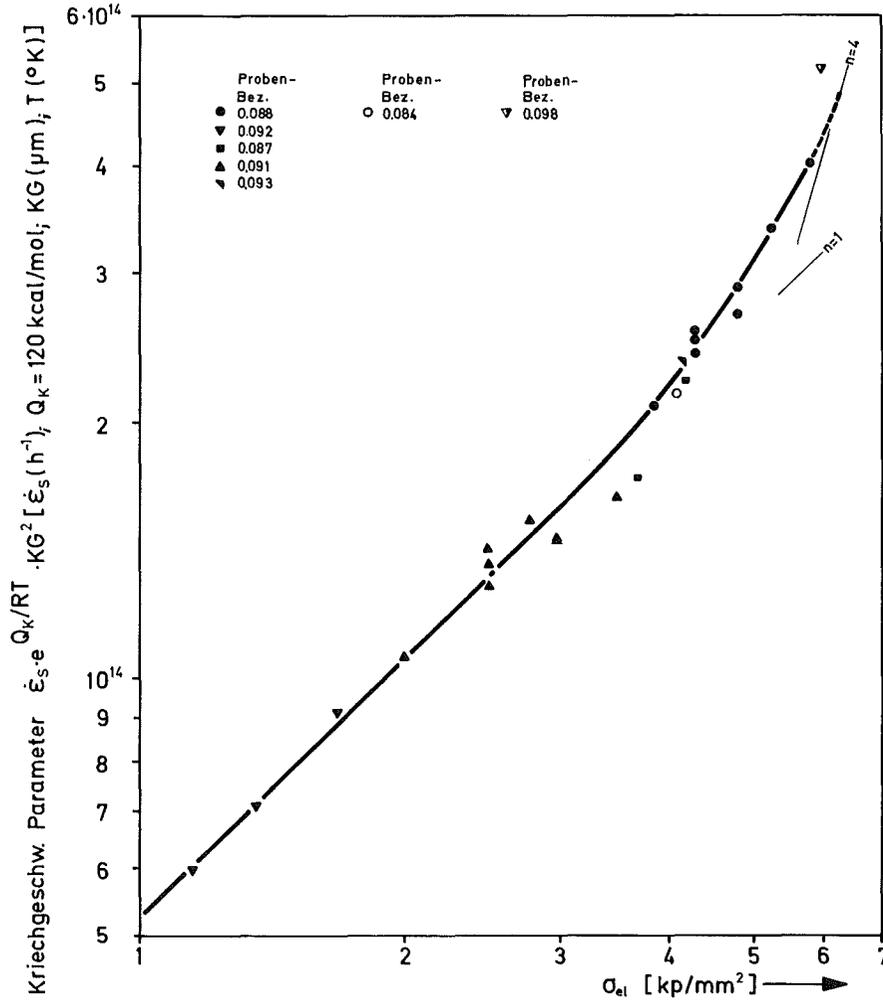


Abb. 31: Einfluß der Spannung auf die (KG)- und T-kompensierte Kriechgeschwindigkeit von 80/20 Vol.-% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ -Cermets

kp/mm^2 ; es ist jedoch dabei zu berücksichtigen, daß die mittlere Versuchstemperatur $\approx 30 - 50^\circ\text{C}$ niedriger lag.

Temperaturabhängigkeit von $\dot{\epsilon}_s$

Der Temperatureinfluß wurde im Bereich $T = 1330 - 1530^\circ\text{C}$ untersucht bei Spannungen von $\sigma_{el} = 2 - 4,1 \text{ kp/mm}^2$. In Abb. 32 sind die Ergeb-

nisse in der Arrheniusauftragung zusammengefaßt, wobei die mit einem zweiten Strich markierten Meßpunkte doppelt ermittelt wurden.

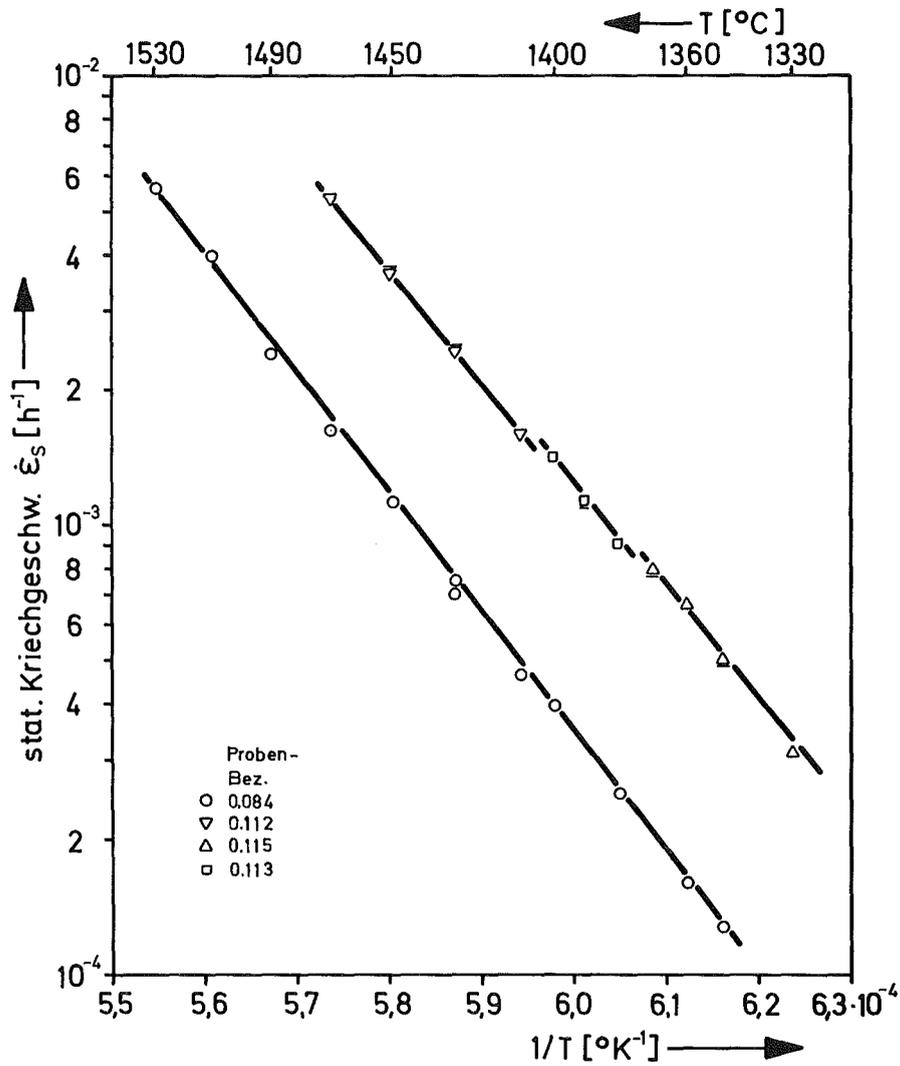


Abb. 32 : Temperaturabhängigkeit von $\dot{\epsilon}_s$ für 80/20 Vol.-% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ -Cermets

Tabelle 11 enthält die zugehörigen Versuchsdaten und Aktivierungsenergien. - Die Abweichung im $\dot{\epsilon}_s$ -Niveau (Lage der Geraden) des Versuchs o.o84 erklärt sich aus den deutlich unterschiedlichen Gefügedaten (s. Tab. 11), was durch die Übereinstimmung in $\dot{\epsilon}_s$ mit Proben vergleichbarer Gefügewerte bestätigt wird (s. Abb. 31). Eine ähnlich gute Repro-

Tabelle 11: Versuchsdaten und Q_K -Werte zu Abb. 32

(Q_K berechnet nach der Methode "des kleinsten Fehlerquadrates")

Probe Bez.	σ_{el} kp/mm ²	ρ % TD	KG μm	Q_K Kcal/mol
o.o84	4,1	96,4	10,3	122,1 \pm 2
o.112	3,3	90,9	7,8	117,3 \pm 2
o.115	3,4	91,0	8,0	122,3 \pm 5
o.113	4,53	91,4	7,5	117,0 \pm 5

duzierbarkeit im Strukturtherm zeigen die Proben o.112, o.115 und o.113, wobei die höhere Spannung und geringere Korngröße bei o.113 durch eine höhere Dichte kompensiert werden. Ergänzend dazu informiert Abb. 33 über die Streuung der Q_K -Werte innerhalb eines Wechselversuchs.

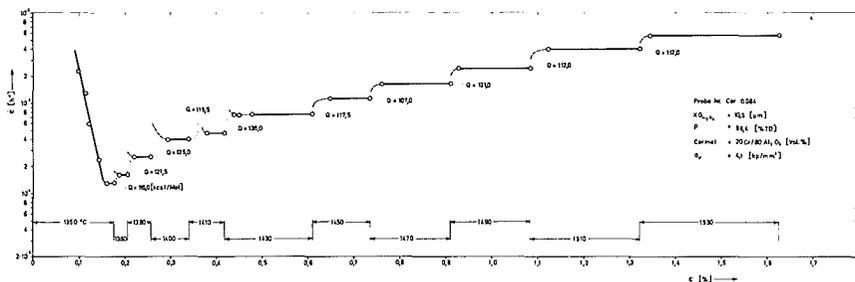


Abb. 33: Temperaturwechselversuch o.o84 in $\dot{\epsilon}$ - ϵ -Darstellung

Aus 24 Einzelwechseln ergibt sich als Mittelwert für die Aktivierungsenergie $Q_K = 120 \pm 8$ Kcal/mol, wobei weder die höhere Porosität (≈ 91 % TD), noch die Richtung des Wechsels oder die Dehnung einen Einfluß auf Q_K haben. Bemerkenswert ist ferner, daß in beiden Verformungsbereichen, $n = 1$ und $n > 1$, übereinstimmende Werte gefunden wurden.

Um die Abhängigkeit für $\dot{\epsilon}_s$ von der Porosität näher zu bestimmen, wurden zusätzliche Versuche an Proben mit etwa 85 % TD vorgenommen, die in einer $\dot{\epsilon}_s$ -normierten Arrheniusdarstellung, zusammen mit denen der Tabelle 11

wiedergegeben sind (Abb. 34). Es ist dabei vergleichsweise angenommen, daß ebenfalls viskoses Kriechen vorliegt, was in einem Fall (o.174) nachgewiesen werden konnte (s. Tab. 12); der Versuch o.113 ($\sigma_{el} > 3,5$ kp/mm^2) ist nicht berücksichtigt. Eine weitere Annahme, die jedoch experimentell nicht überprüft werden kann, ist der Ausgleich der Korngrößen entsprechend $\dot{\epsilon}_s \sim 1/\text{KG}^2$; es sei dazu auf den Abschnitt 5.3 (Porositätseinfluß) verwiesen.

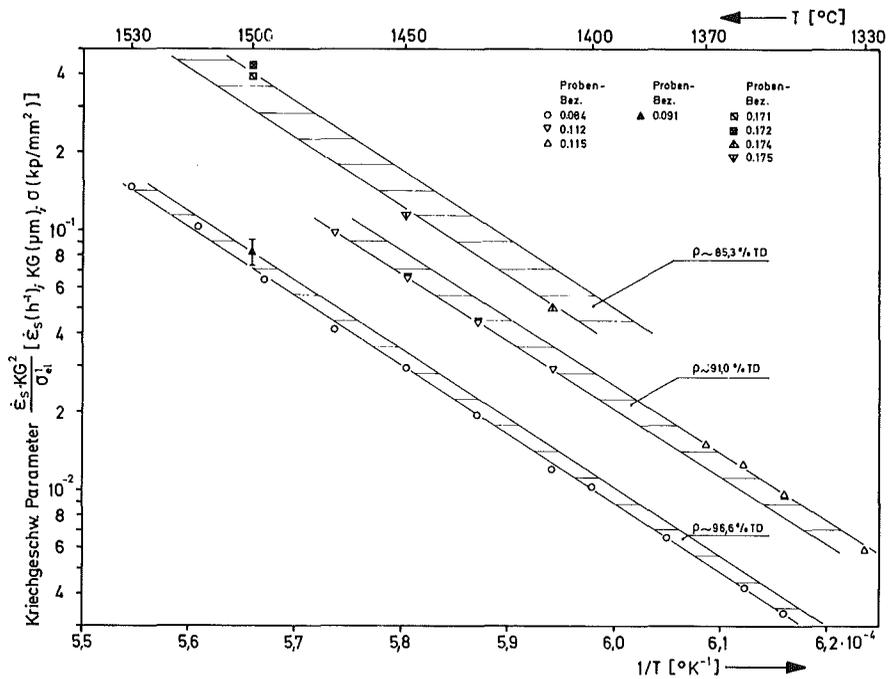


Abb. 34: Arrheniusdarstellung für die σ - und (KG)-normierte stationäre Kriechgeschwindigkeit von Proben verschiedener Dichte der Konzentration 80/20 Vol.-% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$.

Die Basis für die Abschätzung in Abb. 34 soll der Versuch o.084 sein, dessen $\dot{\epsilon}_s$ -Niveau durch den übertragenen σ -Wechselversuch o.091 (aus dem Bereich $n = 1$ mit vergleichbaren Gefügedaten, Tab. 10) bestätigt wird. Danach ergibt sich im Mittel eine Erhöhung (a) von $\dot{\epsilon}_s$ infolge zunehmender Porosität für $\rho = 91\% \text{ TD}$ um den Faktor $a \approx 2,4 - 2,8$, für $\rho = 85\% \text{ TD}$ von $a \approx 5$ bezogen auf die Basisdichte $\rho = 96,4\% \text{ TD}$ (s. auch Tab. 12 und Abschnitt 5.3).

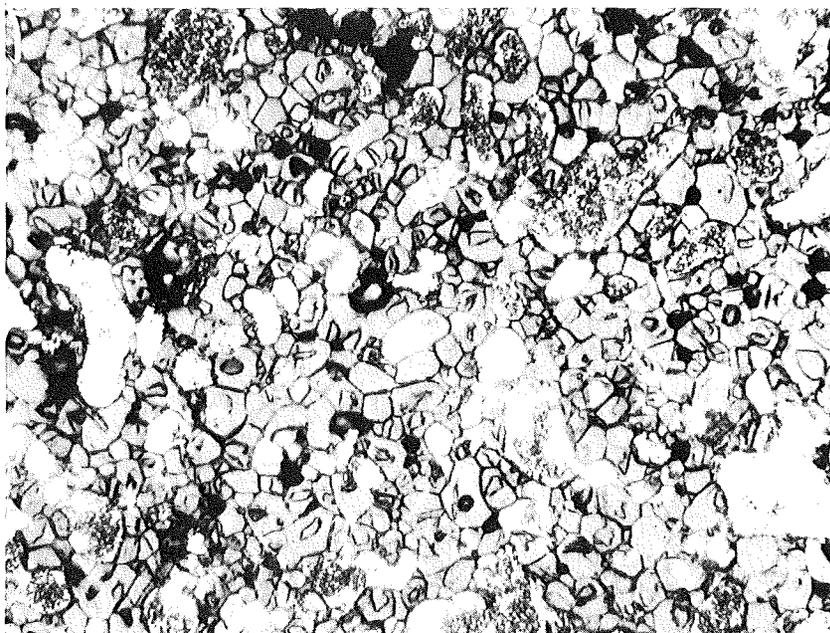
Tabelle 12: Versuchsangaben zu Abb. 34

Probe Bez.	σ_{el} kp/mm ²	ρ % TD	KG μm	$\dot{\epsilon}_s/1410^\circ\text{C}$ [h ⁻¹]	n	Bemerkg.
o.171	2,0	85,3	5,5	siehe Abb. 34		S
o.172	2,0	85,3	5,5			S
o.175	1,5	85,1	5,0			S
o.174	2,0	85,6	5,0	$4,01 \cdot 10^{-3}$		σW
	2,36	85,6	5,0	$4,69 \cdot 10^{-3}$	~ 1	
	2,8	85,6	5,0	$5,3 \cdot 10^{-3}$	~ 1	

S $\hat{=}$ Standardversuch, σW bzw. TW = σ - bzw. T-Wechselversuch

5.1.5 Cermet-Konzentration 70/30 Vol.-% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$

Das Gefüge dieser Cermets ist in Abb. 35 wiedergegeben, die eine Aufnahme eines geätzten Mikroschliffs einer unverformten Probezone zeigt (s. auch Abschnitt 5.2).



500 x

Abb. 35: Gefügebild (Borax-geätzt) eines 70/30 Vol.-% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ -Cermets (unverformt)

Die Untersuchungen (S, σ_W und TW) erfaßten den Bereich $1,5 < \sigma_{el} < 5,5$ kp/mm^2 bei Temperaturen von $1350 < T < 1500^\circ\text{C}$.

Spannungsabhängigkeit von $\dot{\epsilon}_s$

Die Resultate aller σ -Wechselversuche sind zusammen mit einigen übertragenen $\dot{\epsilon}_s$ -Werten aus S- und TW-Versuchen in der temperaturkompensierten Darstellung (Abb. 36) wiedergegeben.

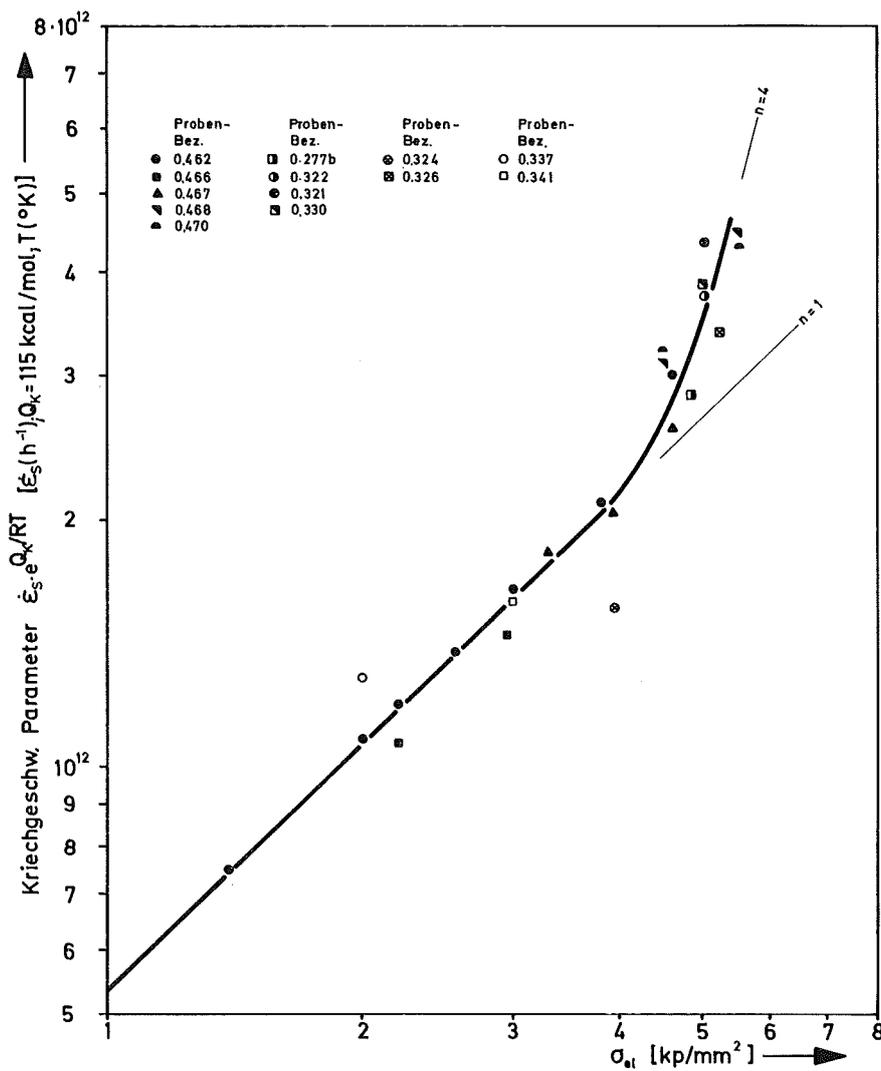


Abb. 36: Einfluß der Spannung auf die temperaturkompensierte, stationäre Kriechgeschwindigkeit von 70/30 Vol.-% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ -Cermets

Tabelle 13 enthält die zugehörigen Versuchsangaben. Die mittlere Aktivierungsenergie für die Umrechnung betrug $Q_K = 115 \text{ Kcal/mol}$; sie ist im nachfolgenden Abschnitt besprochen.

Tabelle 13: Versuchsangaben zu Abb. 36

a. σ -Wechselversuche				b. Standardversuche			
Probe Bez.	T °C	ρ % TD	KG μm	Probe Bez.	T °C	ρ % TD	KG μm
o.462	1412	97,8	5,9	o.324	1480	98,0	8,3
o.466	1401	97,7	5,7	o.326	1500	97,8	7,9
o.467	1410	97,5	5,9	o.277b	1448	98,6	9,5
o.468	1412	97,2	5,5	o.322	1484	98,0	8,9
o.470	1412	97,1	5,6	o.321	1483	97,6	8,5
				o.330	1480	97,6	7,8

Anmerkung: Für die Versuche o.337 und o.341 siehe Tabelle 14

An den Ergebnissen fällt zunächst auf, daß die Abweichung der Versuche untereinander trotz verschiedener Korngröße beider Probengruppen (Tab. 13a, $KG \approx 5,5 - 5,9 \mu\text{m}$, Tab. 13b, $KG \approx 8 - 9,5 \mu\text{m}$) nach der Temperaturkompensation vergleichsweise klein ist (s. dazu Abb. 22 und 30). Demzufolge kann der gemittelte Kurvenverlauf (ausgezogene Linie) insbesondere durch den Versuch o.462 ($1,4 < \sigma_{e1} < 4,6 \text{ kp/mm}^2$) sicher festgelegt werden. Da zudem die Dichten der Proben etwa gleich sind, wäre daraus insgesamt abzuleiten, daß der Korngrößeneinfluß geringer ist als bisher ($m > -2$) und für den gesamten Spannungsbereich konstant bleibt. - Die Resultate zeigen ferner den bisherigen, charakteristischen $\dot{\epsilon}_s$ - σ -Verlauf, indem im Bereich $1 < \sigma_{e1} \approx 3,5 - 4 \text{ kp/mm}^2$ die Verformung viskos abläuft und bei höheren Spannungen mit ansteigenden n-Werten bis $n = 4$ erfolgt, was durch die eingezeichneten Steigungen ($n = 1$ und $n = 4$) verdeutlicht werden soll. Der Spannungsbereich am n-Übergang hat sich durch den höheren Cr-Gehalt nicht verändert, wengleich zu berücksichtigen ist, daß die Proben wiederum eine teilweise geringere Korngröße

haben und bei etwas tieferen Temperaturen untersucht wurden (vgl. Tab. 10 und 13).

Temperaturabhängigkeit von $\dot{\epsilon}_s$

Analog zu den Spannungswchselversuchen wurde der Temperatureinfluß im Bereich $1350 < T < 1500^\circ\text{C}$ ermittelt. Die Ergebnisse zeigt Abb. 37, wobei die $\dot{\epsilon}_s$ -Werte bereits spannungsnormiert dargestellt sind; da σ_{e1} für alle Versuche kleiner $3,5 \text{ kp/mm}^2$ war, kann hierbei $n = 1$ gesetzt werden (s. Abb. 36).

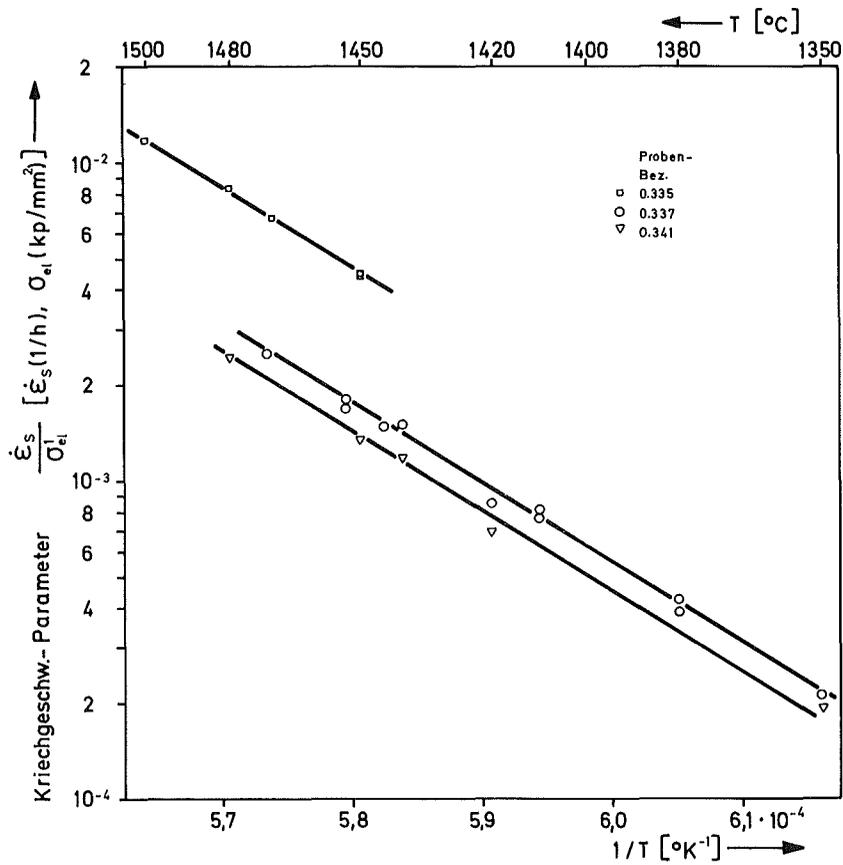


Abb. 37: Temperaturabhängigkeit der σ_1^1 -normierten, stationären Kriechgeschwindigkeit für 70/30 Vol.-% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ -Cermets (unterstrichene Meßpunkte sind zweifach ermittelt)

Die Aktivierungsenergien und ergänzende Versuchsangaben zu Abb. 37 enthält Tab. 14.

Tabelle 14: Versuchsangaben und Aktivierungsenergien zu Abb. 37

Probe Bez.	σ_{el} kp/mm ²	ρ % TD	KG μ m	Q_K 1) Kcal/mol
o.335	1,0	96,6	7,5	118,5 \pm 3,0
o.337	2,0	96,2	7,3	113,9 \pm 2,7
o.341	3,0	97,2	7,2	110,5 \pm 4,5

1) berechnet nach der Methode des "kleinsten Fehlerquadrates"

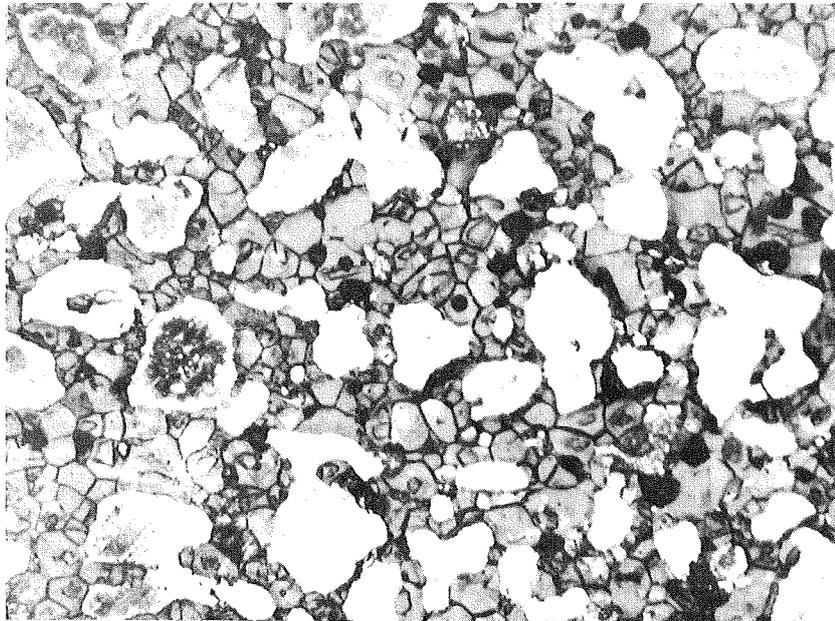
Für den Mittelwert der Aktivierungsenergie ergibt sich aus den Einzelwechselln $Q_K = 115,0 \pm 8,0$ Kcal/mol; es wurde keine Abhängigkeit von der Dehnung oder der Richtung des Wechsels beobachtet. - Das $\dot{\epsilon}_s$ -Niveau der Versuche o.337 und o.341 entspricht dem vergleichbarer Proben (s. Abb. 36) und die etwas höhere Lage von o.337 kann auf die geringere Dichte gegenüber o.341 zurückgeführt werden (s. Tab. 14). Hingegen ist das $\dot{\epsilon}_s$ -Niveau bei o.335 deutlich zu hoch und eine Erklärung aus den Gefügedaten nicht möglich.

5.1.6 Cermet-Konzentration 60/40 Vol.-% Al_2O_3/Cr

Abb. 38 zeigt zunächst ein Gefügebild dieser Cermets mit relativ gleichmäßiger Al_2O_3 -Korngröße, wie sie bei allen Proben vorhanden war. Die Versuche lagen im Bereich $1318 < T < 1470^\circ C$ bei Spannungen $1,3 < \sigma_{el} \lesssim 7$ kp/mm².

Spannungsabhängigkeit von $\dot{\epsilon}_s$

Eine Zusammenfassung aller Resultate bringt Abb. 39, wobei $\dot{\epsilon}_s$ bereits temperaturkompensiert aufgetragen ist und für beide Kriechbereiche eine mittlere Aktivierungsenergie von $Q_K = 115$ Kcal/mol eingesetzt



500 x

Abb. 38: Gefügaufnahme (Borax-geätzt) eines 60/40 Vol.-%
 Al_2O_3 /Cr-Cermets (unverformt)

wurde (s. dazu nachfolgenden Abschnitt). Die erforderlichen Versuchsan-
gaben stehen in Tab. 15.

Tabelle 15: Versuchangaben zu Abb. 39

Probe Bez.	ρ % TD	KG μm	T $^{\circ}C$	Probe Bez.	ρ % TD	KG μm	T $^{\circ}C$
o.2o3	98,86	6,5	1400	o.358	97,7	6,8	1419
o.2o5	98,7	7,0	1378	o.2o8	99,24	7,4	1431
o.4o3	98,8	6,0	1342	o.2o7	99,43	7,4	1379

Anders als in der vorausgehenden Konzentration (vgl. Abb. 36) be-
stehen trotz Temperaturkompensation Unterschiede im $\dot{\epsilon}_s$ -Niveau der
einzelnen Versuche, was zunächst auf verschiedene Gefügedaten hinweist.

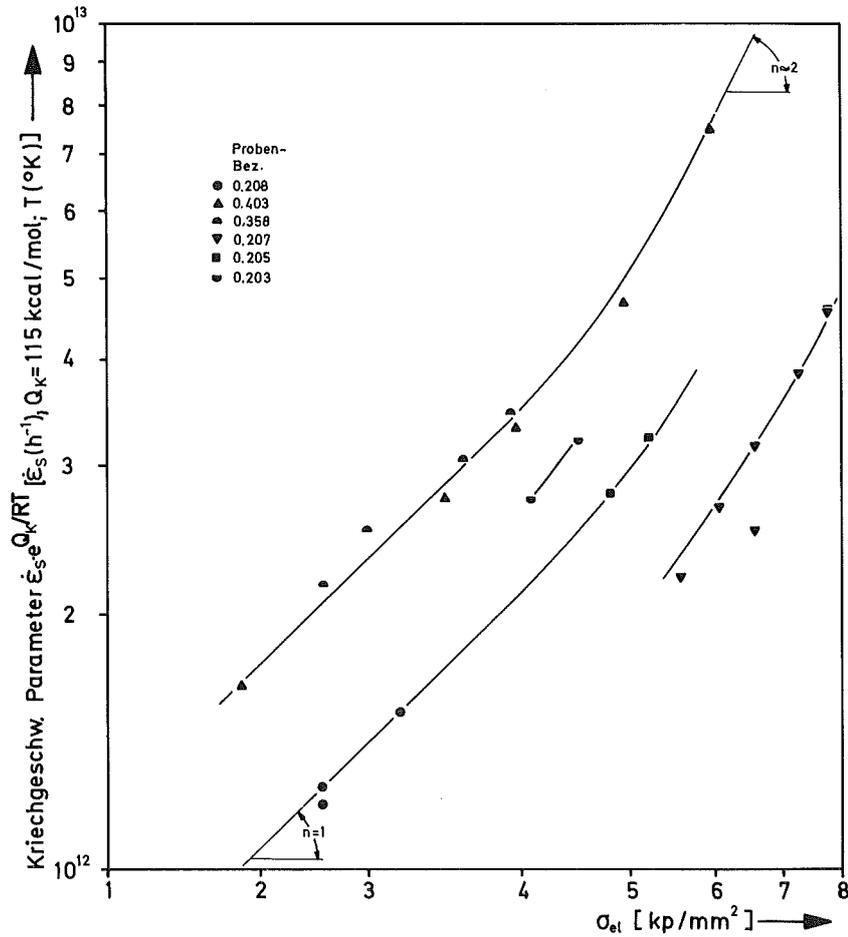


Abb. 39; Einfluß der Spannung auf die temperaturkompensierte, stationäre Kriechgeschwindigkeit von 60/40 Vol.-% Al_2O_3/Cr -Cermets.

Ihr Einfluß läßt sich insbesondere an den Proben 0.203, 0.205 und 0.403 erkennen, die praktisch übereinstimmende Dichten zeigen, dagegen in der Korngröße voneinander abweichen (Tab. 15). Dabei sind jedoch die zugehörigen $\dot{\epsilon}_s$ -Niveaus untereinander entsprechend der bisherigen Korngrößenabhängigkeit ($\dot{\epsilon} \sim 1/(KG)^m$ mit $1 < m < 3$) geordnet. Es bietet sich somit eine Normierung gemäß $m = 2$ an (Abb. 40).

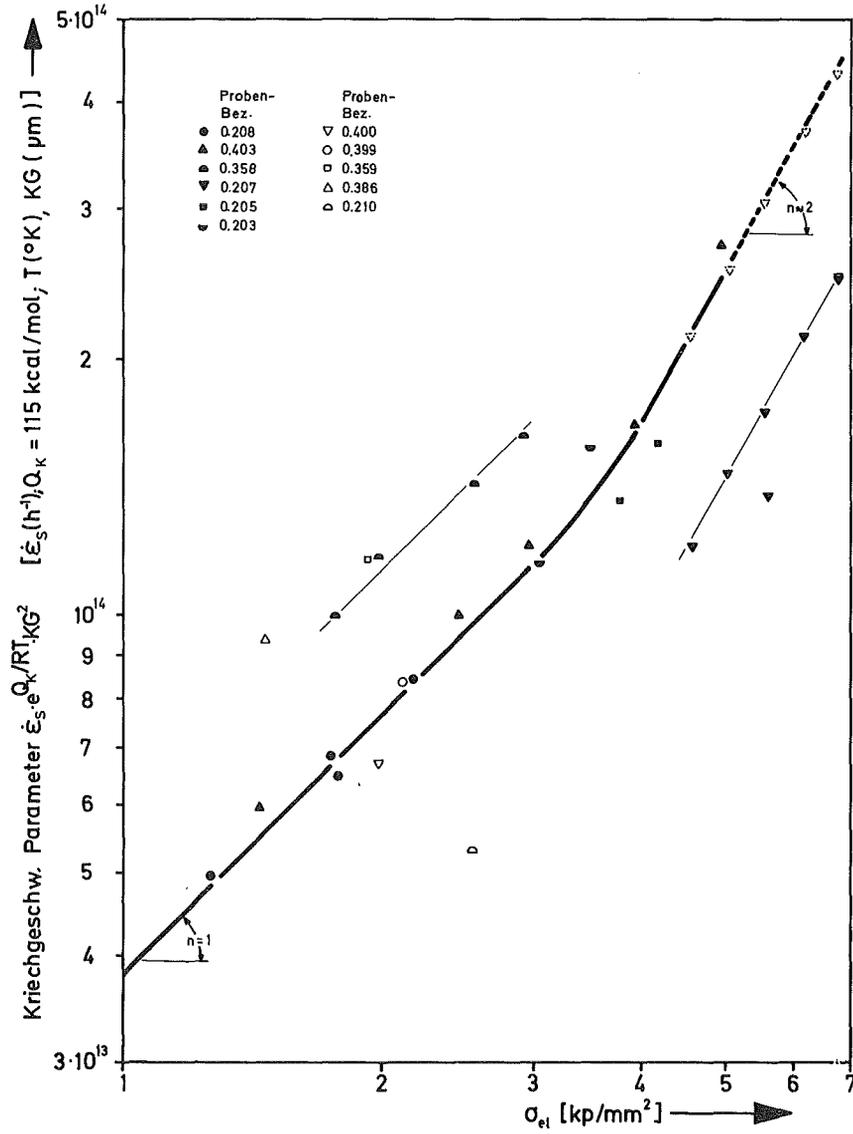


Abb. 4o: Einfluß der Spannung auf die T- und (KG)-kompensierte, stationäre Kriechgeschwindigkeit von 6o/4o Vol.-% Al_2O_3/Cr -Cermets.

Zusätzlich wurden noch Ergebnisse aus Temperaturwechselversuchen berücksichtigt (offene Symbole, s. auch Tab. 16). - Aufgrund der geringen Abweichungen der obengenannten drei Versuche von der Mittel-

wertlinie (stark ausgezogene Kurve, Abb. 4o) kann vorläufig angenommen werden, daß der unterlegte Einfluß zutrifft. Eine Ausnahme bilden die Ergebnisse von o.358, o.359 und o.386, die gegenüber dem gemittelten Kurvenverlauf um den Faktor $\approx 1,4$ zu hoch liegen sowie die Proben o.2o7 und o.21o, die um einen Faktor $\approx 0,6$ (bezogen auf die punktierten Symbole, Abb. 4o) geringere Kriechgeschwindigkeiten zeigen. In beiden Fällen könnte dies durch unterschiedliche Porositäten erklärt werden, da die obere Probengruppe im Mittel eine Dichte von ≈ 98 % TD, die untere eine solche von $\approx 99,6$ % TD hat. Bezieht man die Abweichungen auf die Versuche der Bezugslinie - mit einer mittleren Dichte von $\approx 98,8$ % TD - so entsprechen sie zumindest in der Tendenz dem Einfluß der Porosität auf $\dot{\epsilon}_s$ (s. auch Tab. 15, 16 und Abschnitt 5.3).

Der $\dot{\epsilon}_s$ - σ -Verlauf blieb unverändert und entspricht im Typus den bisherigen Resultaten (Abb. 4o) mit einem n-Übergang im Spannungsbereich $3,0 < \sigma_{el} < 4,0$ kp/mm². Unterhalb $\sigma_{el} = 3,0$ kp/mm² ist die Verformung viskos, was auch die jeweiligen Einzelwechsel der Versuche o.2o8, o.358 und o.4o3 bestätigen. Bei Spannungen $\sigma_{el} > 4$ kp/mm² werden Werte $n \approx 2 - 3$ gemessen, die auf einen anderen Mechanismus hinweisen.

Temperaturabhängigkeit von $\dot{\epsilon}_s$

Die höchste Belastung innerhalb dieser Versuche lag aus versuchstechnischen Gründen bei $\sigma_{el} = 3,6$ kp/mm², d.h. im n-Übergangsbereich (s. Abb. 4o); sie kann somit die Temperaturkompensation mit $Q_K = 115$ Kcal/mol für Spannungen oberhalb dieses Wertes experimentell nicht absichern. Es gibt jedoch genügend Hinweise in den Ergebnissen der bisherigen Konzentrationen, die für die benutzte Annahme sprechen. - In Abb. 41 sind sämtliche Resultate aus dem Bereich $1320 < T < 1470^\circ\text{C}$ enthalten, wobei der Versuch o.399 betont gekennzeichnet ist, da seine Lage dem mittleren $\dot{\epsilon}_s$ -Niveau nach Abb. 4o entspricht. Die ermittelten Aktivierungsenergien und die Versuchsangaben sind in Tab. 16 aufgeführt.

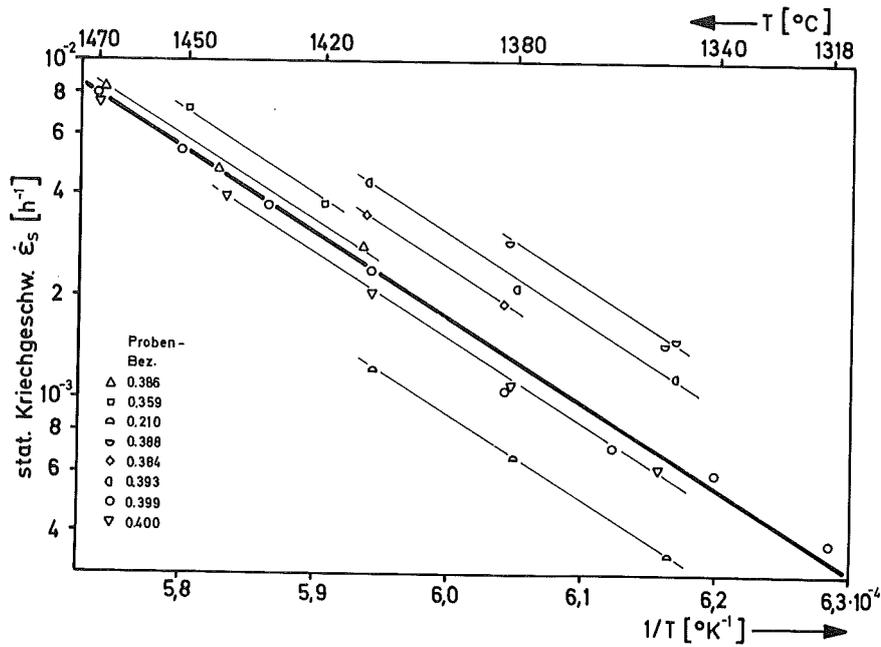


Abb. 41: Temperaturabhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit von 60/40 Vol.-% Al_2O_3 /Cr-Cermets

Als Mittelwert für die Aktivierungsenergie ergibt sich $Q_K = 115 \pm 10$ Kcal/mol, ohne daß eine Abhängigkeit von den erfaßten Parametern (T, σ und ϵ) festzustellen war.

Tabelle 16: Versuchsangaben und Q_K -Werte zu Abb. 41

Probe Bez.	σ_{el2} kp/mm ²	ρ % TD	KG μm	Q_K ¹⁾ Kcal/mol
o.386	1,5	98,2	6,5	109 \pm 9,0
o.359	2,0	98,3	6,7	126
o.210	2,5	99,8	7,0	115 \pm 1,0
o.388	3,6	98,6	6,9	111 \pm 5,3
o.384	2,5	98,4	6,3	116
o.393	2,0	99,0	6,5	113 \pm 9,5
o.399	2,1	98,6	6,5	112 \pm 5,0
o.400	2,0	98,9	6,0	120 \pm 4,3

1) "kleinste Fehlerquadrat"-Berechnung

Die Unterschiede in der $\dot{\epsilon}_s$ -Niveaulage der einzelnen Versuche in Abb. 41 sind im wesentlichen durch abweichende Versuchsgrößen bedingt. Sie werden kleiner, wenn die $\dot{\epsilon}_s$ -Werte hinsichtlich σ (mit $n = 1$) und gemäß $\dot{\epsilon} \sim 1/KG^2$ normiert werden.

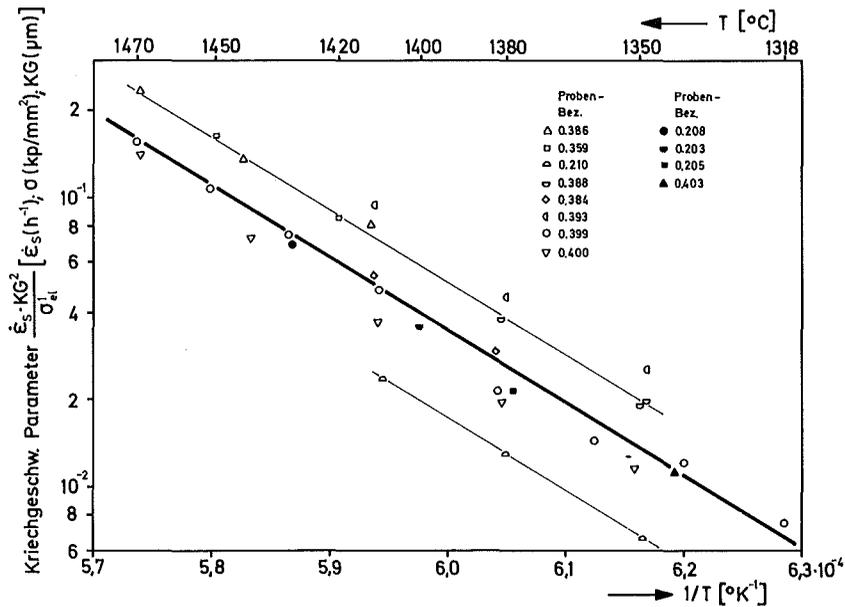


Abb. 42: Temperaturabhängigkeit der σ - und (KG)-normierten Kriechgeschwindigkeit von 60/40 Vol.-% Al_2O_3 /Cr-Cermets

Abb. 42 zeigt, daß sich dabei der überwiegende Anteil der Meßwerte entlang der stärker betonten Geraden anordnet (der Versuch o.388 mit einem Exponenten $1 < n < 1,3$ (Abb. 4o) ist hierbei nur mit $n = 1$ berücksichtigt, d.h. seine Werte ordnen sich tatsächlich näher zur Geraden). - Die betonte Ausgleichsline entspricht dem mittleren $\dot{\epsilon}_s$ -Niveau ($\rho = 98,8 \%$ TD) in Abb. 4o, was durch die übertragenen σ -Wechseldaten verdeutlicht wird. Die davon abweichenden Versuche haben entsprechend unterschiedliche Porositäten.

5.1.7 Cermet-Konzentration 50/50 Vol.-% Al_2O_3 /Cr

Abb. 43 gibt zunächst ein Gefügebild der Cermets, die alle eine sehr gleichmäßige Cr-Verteilung zeigen.



500 x

Abb. 43: Gefügaufnahme (Borax-geätzt) eines 50/50 Vol.-%
Al₂O₃/Cr-Cermets (unverformt)

Spannungsabhängigkeit von $\dot{\epsilon}_s$

Die maximal erreichte Spannung in den σ -Wechseln betrug $\sigma_{el} = 6 \text{ kp/mm}^2$, wobei die Versuchstemperaturen auf den Bereich $1290 < T < 1340^\circ\text{C}$ begrenzt waren. In Abb. 44 sind die Ergebnisse wiedergegeben; die eingezeichneten Geraden haben die Steigung $n = 1$. Alle weiteren Versuchsanangaben sind in Tabelle 17 enthalten.

Tabelle 17: Versuchsanangaben zu Abb. 44, 45 und 46

a. Spannungswechselversuche

b. Temperaturwechselversuche

Probe Bez.	ρ % TD	KG μm	T $^\circ\text{C}$	Probe Bez.	ρ % TD	KG μm	T $^\circ\text{C}$
o.521	98,0	5,8	1288	o.507	97,4	5,7	1291
o.503	97,9	5,0	1330	o.501	97,8	5,2	1400
o.520	97,9	5,3	1360	o.504	97,6	5,0	1320
o.510	98,0	5,7	1320	o.508	97,9	5,6	1393
o.519	97,8	5,8	1340				

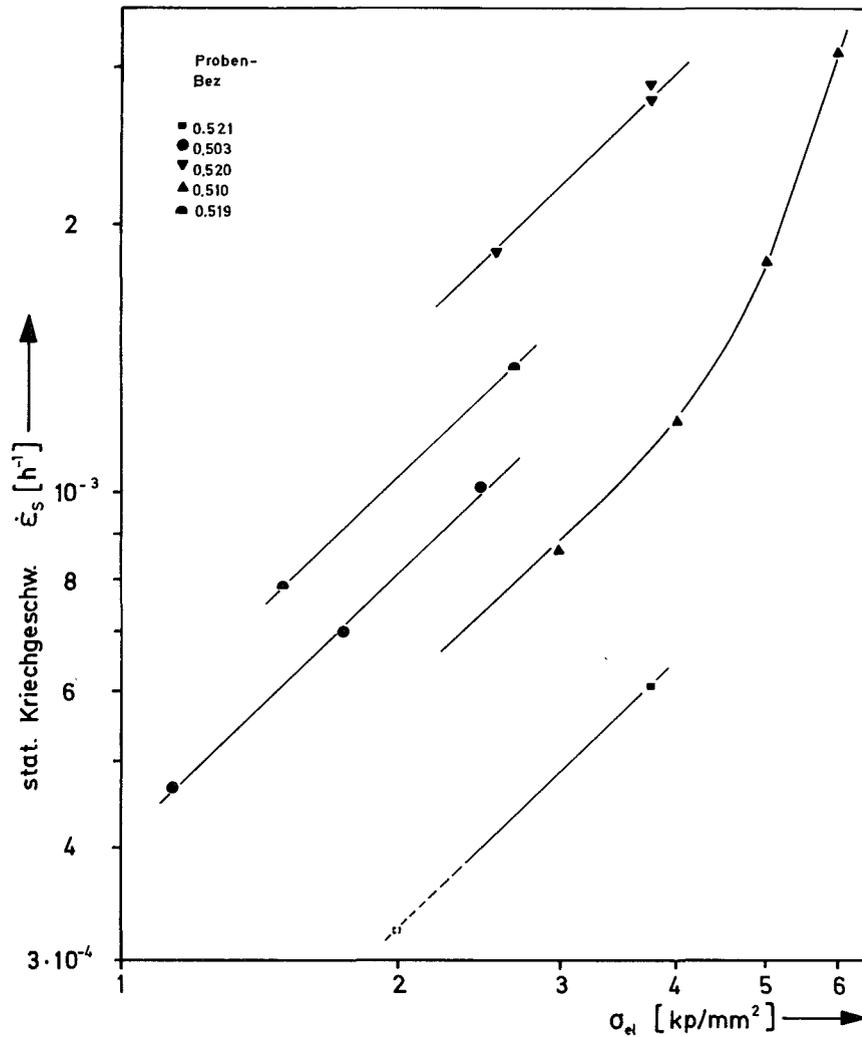


Abb. 44: Einfluß der Spannung auf $\dot{\epsilon}_s$ für Cermets der Konzentration 50/50 Vol.-% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$.

Zur Temperaturkompensation der Kriechgeschwindigkeiten wurde in beiden Verformungsbereichen eine mittlere Aktivierungsenergie von $Q_K = 115 \text{ Kcal/mol}$ verwendet (s. dazu nachfolgenden Abschnitt). Abb. 45 zeigt die umgerechneten Werte, die durch einige Temperaturwechselversuche ergänzt sind (Tab. 17).

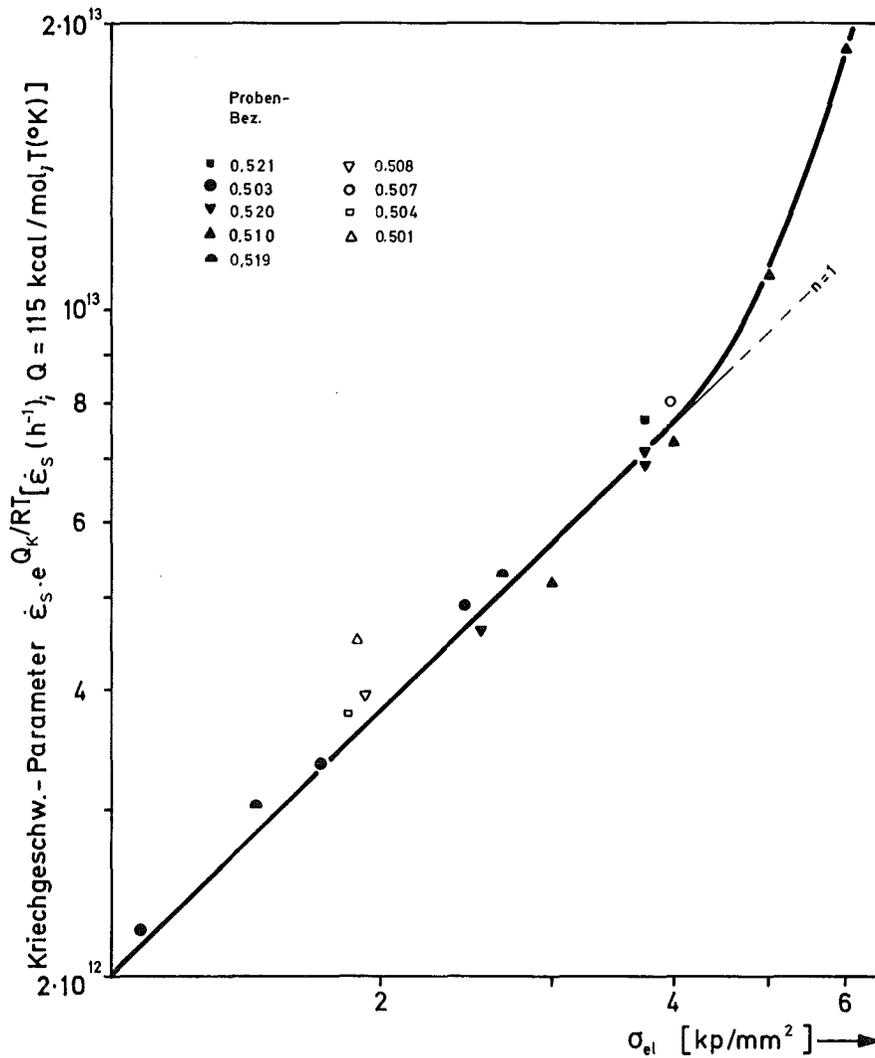


Abb. 45; Einfluß der Spannung auf die temperaturkompensierte, stationäre Kriechgeschwindigkeit von 50/50 Vol.-% Al_2O_3/Cr -Cermets

Erwartungsgemäß ist die Streuung der Meßpunkte gering, da weder die Probendichten noch die Korngrößen allzusehr voneinander abweichen (Tab. 17). Dies unterstreicht zudem erneut die Reproduzierbarkeit der Messungen, insbesondere hinsichtlich der $\dot{\epsilon}$ -Niveaulage. Die ausgezogene Kurve (gemittelte Ausgleichsline der $\dot{\epsilon}$ -Niveaulage) zeigt im unteren Spannungsbereich $\sigma_{el} \approx 3,5 \text{ kp/mm}^2$ einen eindeutig linearen Zu-

sammenhang zwischen $\dot{\epsilon}_s$ und σ . Der Übergang für Werte $n > 1$ entspricht etwa dem bisherigen Bereich mit $3,8 < \sigma_{el} < 4,2 \text{ kp/mm}^2$. Bei höheren Spannungen ist $n \approx 2$ und deutet damit einen anderen Verformungsvorgang an.

Zum Korngrößeneinfluß läßt sich keine eindeutige Aussage gewinnen, dafür ist das vorliegende (KG)-Spektrum zu schmal ($\Delta \text{KG/KG}$, s.S. 46). In Abb. 46 ist dennoch versuchsweise die σ -T-normierte Kriechgeschwindigkeit einiger Versuche gegen die Korngröße (doppellogarithmisch, entsprechend $\dot{\epsilon} \sim 1/\text{KG}^m$ mit $P = \text{Porosität} \approx \text{const.}$ für $\sigma_{el} < 3,5 \text{ kp/mm}^2$) aufgetragen.

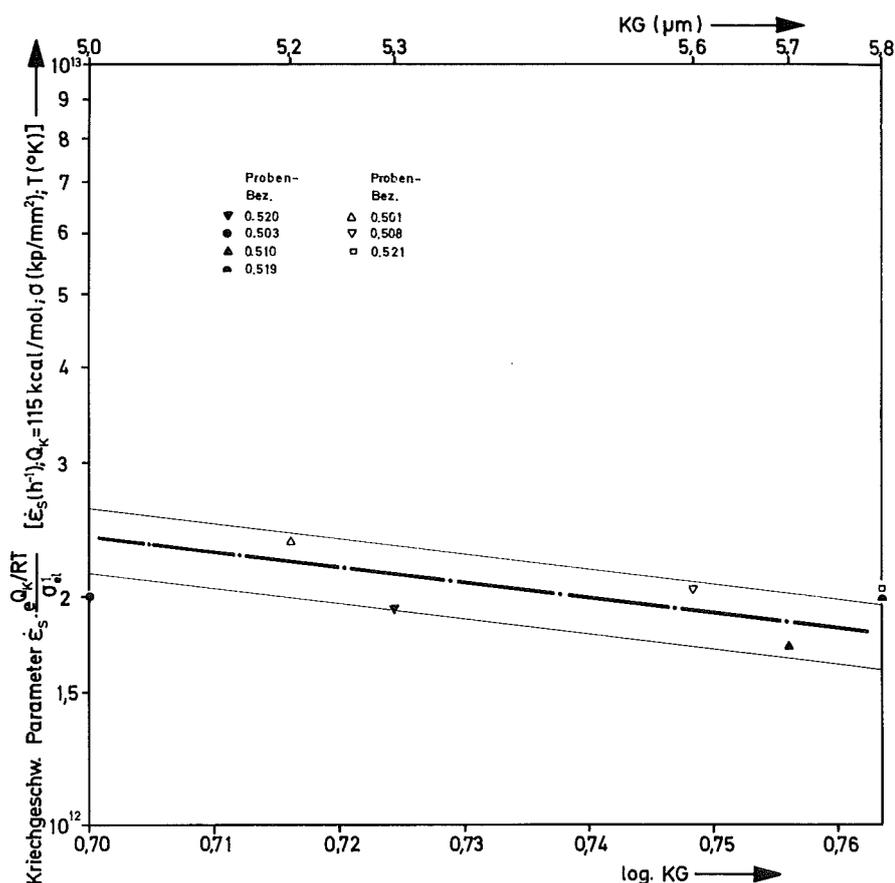


Abb. 46: Einfluß der Korngröße auf die σ -T-normierte, stationäre Kriechgeschwindigkeit

Die strichpunktiert eingezeichnete Gerade hat die bisher unterlegte Steigung (- 2) gemäß der oben angenommenen Beziehung und die Rand-

Linien begrenzen den Fehlerbereich $\pm 10\%$. Wenngleich die Meßpunkte keineswegs den Exponenten $m = 2$ sicher belegen, so schließen sie zumindest ^{solche} $m > 2$ aus und zeigen, daß der angenommene Einfluß nicht ganz unwahrscheinlich ist.

Einfluß der Temperatur auf $\dot{\epsilon}_s$

Die Temperaturwechselversuche wurden im Bereich $1280 < T < 1420^\circ\text{C}$ durchgeführt. Abb. 47 faßt die Ergebnisse zusammen und Tabelle 18

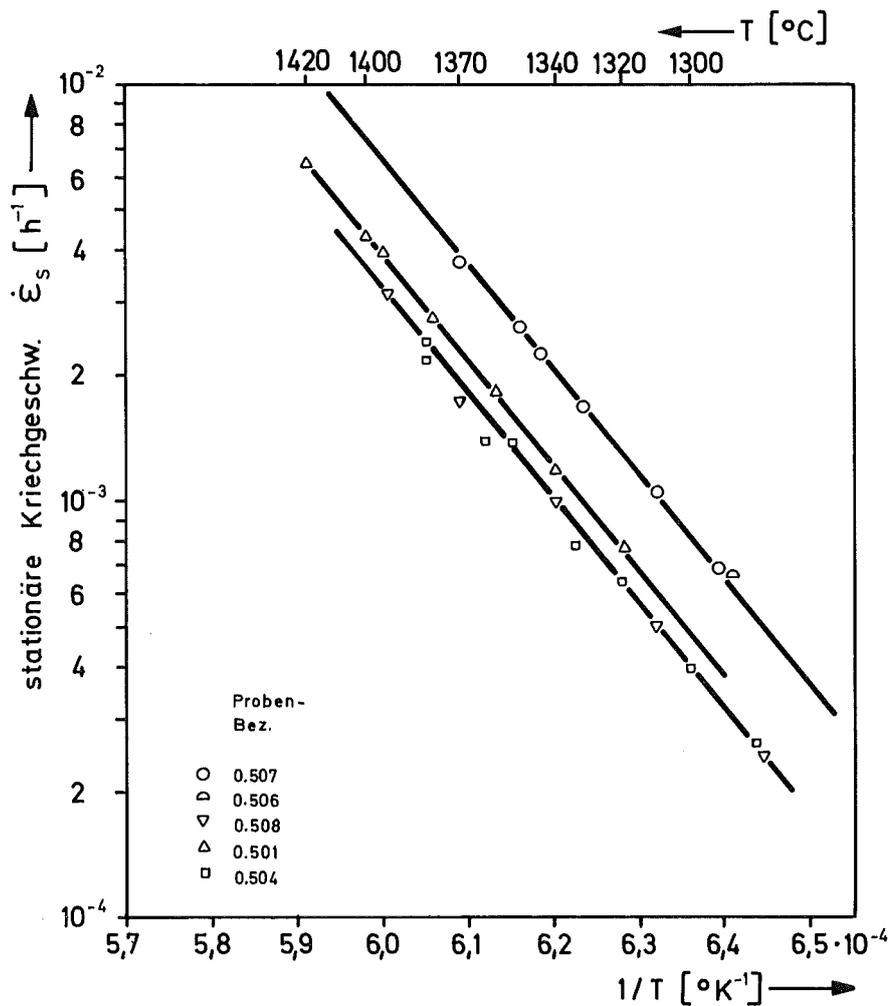


Abb. 47: Einfluß der Temperatur auf die stationäre Kriechgeschwindigkeit von 50/50 Vol.-% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ -Cermets

enthält die gemessenen Aktivierungsenergien sowie weitere Versuchsaangaben.

Tabelle 18: Versuchsaangaben und Q_K -Werte zu Abb. 47

Probe Bez.	σ_{el} ² kp/mm ²	ρ % TD	KG μm	Q_K ¹⁾ Kcal/mol
o.5o7	3,9 ₆	97,4	5,7	111 \pm 2,5
o.5o6	4,0	97,4	5,7	-
o.5o8	1,9 ₃	97,9	5,6	114 \pm 3,4
o.5o1	1,9	97,8	5,2	114 \pm 1,5
o.5o4	1,8 ₇	97,6	5,0	112 \pm 4,0

1) "kleinste Fehlerquadrat"-Berechnung

Für den Mittelwert der Aktivierungsenergie ergab sich aus 2o Einzelwechselln $Q_K = 115 \pm 12$ Kcal/mol; die Abweichung gegenüber dem gemittelten Q_K nach Tab. 18 ist gering. - Die höchste Belastung war $\sigma_{el} = 4,0$ kp/mm²; sie liegt am Beginn des n-Übergangs. Es muß daher für die Temperaturkompensation über den gesamten Spannungsbereich analog zur vorherigen Konzentration unterstellt werden, daß Q_K auch bei höheren Spannungen unverändert bleibt. Ein Einfluß der Dehnung oder der Richtung des Wechsels war nicht erkennbar.

In Abb.48 sind die $\dot{\epsilon}_s$ -normierte Werte (KG^2 und σ^1) eingetragen und durch vergleichbare ($\sigma_{el} < 4$ kp/mm²) Daten aus σ -Wechselversuchen ergänzt (volle Symbole). Die Steigung der betont eingezeichneten Ausgleichsgeraden entspricht dem Mittelwert der Aktivierungsenergie und ihr $\dot{\epsilon}$ -Niveau stimmt mit dem in Abb. 45 gut überein, wie die übertragenen Resultate zeigen. Da die Meßpunkte nur wenig streuen, scheinen sie den angenommenen Korngrößeneinfluß zu bestätigen, wobei jedoch die bereits erwähnten prinzipiellen Vorbehalte zu berücksichtigen sind. -

Nach dieser abschließenden Cermet - Konzentration sollen im nachfolgenden Abschnitt die bisherigen Ergebnisse im Hinblick auf den Cr-Einfluß ausgewertet werden.

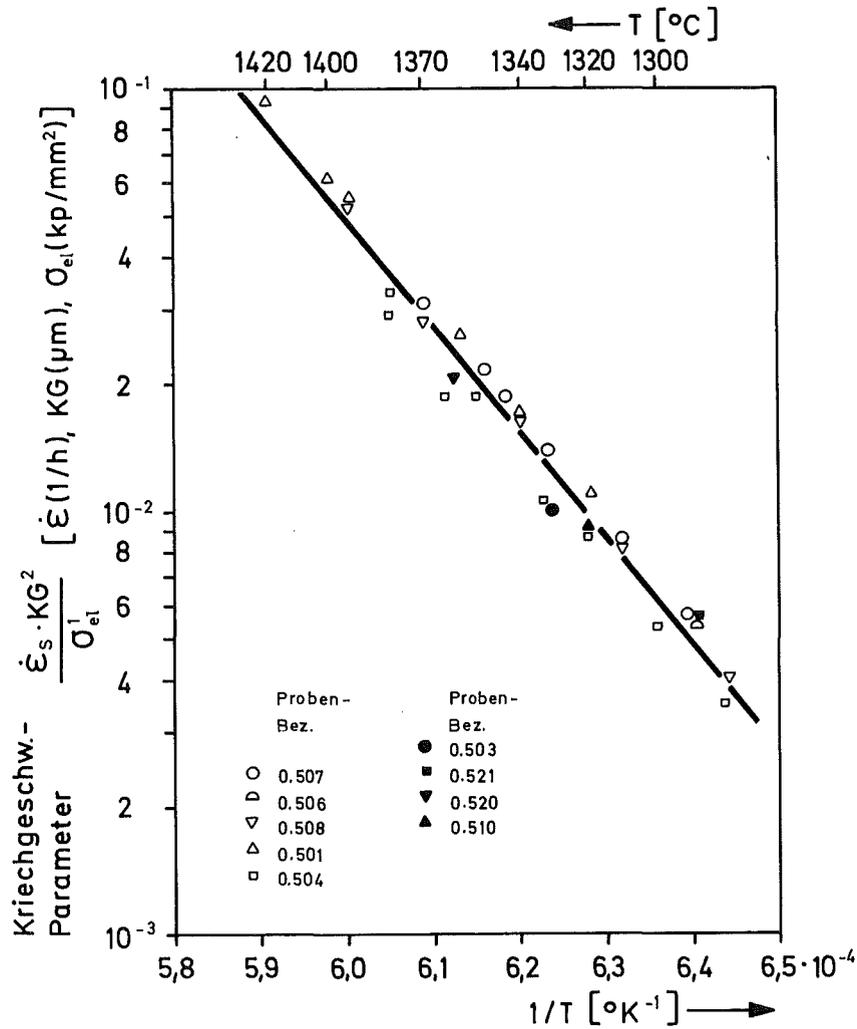


Abb. 48: Einfluß der Temperatur auf die σ - und (KG)-normierte, stationäre Kriechgeschwindigkeit von 50/50 Vol.-% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ -Cermets

5.2 Zusammenfassende Darstellung des Kriechverhaltens der Cermets bei steigendem Chromanteil

Für eine vergleichende Betrachtung der Resultate ist es zweckmäßig, zunächst die verschiedenen Parameterbereiche, wie sie in den einzelnen Cermetgruppen angegeben sind, zusammengefaßt darzustellen, was zugleich übersichtlich den Gesamtbereich aufzeigt, den die Versuche erfaßt haben. In Abb. 49 ist dies für die Versuchsgrößen T , σ , (KG) sowie ρ_p ausgeführt.

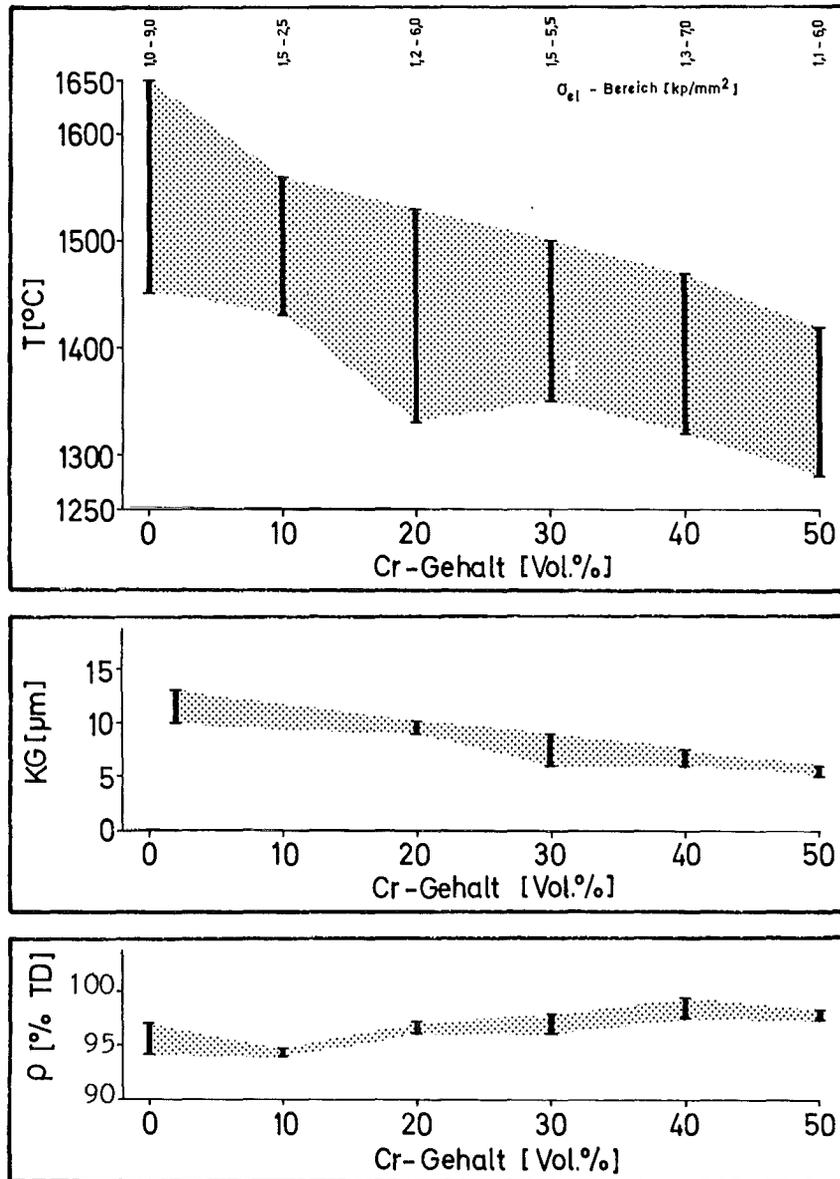


Abb. 49: Zusammengefaßte Darstellung der Parameterbereiche (T , σ , (KG) und ρ) in den einzelnen Cermetgruppen

Es wird dabei deutlich, daß mit steigendem Cr-Gehalt die T - und (KG)-Bereiche sich zu niederen Werten verschieben, während die Proben-dichte ungefähr konstant bleibt. Für Cr-reichere Konzentrationen (ab 30 Vol.-% Cr) konnten hingegen angenähert gleiche Versuchswerte erreicht werden. Auf die Gründe der Parameteränderungen ist bereits hingewiesen worden.

Einfluß des Cr-Gehaltes auf $\dot{\epsilon}_s$

Es erscheint naheliegend, die Auswertung nach dem allgemeinen Kriechansatz vorzunehmen (Abschnitt 4.3). Dies ist jedoch nur eingeschränkt möglich, da Gl. (24) auf der Annahme basiert, daß die Verformung nur durch einen Mechanismus kontrolliert wird, was nach den bisherigen Ergebnissen zumindest noch offen bleiben muß. Es ist aber dennoch zweckmäßig, den Produktansatz formal für eine phänomenologische Beschreibung, d.h., zur Darstellung eines "Cr-Einflußfaktors ($\dot{\epsilon}_{s/Cr} / \dot{\epsilon}_{s/Al_2O_3}$)" zu benutzen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß in den verschiedenen Konzentrationen unterschiedliche Aktivierungsenergien gefunden wurden, mithin $Q_K = Q(Cr)$ oder $Q_K = Q(S)$ ist (Abb. 55). Mit dieser Abwandlung läßt sich in Anlehnung an Gl. (24) schreiben,

$$\dot{\epsilon}_s = f(S) \cdot e^{-Q_K(S)/RT} \cdot f(\sigma), \quad (30)$$

wobei $f(S)$ den Cr-Einfluß und weitere Gefügefunktionen enthält:

$$f(S) = f(KG) \cdot f(P) \cdot f(Cr), \quad (31)$$

mit $f(KG)$ = Korngrößen-, $f(P)$ = Porositäts- und $f(Cr)$ = Cr-Einflußfunktion. Nach Gl. (30) und (31) ergibt sich somit für den Cr-Einfluß:

$$\frac{\dot{\epsilon}_s \cdot e^{Q_K(Cr)/RT}}{f(\sigma) \cdot f(P) \cdot f(KG)} = f(Cr). \quad (32)$$

Bezieht man Gl. (32) zweckmäßigerweise auf Verformungsbereiche mit $n = 1$, so können die Ergebnisse aller Konzentrationen zunächst nach Gl. (33) zusammengefaßt werden (Abb. 50):

$$\frac{\dot{\epsilon}_s}{\sigma^n} = A(Cr) \cdot e^{-Q_K(Cr)/RT} \cdot f(P) \cdot f(KG), \quad (33)$$

für Cr = 0, 20, 30, 40 und 50 Vol.-% Cr. Gemäß Gl. (33) geben die stark

ausgezogenen Arrheniusgeraden in Abb. 50 das auf $\sigma = 1 \text{ kp/mm}^2$ bezogene, gemittelte $\dot{\epsilon}_s$ -Niveau der jeweiligen Cermetgruppe in Abhängigkeit von der Temperatur wieder. Der Mittelwert ist den zugehörigen temperaturkompensierten $\dot{\epsilon}_s$ -Darstellungen entnommen (s. Tab. 19), wobei vergleichsweise auch Resultate aus TW-Versuchen herangezogen wurden. Er enthält jedoch noch Einflüsse unterschiedlicher Porositäten und Korngrößen (s. Gl. (33)), die zusammen mit weiteren Daten zur Umrechnung in Tab. 19 angegeben sind.

Tabelle 19: Umrechnungsdaten zu Abb. 50

Tabelle 19 a

Kurven Bez.	Cermet Konz. Vol.-% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$	mittl. Korngr. μm	mittl. Dichte % TD	mittl. $\bar{\sigma}_K$ Kcal/mol	Bezug-Versuche	Ref. Abb.	$\dot{\epsilon}_s \cdot e^{\bar{\sigma}_K/RT}$ für $\sigma = 1 \text{ kp/mm}^2$ $T^\circ\text{K}$	T $^\circ\text{C}$	$\bar{\sigma}/RT$ e $T^\circ\text{K}$	$\dot{\epsilon}_s$ [1/h] für $\sigma_{e1} = 1 \text{ kp/mm}^2$	$1/T^\circ\text{K} \cdot 10^{-4}$
A	Al_2O_3	11,5	96,0	140	A117σW	Abb. 22 23	$2,93 \cdot 10^{13}$	1480 1600	$2,86 \cdot 10^{17}$ $2,18 \cdot 10^{16}$	$1,03 \cdot 10^{-4}$ $1,35 \cdot 10^{-3}$	5,7050 5,3390
C	80/20	9,5	96,5	120	0,091 σW 0,084 TW	Abb. 30 31, 34	$6,5 \cdot 10^{11}$	1350 1530	$1,45 \cdot 10^{16}$ $3,53 \cdot 10^{14}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$ $1,85 \cdot 10^{-3}$	6,1614 5,5463
D	70/30	5,5	97,5	115	0,462 σW 0,341 TW	Abb. 36 37	$5,3 \cdot 10^{11}$	1350 1500	$3,07 \cdot 10^{15}$ $1,50 \cdot 10^{14}$	$1,73 \cdot 10^{-4}$ $3,53 \cdot 10^{-3}$	6,1614 5,6402
E	60/40	6,5	98,5	115	0,403 σW 0,399 TW	Abb. 39 42	$1,16 \cdot 10^{12}$	1320 1469	$6,01 \cdot 10^{15}$ $2,69 \cdot 10^{14}$	$1,93 \cdot 10^{-4}$ $4,31 \cdot 10^{-3}$	6,2750 5,7450
F	50/50	5,5	97,8	115	0,503 σW 0,508 TW	Abb. 45 48	$2,0 \cdot 10^{12}$	1288 1400	$1,27 \cdot 10^{16}$ $1,06 \cdot 10^{15}$	$1,58 \cdot 10^{-4}$ $1,89 \cdot 10^{-3}$	6,4061 5,9773

Tabelle 19 b

s. ob.	s. ob.	s. ob.	s. ob.	s. ob.	s. ob.	s. ob.	$\frac{\dot{\epsilon}_s \cdot e^{\bar{\sigma}_K/RT} \cdot \text{KG}^2\text{m}}{\sigma}$	KG_V μm	T $^\circ\text{C}$	$1/T^\circ\text{K}$	$\dot{\epsilon}_s/\sigma$ für $\text{KG}_V = 5,5 \mu\text{m}$
G	Al_2O_3	11,5	96,0	140	A117 A136	Abb. 23	$4,5 \cdot 10^{15}$	5,5	1600 1470	5,3390 5,7045	$6,81 \cdot 10^{-3}$ $5,19 \cdot 10^{-4}$
H	80/20	9,5	96,5	120	0,091 0,092	Abb. 31	$5,25 \cdot 10^{13}$	5,5	1530 1490	5,5463 5,6721	$4,9 \cdot 10^{-3}$ $2,3 \cdot 10^{-3}$
J	Al_2O_3	5,5	100	115				5,5	1500 1600	5,6402 5,3390	$2,67 \cdot 10^{-4}$ $1,77 \cdot 10^{-3}$

Um die Gefügeeinflüsse weitgehend zu eliminieren, werden angenähert nur Ergebnisse gleicher Korngrößen und Porositäten verglichen. Dem kommt entgegen, daß die mittleren Korngrößen der Cermetgruppen 70/30-, 60/40- und 50/50- Vol.-% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ sowie die mittleren Dichten aller Konzentrationen recht gut übereinstimmen und daher lediglich eine Korngrößennormierung für die Al_2O_3 - bzw. 80/20 Vol.-% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ -Resultate erforderlich ist; als mittlere Korngröße werden 5,5 μm angenommen.

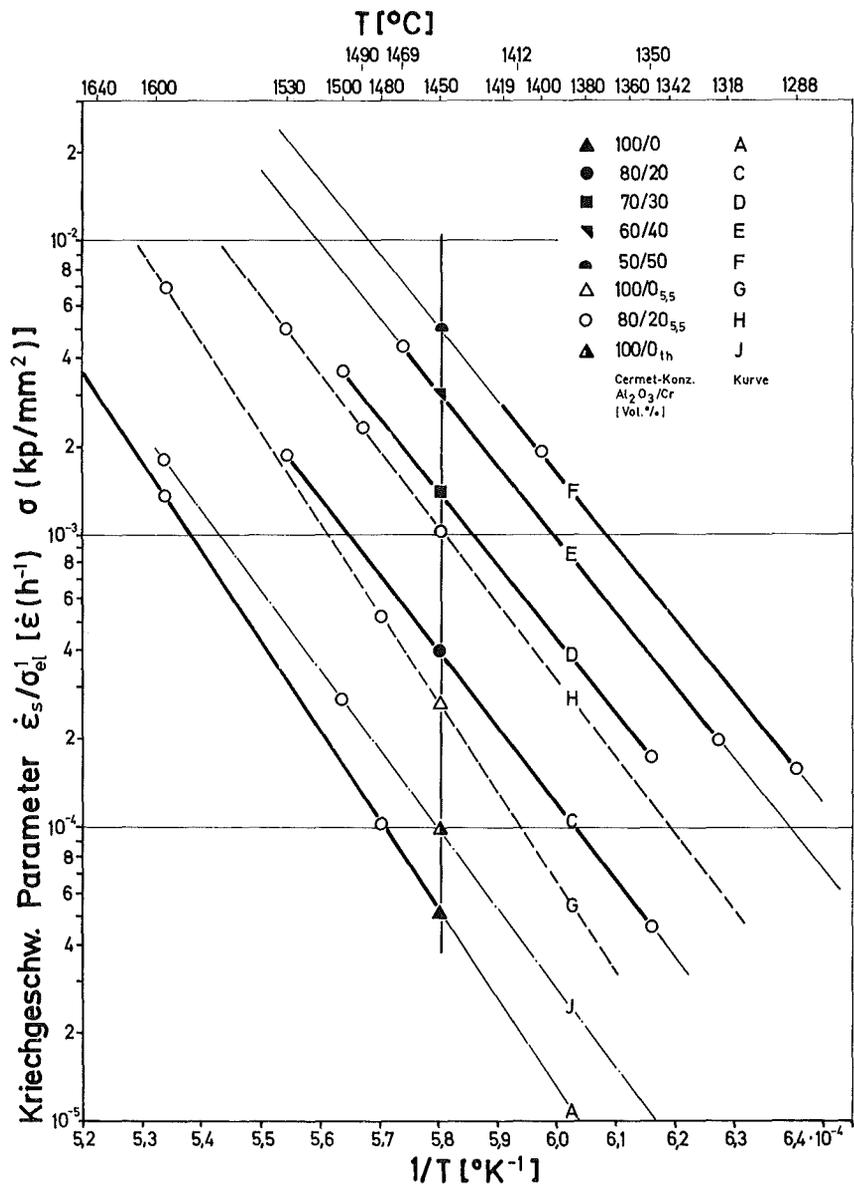


Abb. 50: Temperaturabhängigkeit der gemittelten, σ -normierten, stationären Kriechgeschwindigkeit der Cermet-Konzentrationen

Bei der Umrechnung der Al₂O₃-Daten kann der N-H-Korngrößeneinfluß vorausgesetzt werden, der auch für das Cermet gelten soll. Die normierten Werte sind in Tab. 19 b enthalten und als Geraden G bzw. H in Abb. 50 eingetragen

gen. Ferner ist der theoretische Verlauf (Gerade I) nach der N-H- Beziehung (Gl. (8)) für $(KG) = 5,5 \mu\text{m}$ vergleichsweise eingezeichnet, wobei zur Berechnung Gl. (28) und (29) benutzt werden können (Gl. (28) und (29) sind mit $1,44 \cdot 10^{-6}/3,04 \cdot 10^{-7}$ entsprechend $(KG)^2 \frac{12 \mu\text{m}}{(KG)^2 5,5 \mu\text{m}}$ zu multiplizieren; (KG) [cm], σ [kp/cm²] - siehe auch Tabelle 19 b).

Aus Abb. 50 kann jetzt der Cr-Einflußfaktor für verschiedene und annähernd gleich große Gefügedaten durch entsprechende isotherme Schnitte gefunden werden. Die Vergleichsbasen sind: Basis A (experimentell ermittelte Al₂O₃-Werte), Basis G (experimentelle Al₂O₃-Werte normiert auf $(KG) = 5,5 \mu\text{m}$) und Basis J (theoretische $\dot{\epsilon}_{S/NH}$ -Werte für $(KG) = 5,5 \mu\text{m}$). In Abb. 51 sind die Ergebnisse für den isothermen Schnitt $T = 1450^\circ\text{C}$ wiedergegeben (s. auch Tab. 19). Kurve I zeigt den Verlauf der unkorrigierten Resultate gemäß Gl. (33) für $1/T = \text{const.}$ und Kurve II die auf $5,5 \mu\text{m}$ normierten Werte entsprechend Gl. (33) für $1/T = \text{const.}$ sowie $\rho, (KG) \approx \text{const.}$ Es ist dabei anzumerken, daß die Meßpunkte für den Cr-Gehalt 30, 40 und 50 Vol.-% Cr zu beiden Kurven gehören. - Aus Abb. 51 geht weiter hervor, daß in der halblogarithmischen Auftragung die Meßpunkte der Kurve II angenähert durch eine Gerade beschrieben werden können, deren Steigung der Tendenz nach größer wird, wenn die Basis G und der Meßpunkt für 20 Vol.-% ($\rho_m \approx 96 \%$ TD) Cr auf die Vergleichsdichten von $\approx 98 \%$ TD bezogen werden (vgl. Basis J, $\rho = 100 \%$ TD). Zur Charakterisierung der "Geradennäherung" sind zwei weitere isotherme Schnitte, Kurve III und IV eingezeichnet. Die Steigung der Geraden, d.h. der relative Cr-Einfluß nimmt mit fallender Temperatur zu. - Die Funktionsgleichung der normierten Geraden (isotherme Schnitte II, III, IV) ist vom Typ:

$$\dot{\epsilon}_S/\dot{\epsilon}' = S(T) \cdot \exp \cdot b(T) \cdot C_{Cr} \quad (34)$$

gültig für $\approx 1530 < T < 1530^\circ\text{C}$, sowie $\rho, (KG) \approx \text{const.}$, wobei der Vorfaktor $S(T)$ die Temperaturabhängigkeit der Basis Al₂O₃ und $b(T)$ die der jeweiligen Cr-Konzentration enthält.

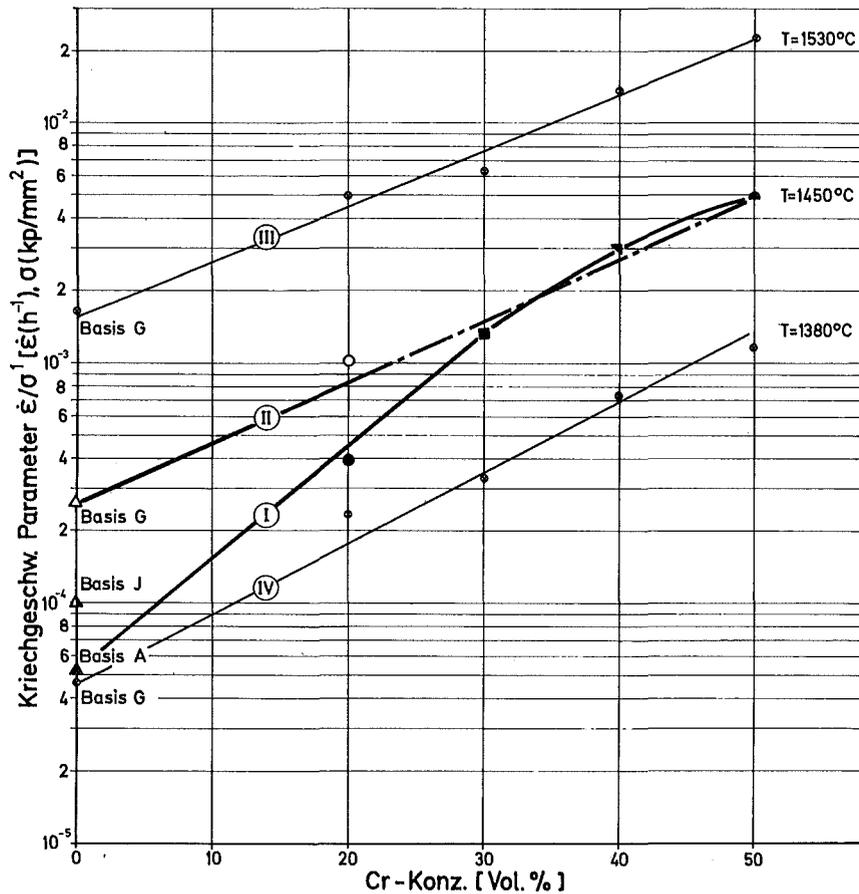


Abb. 51: Der Einfluß des Cr-Gehaltes auf die σ -normierte, stationäre Kriechgeschwindigkeit für verschiedene Temperaturen

In Abb. 52 ist ergänzend zu Abb. 51 der Cr-Einflußfaktor in Abhängigkeit vom Cr-Gehalt für $T = 1450^\circ\text{C}$ aufgetragen. - Kurve I gibt die nicht normierten Daten (Basis A) und Kurve II die auf $5,5 \mu\text{m}$ abgestimmten Werte wieder (Basis G). Ohne Berücksichtigung der Gefügeänderungen erhöht sich danach die Kriechgeschwindigkeit (für $T = 1450^\circ\text{C}$) bei 50 Vol.-% Cr-Zusatz um den Faktor ≈ 100 . Bei vergleichbaren Gefügen hingegen ergibt sich ein Anstieg um den Faktor ≈ 19 , der damit den unmittelbaren Einfluß des Chroms auf die Verformung darstellt; aus Abb. 51 ist analog für $T = 1380^\circ\text{C}$ der Faktor ≈ 26 und für $T = 1530^\circ\text{C}$ der Faktor ≈ 14 zu entnehmen.

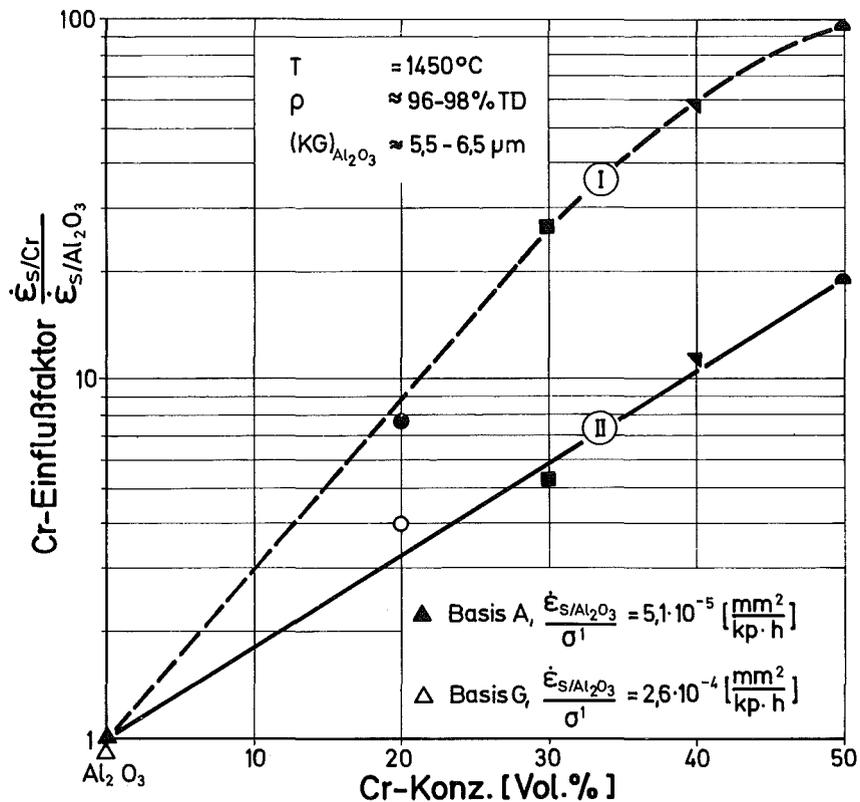


Abb. 52 : Änderung des Cr-Einflußfaktors, $\dot{\epsilon}_{s/Cr} / \dot{\epsilon}_{s/Al_2O_3}$ in Abhängigkeit vom Cr-Gehalt

Um die Charakteristik des Cr-Einflusses weiter zu verdeutlichen, ist in Abb. 53 für die 3 isothermen Schnitte $T = 1380, 1450$ und $1530^\circ C$ der Cr-Einfluß linear aufgetragen.- Es zeigt sich, daß der Kurvenverlauf bei ≈ 30 Vol.-% Cr deutlich abknickt und bei höheren Cr-Anteilen einen stärkeren Cr-Einfluß ausweist. Dies steht in Übereinstimmung mit der Abnahme der Aktivierungsenergien (Abb. 55) und deutet daraufhin, daß strukturbedingte Veränderungen des Kriechmechanismus eintreten. Aus Überlegungen zum Verhalten von Oxid-Metall-Pulvermischungen ist bekannt [96], daß um 25 - 30 Vol.-% Metallanteil "Durchdringungsstrukturen" auftreten, die sich beispielsweise in einer starken, plötzlichen Abnahme des spezifischen elektrischen Widerstandes auswirken. Messungen dieser Art sind bereits an Al_2O_3 -Cer-Cermets

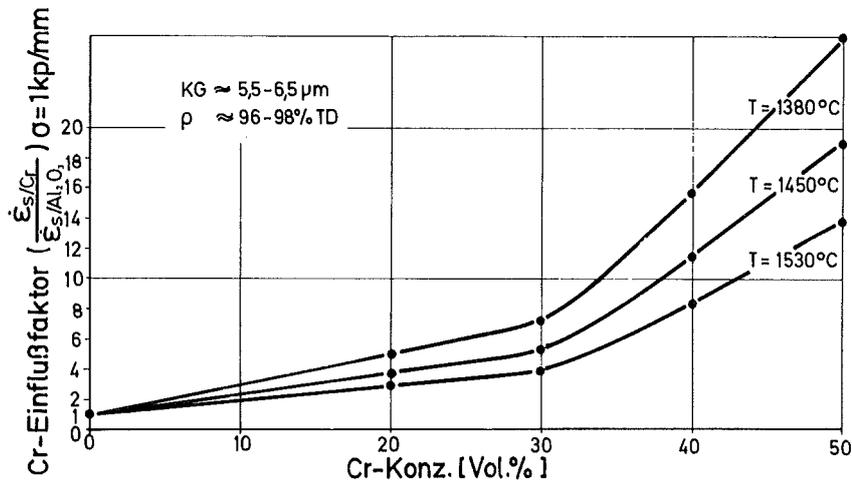


Abb. 53: Abhängigkeit des Cr-Einflußfaktors von der Cr-Konzentration

vorgenommen worden [11] und zeigten, daß der Übergang bei Cr-Gehalten von 28 - 36 Vol.-% zu suchen ist. Insofern kann der Beginn der Durchdringungsstruktur bei ≈ 30 Vol.-% Cr-Anteil als gesichert gelten.

Ein derartiges Gefüge ist jedoch keineswegs gleich bedeutend mit einem Matrixwechsel, was insbesondere hinsichtlich der Kriechverformung betont werden muß. Hingegen ist es durchaus möglich, daß der Beginn der metallischen "Durchdringung" den vorausgehenden Verformungsmechanismus beeinflußt und verändert. Für beide Aussagen liegen experimentelle Hinweise vor:

a. Vergleicht man die σ -Bereiche (σ_{el}/σ_B) der einzelnen Konzentrationen, in denen der Übergang vom Verformungsverhalten $n = 1$ zu $n > 1$ erfolgt (Abb. 54), so ist festzustellen, daß sie keinerlei Tendenz in Abhängigkeit vom Cr-Zusatz aufweisen. Der Übergangsbereich für die Cermetgruppe 50/50 Vol.-% Al_2O_3/Cr unterscheidet sich praktisch nicht von dem für polykristallines Al_2O_3 . Daraus ist abzuleiten, daß der Wechsel im Verformungsverhalten auf die gleiche Kriechmatrix bezogen sein muß. Diese Folgerung kann durch die parallel laufende Abnahme der Al_2O_3 -Korngröße

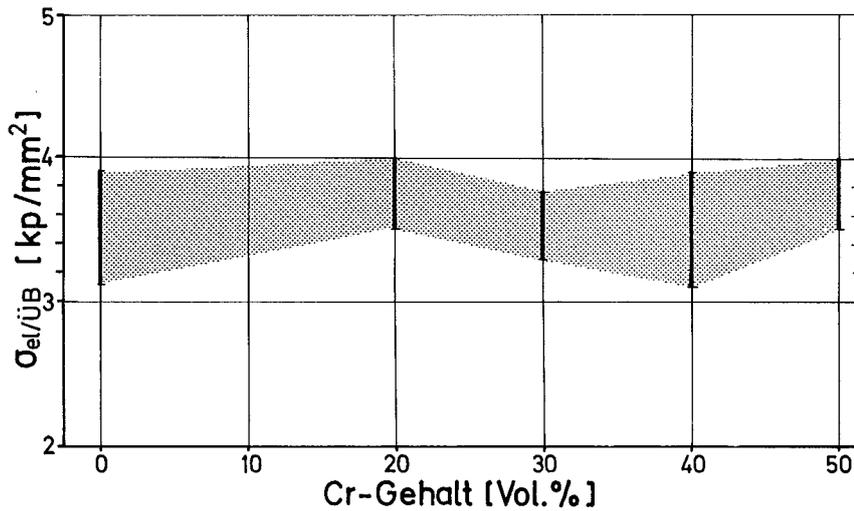


Abb. 54: $\sigma_{\ddot{u}B}$ in Abhängigkeit vom Cr-Gehalt (vgl. auch Abb. 49)

und der Prüftemperatur (Abb. 49) nicht beeinflußt werden.

b. Der gleiche Hinweis wäre dagegen beim Cr-Einfluß auf die mittlere Aktivierungsenergie, \overline{Q}_K , (Abb. 55) insbesondere hinsichtlich der Korngröße näher zu überprüfen. - Zunächst zeigt der Verlauf der Kurve $\overline{Q}_K = \overline{Q}_K(\text{Cr})$ übereinstimmend mit Abb. 53 bei 30 Vol.-% eine deutliche Änderung, wobei die Konstanz der Aktivierungsenergie für die drei letzten Konzentrationen durchaus als Indiz dafür angesehen werden kann, daß nur ein Mechanismus die Verformung kontrolliert; dieser ist sicherlich verschieden von dem, der das Kriechen der Al_2O_3 -Proben bestimmte.

Als vorläufiges Zwischenergebnis der bisherigen Untersuchungen kann man daher zusammengefaßt folgende Resultate entnehmen:

Struktureigenschaften

- Mit ansteigendem Cr-Gehalt nimmt die Al_2O_3 -Korngröße bei etwa gleich bleibenden Sinterbedingungen ab.
- Ab 30 Vol.-% Cr tritt eine Durchdringungsstruktur auf.

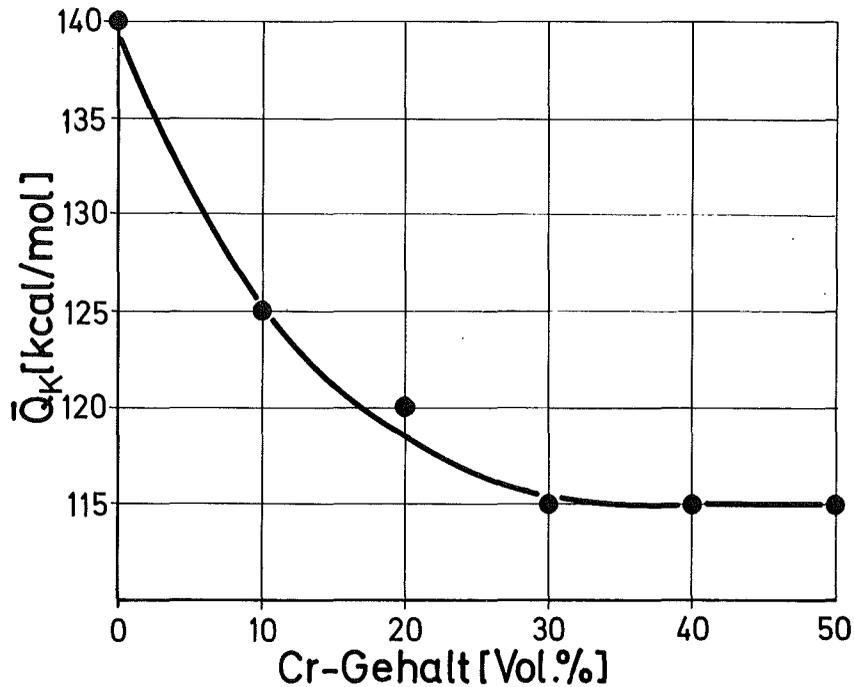


Abb. 55: Einfluß des Cr-Gehaltes auf die mittlere Aktivierungsenergie \bar{Q}_K

Kriech Eigenschaften

c. Mit steigendem Cr-Zusatz wird $\dot{\epsilon}_s$ erhöht; der Cr-Einflußfaktor wächst mit fallender Temperatur.

d. Die Kriechverformung ist bis 50 Vol.-%-Cr für $\sigma_{e1} \approx 3,5 - 4 \text{ kp/mm}^2$ viskos; bei höheren Spannungen erfolgt sie mit $n > 1$.

e. σ_{e1}/η_B ist weitgehend unabhängig vom Cr-Gehalt.

f. Der Einfluß der Korngröße auf $\dot{\epsilon}_s$ entspricht in einigen Konzentrationen der Beziehung $\dot{\epsilon}_s \sim 1/KG^2$.

g. Mit ansteigendem Cr-Zusatz nimmt \bar{Q}_K zunächst ab bis 30 Vol.-% und bleibt konstant bis 50 Vol.-% Cr.

Es sei angemerkt, daß die Aussagen selbstverständlich auf die erwähnten Parameterbereiche begrenzt sind, wobei bisher der Einfluß der Porosität nicht berücksichtigt werden konnte. Es wird daher im nachfolgenden Abschnitt über eigene Versuche dazu und die vorliegenden Ergebnisse aus der Literatur berichtet.

5.3 Einfluß der Porosität auf die stationäre Kriechgeschwindigkeit von polykristallinem Al_2O_3 und Al_2O_3 -Cr-Cermets

Man könnte zunächst vermuten, daß der Porositätseinfluß mit dem des Chroms qualitativ vergleichbar sein sollte. Dies würde voraussetzen, daß die Verteilung beider Komponenten im Festkörper einander entsprechen müßte. Wenngleich dazu für die Porosität keine systematischen Untersuchungen vorliegen, so ist doch hinreichend bekannt, daß unterhalb etwa 96 % TD die Poren vorwiegend in den Korngrenzen und an den Tripelpunkten angeordnet sind, während die Cr-Partikel isolierte Bereiche bilden und daher nicht auf diesem direkten Wege in die oxidische Kriechmatrix eindringen. Daraus könnte man ableiten, daß die Einwirkung beider "Phasen" auf den Verformungsvorgang auch qualitativ verschieden ist, was zu überprüfen wäre. Die bisherigen Untersuchungen zum Poreneinfluß bei Oxiden geben wenig Hinweise für einen Vergleich, da sie meist lediglich den Anstieg der Kriechgeschwindigkeit mit steigender Porosität erfassen.

Literaturergebnisse

In der Literatur wurde lange Zeit der Einfluß der Porosität auf das N-H-Kriechen durch den empirisch gefundenen Ausdruck $(1/1 - P^{2/3})$ berücksichtigt [97] (mit P = Porenvolumen/Gesamtvolumen), der der angelegten Spannung (σ_{An}) zugeordnet ist:

$$\sigma_{\text{effektiv}} = \sigma_{\text{An}} / (1 - P^{2/3}). \quad (35)$$

Der Vorschlag geht zurück auf Heißpreßuntersuchungen [98] und wurde zur Beschreibung von Kriechergebnissen an porösem, polykristallinem Al_2O_3 [99] einer älteren Beziehung [100], $\sigma_{\text{eff}} = \sigma_{\text{An}} (1 + 2 P)$, vorgezogen.

Nach [101] ergibt jedoch die korrekte Auswertung der Resultate in [99] einen wesentlich stärkeren Einfluß als er durch Gl. (35) wiedergegeben wird. Um dies zu veranschaulichen, sind in Abb. 56 die Zusammenhänge in halblogarithmischer Auftragung dargestellt.

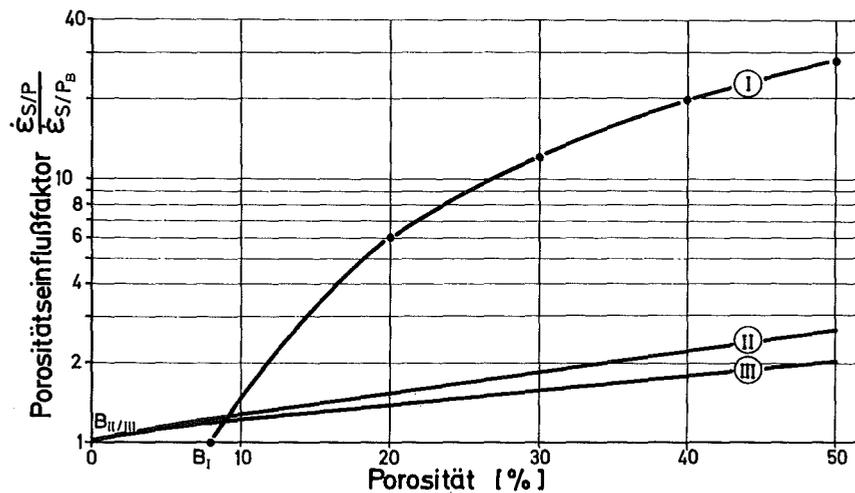


Abb. 56: Zum Einfluß der Porosität auf die stationäre Kriechgeschwindigkeit

Kurve I zeigt den tatsächlichen Verlauf, wie er durch die Ergebnisse aus Torsionskriechversuchen ($T = 1275^{\circ}\text{C}$) [99] belegt ist, wobei die höchste Ausgangsdichte (B_I) $\rho = 92\%$ TD war ($\text{KG} \approx 23\ \mu\text{m}$). Es wird angegeben, daß für alle Porositäten die Verformung viskos ($n = 1$) und stationär erfolgte; als Verformungsmechanismus wurde Korngrenzen-gleitung vorgeschlagen. Kurve II und III geben die Porositätsbeziehungen wieder, die gemäß ihrem Anspruch auf die theoretische Dichte ($B_{II/III}$) bezogen sind. Der Poreneinfluß wurde analog zum Chrom als "Porositätseinflußfaktor $\dot{\epsilon}_{s/P} / \dot{\epsilon}_{s/PB}$ " formuliert, wobei der Index (s/P) die poröse Probe und (s/P_B), die mit der höchsten Dichte (Basisdichte) kennzeichnet.

Abb. 56 (Kurve I) macht deutlich, daß im Dichtebereich $92 < \rho < 50\%$ TD der Einfluß beträchtlich ist (Faktor 28) und sich insgesamt weiter erhöht, wenn man ihn auf die theoretische Dichte bezieht. Es ist jedoch

schwierig und unsicher, gerade über den besonders interessierenden Bereich 0 - 8 % Porosität zu extrapolieren. In Abb. 57 wird ein Verlauf vorgeschlagen, der sich auf Kriechergebnissen (Druck) an BeO (einem vergleichbaren Oxid) abstützt [101]; es wird angegeben, daß bis $\sigma = 4,2 \text{ kp/mm}^2$ ($T = 1200^\circ\text{C}$) $n = 1$ war. Die nach Gl. (8) zuvor normierten ($\sigma^1, 1/\text{KG}^2$) $\dot{\epsilon}$ -Angaben ([101], Tab. VII, $\sigma < 4,2 \text{ kp/mm}^2$) sind in Abb. 57 eingetragen (schwarze Punkte);

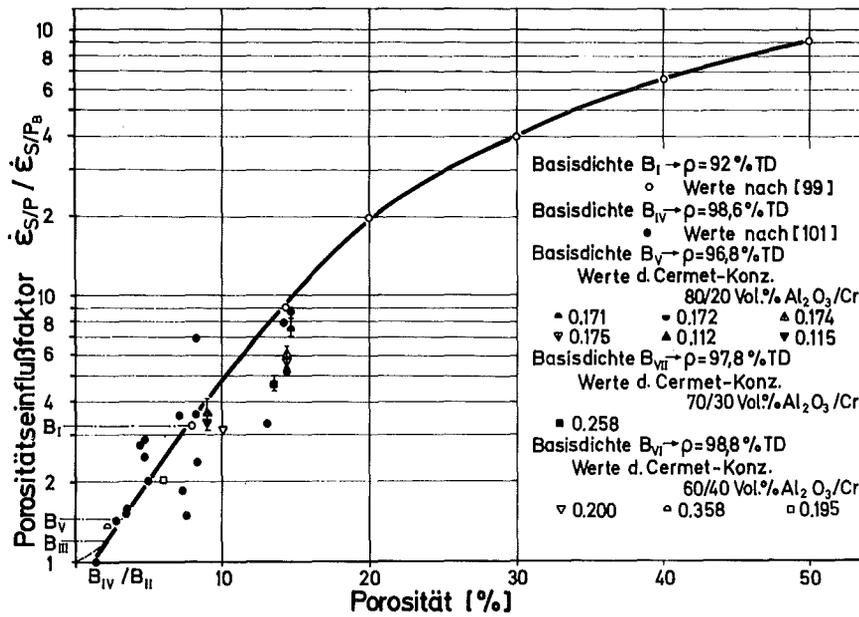


Abb. 57: Zum Einfluß der Porosität auf die stationäre Kriechgeschwindigkeit verschiedener keramischer u. Cermet-Werkstoffe (vgl. Text).

Die Basisdichte ist $\rho_{s/P} = 98,6\% \text{ TD}$.- Im Anschluß an den extrapolierten Verlauf (1,4 - 14,3 % Porosität) sind ab 8 % Porosität die Resultate nach [99] eingesetzt. Damit steigt der Porositätseinflußfaktor im Bereich $1,4 < p < 50\% \text{ Porosität}$ von 1 auf ≈ 90 an. Der Gesamtverlauf in Abb. 57 läßt sich durch Gl. (36) beschreiben:

$$\frac{\dot{\epsilon}_{s/P}}{\dot{\epsilon}_{s/P_B}} = 1 + 0,044 \cdot p^2, \quad (36)$$

mit P = Porosität [in %]. Zu einem ähnlichen Ergebnis mit höherem Vorfaktor bei P (0,125) kommt eine Extrapolation, die sich im Bereich $0 - 8\%$ P hauptsächlich auf UO_2 und $(U,Pu)O_2$ -Daten bezieht [102] und $> 8\%$ P ebenfalls die Werte nach [99] benutzt.

Zur Beurteilung der Extrapolation ist anzumerken, daß die Resultate nach [99] und [101] an Proben unterschiedlicher Korngröße ermittelt wurden ($23\ \mu\text{m}$ bei [99] und $3 - 46\ \mu\text{m}$ bei [101]). Damit ist implizit unterstellt, daß der Porositätseinfluß keine Funktion der Korngröße ist, was nicht zutreffen muß. Eine weitere Unsicherheit enthalten die $1/\text{KG}^2$ -normierten Werte von [101], da über die Korngrößenabhängigkeit von $\dot{\epsilon}_s$ mit steigender Porosität nichts bekannt ist. Schließlich wäre auf den Temperatureinfluß hinzuweisen, der aber durch vergleichbare Temperaturen angenähert eliminiert ist.

Porositätseinfluß auf $\dot{\epsilon}_s$ bei Cermets

Zur Charakterisierung des P -Einflusses sind die Ergebnisse aus drei Konzentrationen 80/20-, 70/30- und 60/40-Vol.-% Al_2O_3/Cr in Abb. 57 eingetragen. Die jeweilige Basisdichte ist gegeben durch die Dichte der Versuche, die in den verschiedenen Cermetgruppen das gemittelte $\dot{\epsilon}$ -Niveau bestimmen. Es wurden normierte (T, σ, KG) -Werte verglichen (s. Tab. 20). Dabei ist unterstellt, daß innerhalb einer Konzentration $Q_K \neq f(P)$ (s. z.B. Abb. 32) ist, der N-H-Korngrößeneinfluß gilt und die Verformung viskos erfolgt (s. z.B. Seite 68).

Aus Abb. 57 geht hervor, daß unter diesen Annahmen die Cermet-Meßpunkte angenähert dem $\dot{\epsilon}_{s/P}/\dot{\epsilon}_{s/P_B}$ -Verlauf der Oxide entsprechen; dies bedeutet:

- a. Die Porosität sitzt in dem oxidischen Anteil, worauf bereits die unterschiedlichen Sintertemperaturen beider Komponenten hinweisen.
- b. Die Poren wirken anders als ein erhöhter Cr-Zusatz auf den Verformungsvorgang, da vermutlich Q_K nicht beeinflußt wird (Abb. 32).
- c. Die Kriechmatrix ist auch bei hohen (40 Vol.-%) Cr-Gehalten Al_2O_3 .

Eine quantitative Berücksichtigung des Porositätseinflusses bei den vorausgehenden Meßergebnissen erscheint jedoch aufgrund der verschiedenen Annahmen nicht sinnvoll.

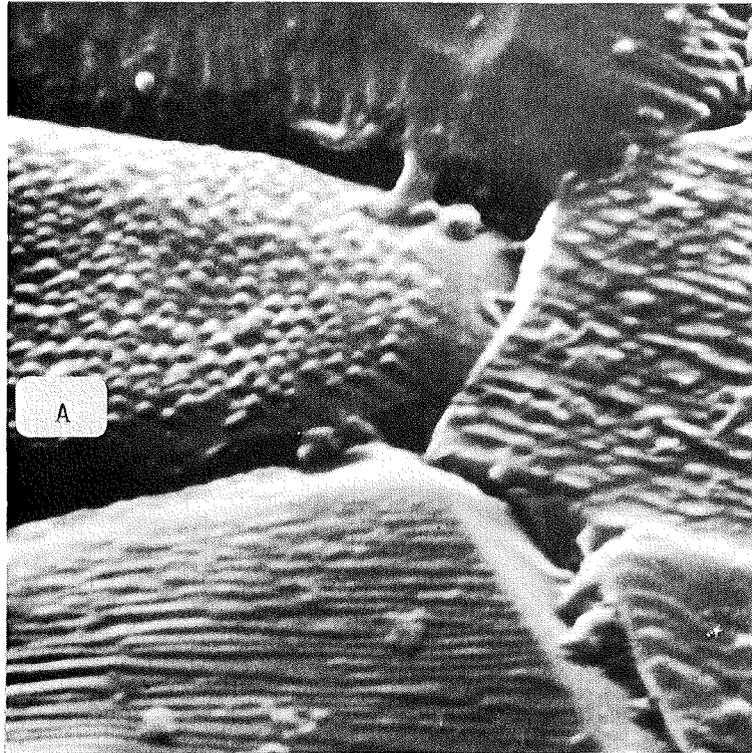
Tabelle 2o: Umrechnungsdaten zu den Cermet-Meßpunkten in Abb. 57

Probe Nr.	Vers. Art	Dichte ρ % TD	KG μm	$\sigma_{\text{el}2}$ kp/mm	T °C	$\frac{\dot{\epsilon}_s \cdot e^{\frac{\bar{Q}_K}{RT}} \cdot (\text{KG})^2}{\sigma_{\text{el}}^1}$	$\frac{\dot{\epsilon}_s/P}{\dot{\epsilon}_s/P_B}$	Anmerkung
Konz. 8o/2o Vol.-% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$, $\bar{Q}_K = 120$ Kcal/mol						T °K, $\dot{\epsilon}_s$ [1/h]		
o.o91	σW	96,8	9,0	2,0	1500	$\approx 5,1 \cdot 10^{13}$	Basis	s. Abb. 31
o.171	S	85,3	5,5	2,0	1500	$2,46 \cdot 10^{14}$	$\approx 5,2$	s. Abb. 34
o.172	S	85,3	5,5	2,0	1500	$2,69 \cdot 10^{14}$	$\approx 5,8$	
o.174	σW	85,6	5,0	2,0	1410	$1,93 \cdot 10^{14}$	$\approx 4,0$	s. Abb. 32
o.175	S	85,1	5,0	1,5	1450	$1,89 \cdot 10^{14}$	$\approx 4,0$	
o.112	TW	90,9	7,8	3,3	1450	$1,10 \cdot 10^{14}$	$\approx 2,3$	" " "
o.115	TW	91,0	7,5	3,4	1350	$1,21 \cdot 10^{14}$	$\approx 2,6$	" " "
Konz. 7o/3o Vol.-% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$, $\bar{Q}_K = 115$ Kcal/mol								
o.462	σW	97,8	5,9	1	-	$1,88 \cdot 10^{13}$	Basis	s. Abb. 36
o.258	TW	86,3	4,7	2	1378	$7,48 \cdot 10^{13}$	$\approx 4,0$	
Konz. 6o/4o Vol.-% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$, $\bar{Q}_K = 115$ Kcal/mol								
o.4o3	σW	98,8	6,0	2,45	1432	$4,0 \cdot 10^{13}$	Basis	s. Abb. 4o
o.2oo	S	89,5	3,9	2,0	1347	$1,33 \cdot 10^{14}$	$\approx 3,3$	
o.358	σW	97,9	6,8	2,56	1419	$5,54 \cdot 10^{13}$	$\approx 1,37$	
o.195	S	94,0	6	2,5	1332	$8,2 \cdot 10^{13}$	$\approx 2,0$	

Die $\dot{\epsilon}_s$ -Werte der TW- und σW -Versuche sind gemittelt.

5.4 Ätzfiguren an Al_2O_3 - und Cermetgefügen

Vor der Schlußdiskussion soll kurz eine Ätzerscheinung behandelt werden, die zunächst beim Ätzen der Mikroschliffe von Cermets auftrat. Abb. 58 zeigt die rastermikroskopische Aufnahme eines geätzten Mikroschliffs. Der Ausschnitt enthält ausschließlich Al_2O_3 -Körner, auf denen verschiedenartige Ätzfiguren zu sehen sind, wie sie bisher an polykristallinem Aluminiumoxid noch nicht beobachtet wurden. Hin- gegen sind Aufnahmen mit gleichartigen Ätzgrübchen (s. Korn A, Abb. 58) beispielsweise vom polykristallinem MgO [1o3] und Al_2O_3 - Einkristallen [1o4] bekannt und konnten als "etch pits" (Versetzungsätzgrübchen) identifiziert werden.

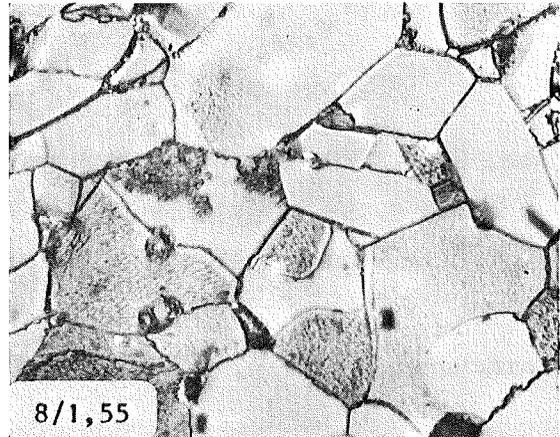
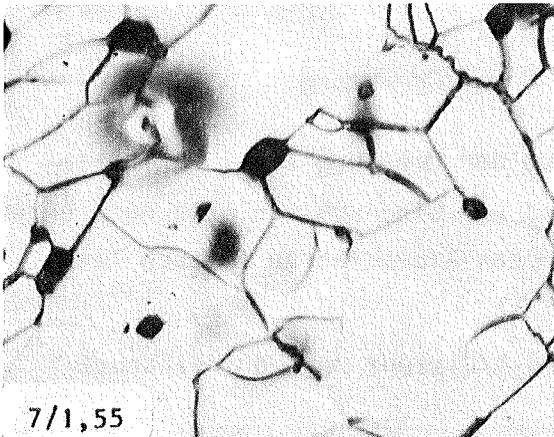
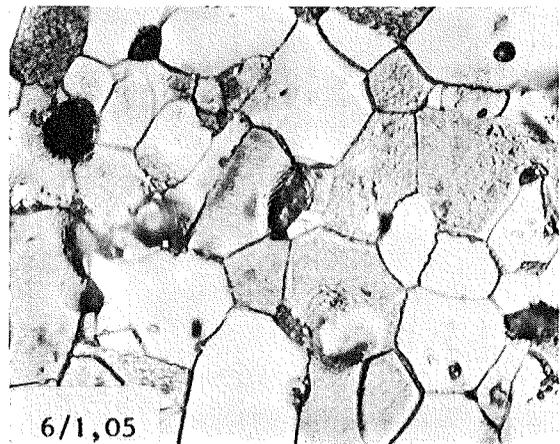
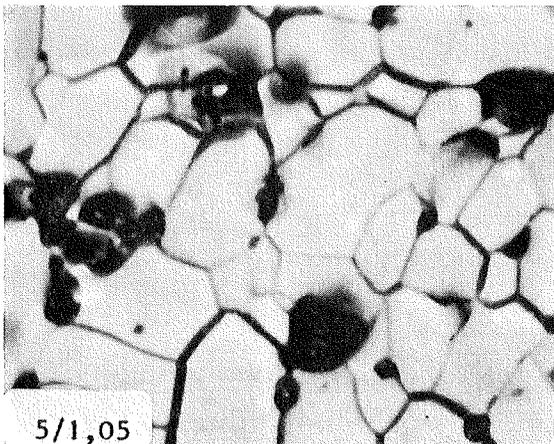
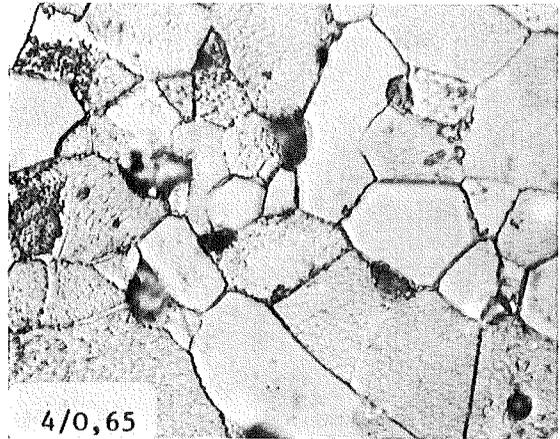
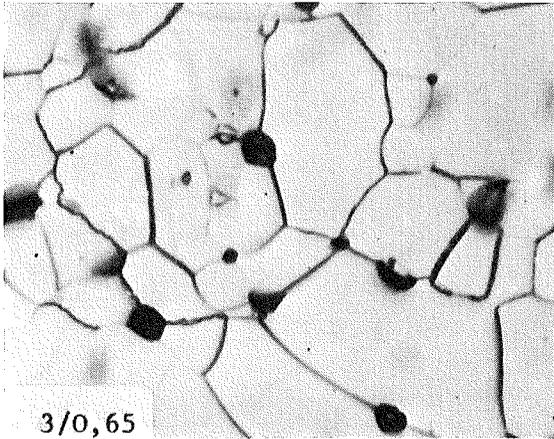
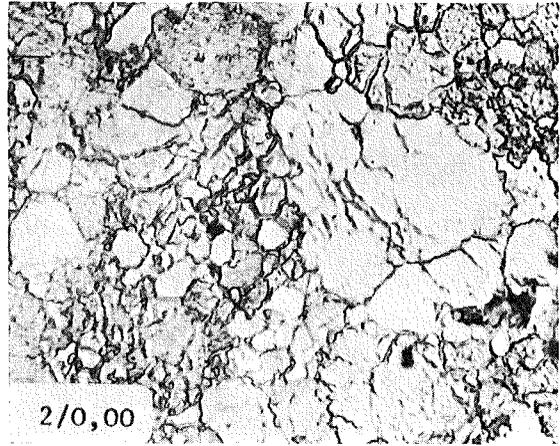
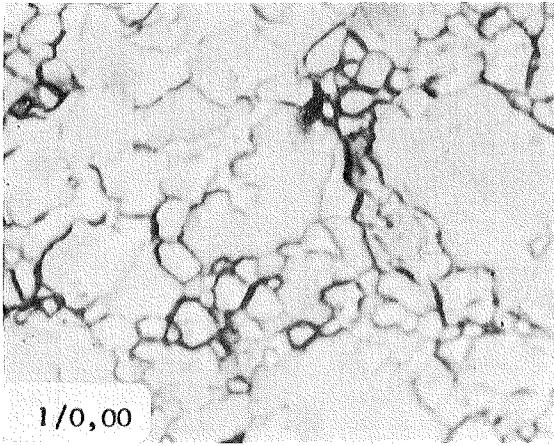


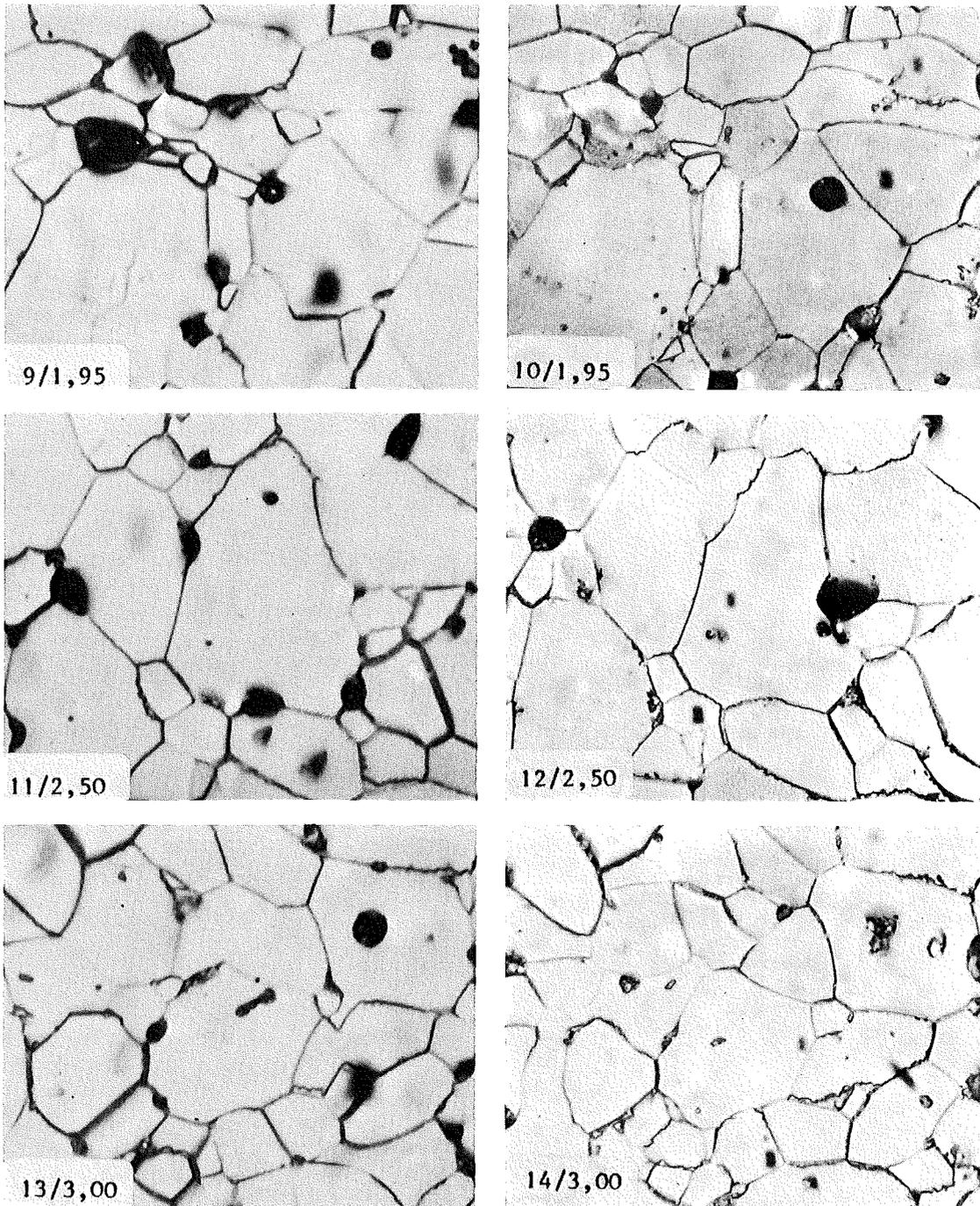
12.100 x

Abb. 58: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Al_2O_3 -Gefügeschnitts einer 50/50 Vol.-% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ -Probe

Da die etch pits insbesondere als quantitativer und qualitativer Nachweis für eine versetzungsbedingte Verformung herangezogen werden können, war es wichtig zu überprüfen, ob die vorliegenden Ätzfiguren als Versetzungsätzgrübchen zu deuten sind. Aus früheren, erfolglosen Borax-Ätzungen an kriechverformtem ($n \approx 4$, $T \approx 1480^\circ\text{C}$) polykristallinem Al_2O_3 war zu folgern, daß das im Cermet anwesende Chrom möglicherweise entscheidend an der Ätzgrübchenbildung beteiligt ist. Es wurde daher ein Versuch durchgeführt, mit dem qualitativ beides zu beantworten war, die Deutung der Ätzfiguren und der Chromeinfluß.

Auf einer zuvor polierten unverformten Al_2O_3 -Kriechprobe wurde ein starker Warmhärteeindruck ($T = 1700^\circ\text{C}$, Last 2 Kp, Zeit $t = 30$ sec, Vickersdruck, Hochvakuum 10^{-5} Torr) erzeugt, der in seiner Umgebung eine deutliche, versetzungsbedingte Verformung bewirken sollte. Die Probe wurde danach gemäß der üblichen Borax-Ätzung (Borax-Schmelze, $T \approx 1000^\circ\text{C}$, $t = 8 - 10$ sec) geätzt und lichtmikroskopisch ausgewertet.





a.
Borax-Ätzung

1000 x

b.
Borax/Cr-Ätzung

1000 x

Abb. 59: Al_2O_3 -Gefügebrausschnitte aus der Umgebung eines Warmhärteeindrucks mit steigendem Abstand vom Eindruck von oben nach unten, ($T = 1700^\circ\text{C}$) geätzt nach zwei Borax-Ätzverfahren (s.auch Text).

Anmerkung: z.B. 3/0,65 bedeutet: Bild 3/Distanz zum Härteeindruck in [mm]

Erwartungsgemäß waren dem Gefüge in der Umgebung des Eindrucks keine Hinweise auf eine plastische Verformung zu entnehmen.- In einem weiteren Arbeitsgang wurde die gleiche Probe erneut vorsichtig überpoliert (mit geringem Materialabtrag) und wiederum mit einer Borax-Ätzung behandelt, bei der jedoch der Borax-Schmelze etwas reines Elektrolyt-Cr-Pulver ($\approx 0,02$ g Cr auf 2 g Borax) zugegeben wurde (Bo/Cr-Ätzung). Der Erfolg war überraschend deutlich und eindrucksvoll. Die von der plastischen Verformung betroffenen Körner zeigten zahlreiche etch pits bzw. Ätzfiguren von der gleichen Art, wie sie bei den Cermets aufgetreten waren. In Abb. 59 sind für beide Ätzbehandlungen die gleichen Teilausschnitte mit wachsender Distanz zum Eindruck aus einem linienförmigen Gefügebund wiedergegeben. Bei einem Korn- zu Kornvergleich der Gefügebilder ist zu berücksichtigen:

- a. durch die Nachpolitur (Nachabtrag) können Poren gelöscht werden bzw. neu auftauchen, was in übertragener Weise für Körner, Korngrenzen, bzw. Korngrößen gilt. Die Aufnahmen enthalten zahlreiche Stellen, denen dies direkt zu entnehmen ist.
- b. der zusätzliche Kornausbruch ist gering;
- c. die Bo/Cr-Ätzung hat das Gefüge detaillierter entwickelt als die einfache Borax-Ätzung.

Um das Ätzmuster deutlicher darzustellen ist ergänzend zu Abb. 59 in Abb. 60 eine rastermikroskopische Aufnahme eines Gefügausschnittes in der Nähe des Härteeindrucks wiedergegeben.

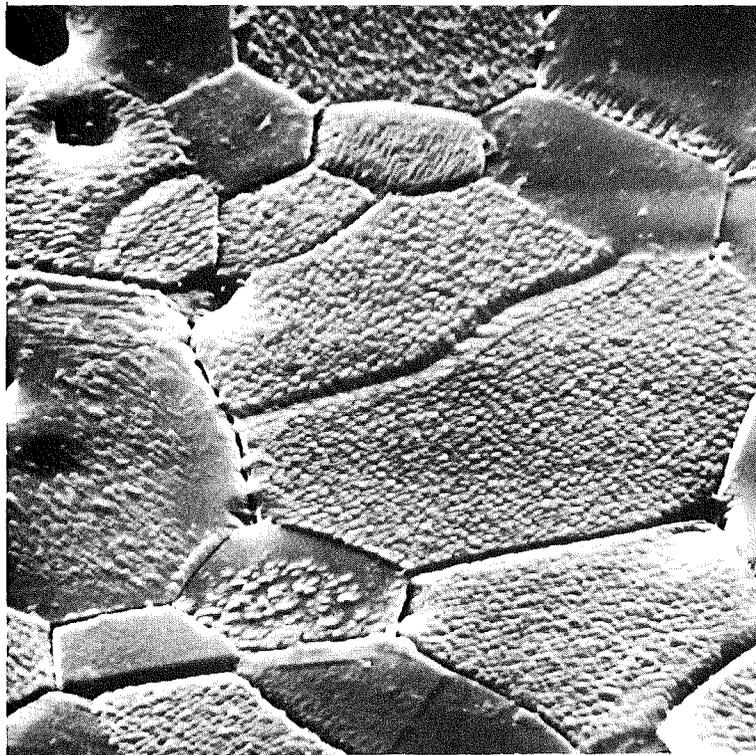
Das Ergebnis des Versuches läßt sich in folgender Weise zusammenfassen (s. auch Abb. 59):

- a. eine einfache Borax-Ätzung ergibt keine Unterschiede im Aussehen, wenn man Gefügausschnitte nahe dem Eindruck mit solchen in größerer Distanz (≈ 3 mm) vergleicht (s. Bild 3 und 13).
- b. Bei der Bo/Cr-Ätzung zeigen einzelne Körner eine Ätzgrübchenstruktur, wie sie auch insbesondere bei verformten Cermetgefügen zu beobachten ist (s. Abb.66).

c. Die Zahl der mit Ätzgrübchen überzogenen Körner nimmt mit steigender Entfernung zum Eindruck ab und geht damit analog der abnehmenden plastischen Verformung; das Gefüge in einer Distanz von 3 mm unterscheidet sich nach beiden Ätzverfahren nicht mehr (s. Aufn. 13 und 14, Abb. 59).

d. Die Ausbildung von Ätzgrübchen erscheint abhängig von der Kornorientierung (vgl. dazu Aufnahme 8, rechtes unteres Bildviertel).

e. Die Ausprägung der Ätzgrübchenstruktur nimmt mit zunehmender Distanz zum Eindruck ab und verhält sich damit entsprechend dem Grad der Verformung.



2.300 x

Abb. 60: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Gefügausschnitts in der Nähe des Warmhärteeindrucks, Bo/Cr-geätzt.

Nach den vorliegenden Indizien und Analogien zur Verformung ist es daher naheliegend anzunehmen, daß die Ätzgrübchen angeätzte Versetzungen sind und somit als qualitativer Nachweis für eine versetzungsbedingte Verformung verwendet werden können. Es ist ferner nachgewiesen, daß die Entstehung der Ätzgrübchen auf den Cr-Zusatz zurückzuführen ist. Eine mögliche Erklärung dafür könnte sein, daß das Chrom bzw. Cr_2O_3 bei Ätztemperatur ($\approx 1000^\circ\text{C}$) sich bevorzugt im stark gestörten Gebiet der Versetzung eindiffundiert und so die chemische Eigenschaft solcher Oberflächenstellen gegenüber der Umgebung verändert [105]

6. Diskussion der Ergebnisse

6.1 Polykristallines Aluminiumoxid (s. auch Abschn. 5.1.2)

Verformungsbereich $n = 1$: Vergleich mit Diffusionsdaten.

Der früher beschriebene (Abschn. 5.1.2, Abb. 23, S. 47) lineare Zusammenhang zwischen der Kriechgeschwindigkeit und der Spannung kann bedeuten, daß die Verformung durch den N-H-Mechanismus bestimmt wurde. Ein weiterer Hinweis dafür ergibt sich aus den Gefügeuntersuchungen an einer Reihe von metallografischen Schliffen aus dem verformten und dem unverformten Teil der Proben. Die Gefüge unterschieden sich kaum und enthielten im verformten Bereich nur wenig Anzeichen für versetzungsbedingte Gleitvorgänge. Zusätzliche Mikrohärtemessungen über verschiedenen Probequerschnitten bestätigen dies insofern, als die Mittelwerte der Härte für nicht oder nur wenig vorgeprägte Proben im verformten Bereich nur geringfügig ($\sim 5\%$) über dem Bezugswert aus der verformungsfreien Zone liegen (s. Abb. 64).

Aufgrund dieser Indizien kann man annehmen, daß die Verformung im viskosen Bereich vorwiegend über spannungsgerichtete Leerstellendiffusion erfolgte und der versetzungsbedingte Beitrag zur Kriechdehnung geringfügig war. Damit wäre der Materiefluß von der Gitterdiffusion abhängig und ein Vergleich der Diffusionskoeffizienten aus Kriechversuchen mit solchen aus Selbstdiffusionsmessungen angebracht. Für diesen Fall wird die N-H-Beziehung (Gl. 8) umgeschrieben zu:

$$D = \frac{k \text{ (KG)}^2}{13,3 \cdot \Omega_0 \cdot f(P)} \cdot \frac{\dot{\epsilon}_s \cdot T}{\sigma} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right] \quad (37)$$

mit $\dot{\epsilon}$ [1/s], (KG) in [cm], k = Boltzmann-Konstante [cm Kp/°K], Ω_0 [cm³], σ [Kp/cm²], T [°K] und $f(P)$ = Porositätseinfluß.- Die Korrektur für den Einfluß der Porosität wird aus Vergleichsgründen zunächst nach Gl. (35) vorgenommen, d.h. mit dem Term $(1/1-P^{2/3})$.- Unter der bereits erwähnten Annahme (s. S.54), daß Kationendiffusion [35] vorliegt und die diffundierende Einheit eine Al O_{3/2}-Leerstelle ist, ergibt sich für das Leerstellenvolumen analog [35] $\Omega_0 = 2,12 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$.

Tabelle 21: Angaben zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten (s. auch Abb. 61).

Vers. Nr.	$\frac{T \text{ } ^\circ\text{C}}{T \text{ } ^\circ\text{K}}$	$\frac{\sigma_{el}}{\text{Kp/mm}^2}$	$\dot{\epsilon}_s \cdot e \cdot \bar{Q}_K \cdot 10^4 \text{ IRT}$	$\dot{\epsilon}_s$ [1/s]	D [cm ² /s]	(KG) μm	ρ % TD
a. Gemittelte Werte nach Abb. 22 u. Tab. 7, $\bar{Q}_K = 140 \text{ Kcal/mol}$							
Al 41	$\frac{1553}{1826}$	1,2	$3,5 \cdot 10^{13}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$	12	95
Al 39	$\frac{1530}{1803}$	2,2	$6,42 \cdot 10^{13}$	$1,91 \cdot 10^{-7}$	$9,71 \cdot 10^{-13}$	12	95
Al 36	$\frac{1600}{1873}$	1,6	$4,7 \cdot 10^{13}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$4,36 \cdot 10^{-12}$	12	95
Al 24	$\frac{1500}{1773}$	3,2	$9,35 \cdot 10^{13}$	$1,43 \cdot 10^{-7}$	$4,9 \cdot 10^{-13}$	12	95
Al 38	$\frac{1700}{1973}$	1,3	$3,8 \cdot 10^{13}$	$3,27 \cdot 10^{-6}$	$3,07 \cdot 10^{-11}$	12	95
b. Istwerte nach Abb. 22 u. Tab. 7, $\bar{Q}_K = 140 \text{ Kcal/mol}$							
Al 41	$\frac{1553}{1826}$	1,2	$2,72 \cdot 10^{13}$	$1,32 \cdot 10^{-7}$	$1,17 \cdot 10^{-12}$	11,6	95,2
Al 39	$\frac{1530}{1803}$	2,2	$5,9 \cdot 10^{13}$	$1,75 \cdot 10^{-7}$	$9,0 \cdot 10^{-13}$	12,1	94,2
Al 36	$\frac{1600}{1873}$	1,6	$7,4 \cdot 10^{13}$	$9,45 \cdot 10^{-7}$	$5,33 \cdot 10^{-12}$	10,6	96,7
Al 24	$\frac{1500}{1773}$	3,2	-	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$5,63 \cdot 10^{-13}$	13,0	95,0
Al 38	$\frac{1700}{1973}$	1,3	$4,2 \cdot 10^{13}$	$3,61 \cdot 10^{-6}$	$3,39 \cdot 10^{-11}$	12,0	95,4
Anmerkung: $k = 1,407 \cdot 10^{-22} \text{ [cm Kp/}^\circ\text{K]}$; Für $\rho = 95 \text{ \% TD} \rightarrow (1/1 - \rho^{2/3}) = 1,16$;							

Die für die Berechnung der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten erforderlichen experimentellen Angaben sind Abb. 22 und Tab. 7 (s.S. 53) entnommen und die Umrechnungen in Tab. 21 zusammengefaßt. Dabei werden sowohl die gemittelten Daten der Ausgleichskurve (betonte Linie, Abb. 22) wie auch die experimentellen Kriechgeschwindigkeiten berücksichtigt. Für die gemittelten Werte (Tab. 21a) gilt eine mittlere Korngröße von 12 μm und eine mittlere Porosität von 95 % TD (Gerade E, Abb. 61), während die Istwerte (Tab. 21 b, Meßpunkte Abb. 61) lediglich eine gemittelte Porosität (95 % TD) haben.

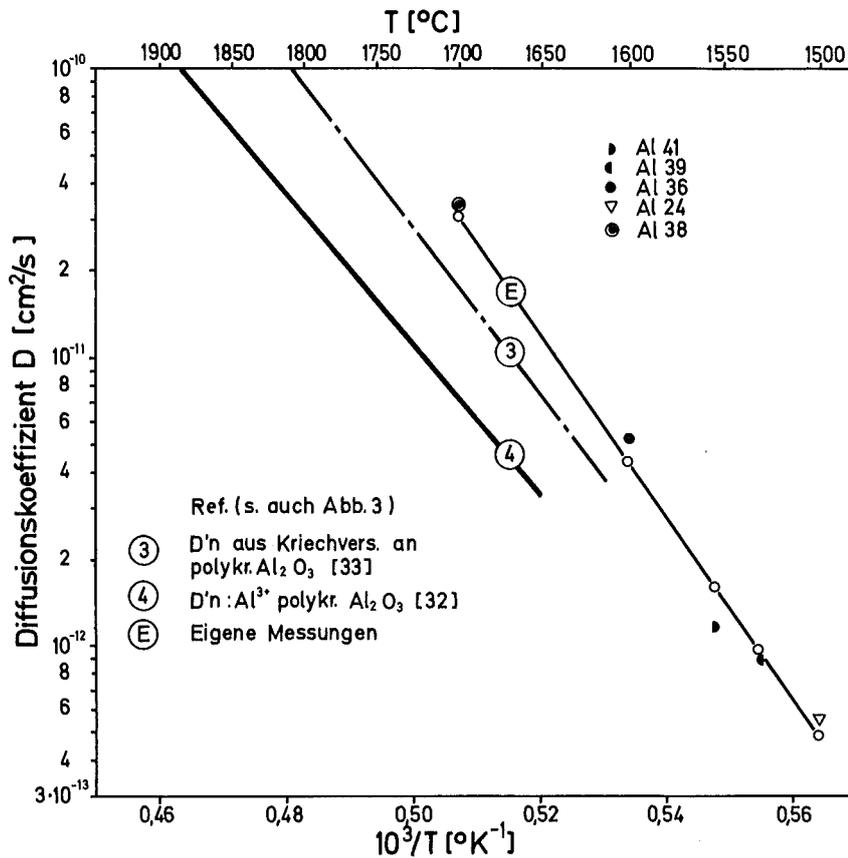


Abb. 61: Vergleich von Diffusionskoeffizienten ($D'n$) aus Kriech- und Selbstdiffusionsmessungen.

In Abb. 61 (Ausschnitt aus Abb. 3, s.S.13) sind die so errechneten Diffusionskoeffizienten im Vergleich zu früheren Resultaten [32,33] eingetragen. Es zeigt sich, daß die eigenen Werte relativ gut zu den Daten aus direkten Messungen der Kationendiffusion im polykristallinen Al_2O_3 (Gerade (4)) liegen.

Der Unterschied beträgt bei hohen Temperaturen (1700°C) etwa einen Faktor $\sim 4,2$ und wird infolge der stärkeren Temperaturabhängigkeit bei tieferen Temperaturen (1500°C) geringer (Faktor $\approx 1,9$). Es ist jedoch daraufhinzuweisen, daß der vergleichsweise benutzte Porositätseinfluß (Faktor 1,16) nach den eigenen Extrapolationen zu niedrig angesetzt ist und für 5 % Porosität eher mit einem Faktor 2 eingehen sollte (s. Abb. 57); mithin würden die Abweichungen (Gerade (E) und (4)) weiter reduziert auf den Faktor 2,4 bei 1700°C bzw. $\approx 1,7$ bei 1500°C .

Schwer zu deuten ist die gegenüber der Kationendiffusion erhöhte Aktivierungsenergie $Q_K = 140 \pm 17$ (s.S. 58) zu $Q_{\text{S/Al}^{3+}} = 114 \pm 15$ Kcal/mol, wenngleich Q_K -Werte zwischen 125 und 141 Kcal/mol überwiegend bei vergleichbaren Messungen gefunden werden (s.Tab. 1, S. 11).

Es gibt jedoch zwei wesentliche Hinweise, die dafür sprechen, daß die Kationengitterdiffusion den Verformungsvorgang steuert. Das ist einmal die sehr niedrige Anionengitterdiffusion für Einkristalle und polykristallines Material ($Q_S = 152$ bzw. 110 Kcal/mol) mit der die hohen Geschwindigkeiten beim Kriechen und auch Sintern nicht erklärt werden können (s. Abb. 3, Geraden (5) bzw. (6)). Zum anderen ist experimentell nachgewiesen [31], daß die Korngrenzen die Sauerstoffdiffusion merklich erhöhen. Man kann sich daher der bereits erwähnten [35] (S.12) und bisher gültigen Auffassung anschließen, nach der die Anionendiffusion längs der Korngrenzen beschleunigt stattfindet und so die Kationengitterdiffusion geschwindigkeitsbestimmend wird (s.S.12).- Als Übergangskorngröße, unterhalb der dieses Prinzip wirksam wird, wurden $30 \mu\text{m}$ vorgeschlagen [35]; der Wert ist extrapoliert aus einem Vergleich von Sinter- und Kriechmessungen. Eine

andere Abschätzung geht von dem Korngrenzeinfluß auf die O^{2-} -Diffusion aus und extrapoliert von den D-Werten für 20-30 μm -Proben (Abb. 3, Gerade 5) auf kleinere Korngrößen [37]. Danach werden gleichgroße Diffusionskoeffizienten für die Korngröße 5 μm erreicht.- Die eigenen Proben haben eine mittlere Korngröße von 12 μm und die ermittelten D-Werte stützen daher die Annahme für den 30 μm -Übergang.

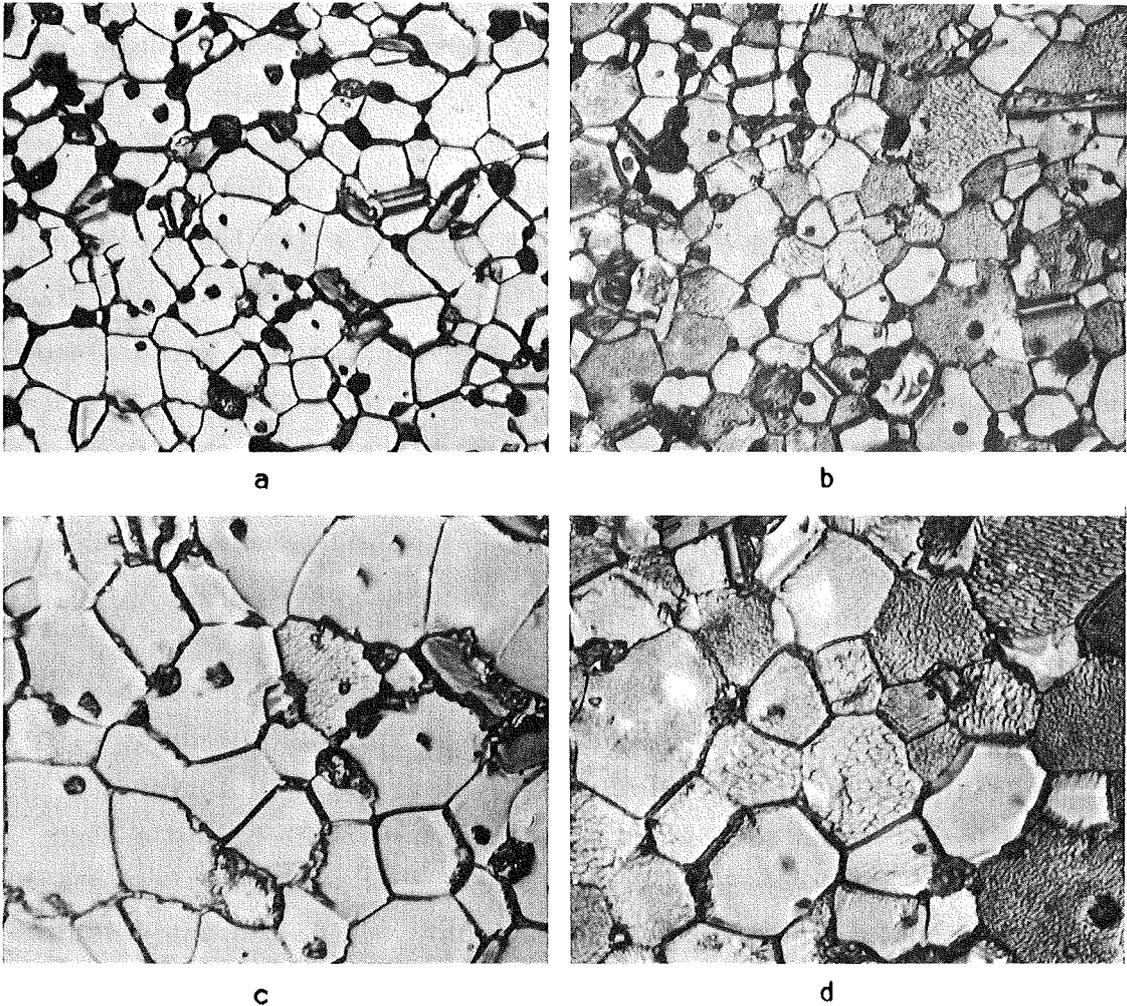
Die Auswertung zeigt insgesamt, daß die experimentell gefundenen Resultate näherungsweise den charakteristischen Merkmalen des N-H-Modells entsprechen. Im einzelnen gilt dies vor allem für die Spannungsabhängigkeit mit $\dot{\epsilon}_s \sim \sigma$, sowie für $Q_{S/Al}^{3+} \approx Q_K$ bzw. $D_{S/Al}^{3+} \approx D_{exp}$. Der Korngrößeneinfluß $\dot{\epsilon} \sim 1/(KG)^2$ konnte zwar nicht direkt nachgewiesen werden, dennoch ergibt ein Vergleich von Abb. 22 und 23, daß die Ergebnisse dem nicht widersprechen. Weitere Hinweise liefern die Gefügeanalysen, obwohl es erwartungsgemäß bei nur 2 % Kriechdehnung nicht möglich war, die nach dem Modell erforderliche Kornverformung aufzuzeigen.

Es kann somit abschließend festgestellt werden, daß das Kriechen der untersuchten Al_2O_3 -Proben im Bereich $1 < \sigma_{el} < 3,5 \text{ Kp/mm}^2$ und $1450 < T < 1530^\circ\text{C}$ einigermaßen gut mit dem N-H-Modell zu beschreiben ist. Bei höheren Temperaturen dürfte der angegebene σ -Bereich bzw. die Übergangsspannung zum Verformungsverhalten mit $n > 1$ verändert (reduziert) werden. Ergebnisse liegen jedoch dazu nicht vor, da die experimentelle Nachweismöglichkeit auf $\sigma_{el} = 1,6 \text{ Kp/mm}^2$ bei 1600°C bzw. $\sigma_{el} = 1,2 \text{ Kp/mm}^2$ bei 1700°C begrenzt war und die Verformung dieser Versuche viskos ablief.

Verformungsbereich $n > 1$ (s. auch Abschn. 5.1.2, S.47):

Nach der Beschreibung der Versuchsergebnisse im Abschn. 5.1.2 sind bei der Deutung des Kriechverhaltens im Bereich $n > 1$ zwei unterschiedliche $\dot{\epsilon}-\sigma_{el}$ -Kurven (Abb. 22) zu berücksichtigen, die ohne bzw. mit Vorprägung, wobei insbesondere die bemerkenswerte Erniedrigung des $\dot{\epsilon}_s$ -Niveaus der vorgeprägten Proben überrascht (s.S.53), die bisher noch nicht gemessen wurde.

Eine derartige Niveaushiftung müßte zunächst in deutlichen Strukturunterschieden (Korngröße, Porosität) zu suchen sein, die aber nicht vorliegen (s. Tab.7); auch ein möglicher Einfluß abweichender MgO-Gehalte [49] (s.S.14) ist auszuschließen. Dies besagt, daß die



Probe Al 36

$n = 1$, $T = 1600^{\circ}\text{C}$

$1,2 < \sigma_{el} < 1,6 \text{ Kp/mm}^2$

Probe Al 29

$n \approx 4$, $T = 1480^{\circ}\text{C}$

$5 < \sigma < 7 \text{ Kp/mm}^2$

Abb. 62: Gefügausschnitte (Bo/Cr-geätzt) aus dem verformten Bereich (Querschnitt) von Proben mit Spannungsexponenten $n = 1$ bzw. $n \approx 4$ (62 a,b - 500-fach, 62 c,d, - 1000-fach)

reduzierten Kriechgeschwindigkeiten allein auf den Einfluß der Vorprägung zurückzuführen wären, der etwa ab Vorkriechspannungen $> 4 - 5 \text{ Kp/mm}^2$ wirksam wird. Dabei deutet sich an, daß mit steigendem σ_{VP} der Kriechwiderstand wächst (s.S. 52, Al 44 bzw. Al 42); allerdings konnte hierfür kein quantitativer Zusammenhang ermittelt werden.- Es liegt die Schlußfolgerung nahe, daß die Verfestigungserscheinungen und damit die Strukturunterschiede versetzungsbedingt sein können.

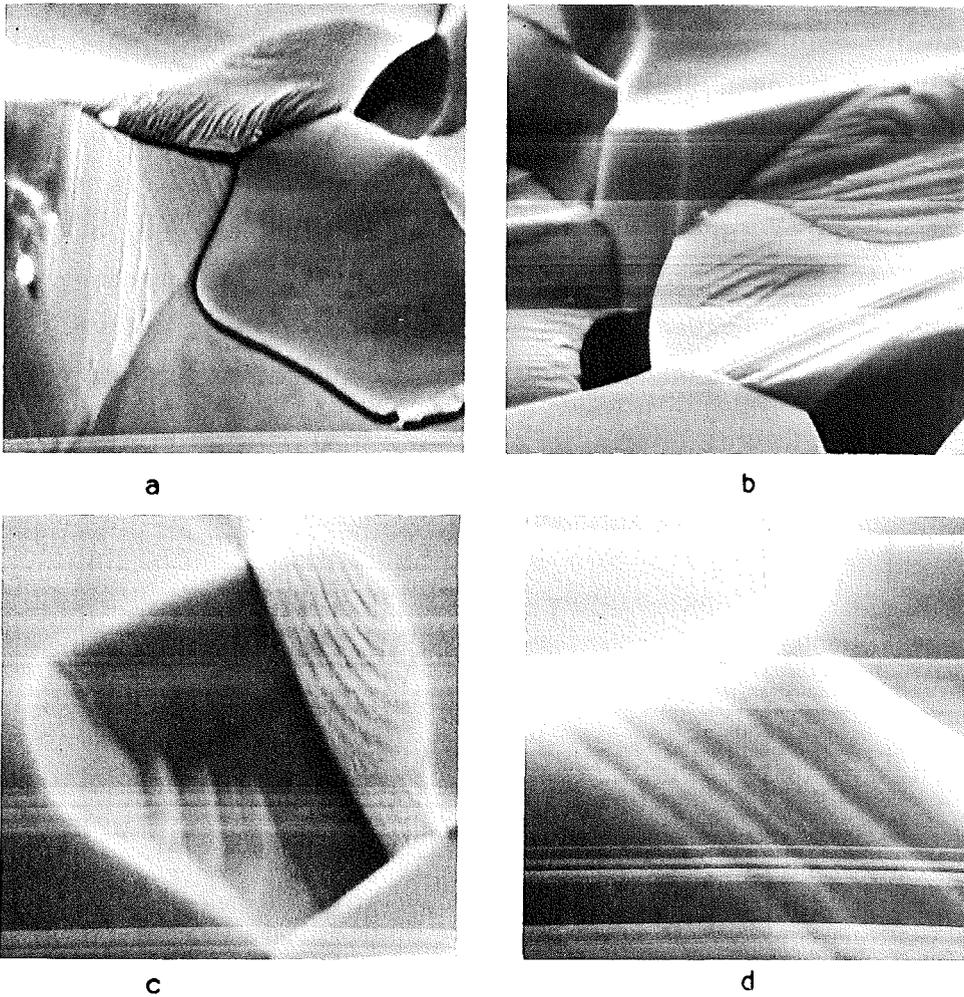


Abb. 63: Verformungsspuren an Körnern aus dem verformten Randbereich (Zug) der Probe Al 28 ($n \approx 2,5$; $VP = 5,8 \text{ Kp/mm}^2$; $T = 1490^\circ\text{C}$)
Vergrößerung: a. 7.200 fach, b. 6.600 fach,
c. 13.200 fach, d. 33.600 fach

Eine erste Bestätigung lieferte die metallografische Auswertung an mit $n = 1$ und $n \approx 4$ verformten Probenquerschnitten (s. Abb. 62). Die Aufnahmen Abb. 62 b,d, zeigen zahlreiche Körner mit der bekannten Ätzgrübchenstruktur (Abschn. 5.3), wie sie für $n = 1$ verformte Proben bzw. an unverformtem Material nicht auftraten. - Zusätzlich wurden Proben aus beiden Verformungsbereichen rasterelektronenmikroskopisch untersucht (Bruchfläche des Querschnitts). Es war festzustellen, daß die Proben mit höherem Kriechexponenten ($n \approx 2,5$) überwiegend in den stark verformten Randgebieten zahlreiche Körner enthielten, deren Oberflächen mehr oder weniger stark ausgeprägte Linien- oder Faltstrukturen aufwiesen (Abb. 63), die nicht im unverformten Probenteil oder in der verformten Zone bei Proben mit dem Exponenten $n = 1$ zu finden waren. Man darf annehmen, daß diese Strukturen, die mitunter erst bei hoher Vergrößerung (Abb. 63 d) sichtbar wurden, auf eine versetzungsbedingte Verformung zurückgehen und im Zusammenhang mit der Erhöhung des Kriechwiderstandes stehen. - Ein weiterer Nachweis ergibt sich aus Mikrohärtemessungen über verformten Probenquerschnitten. (Abb. 64).

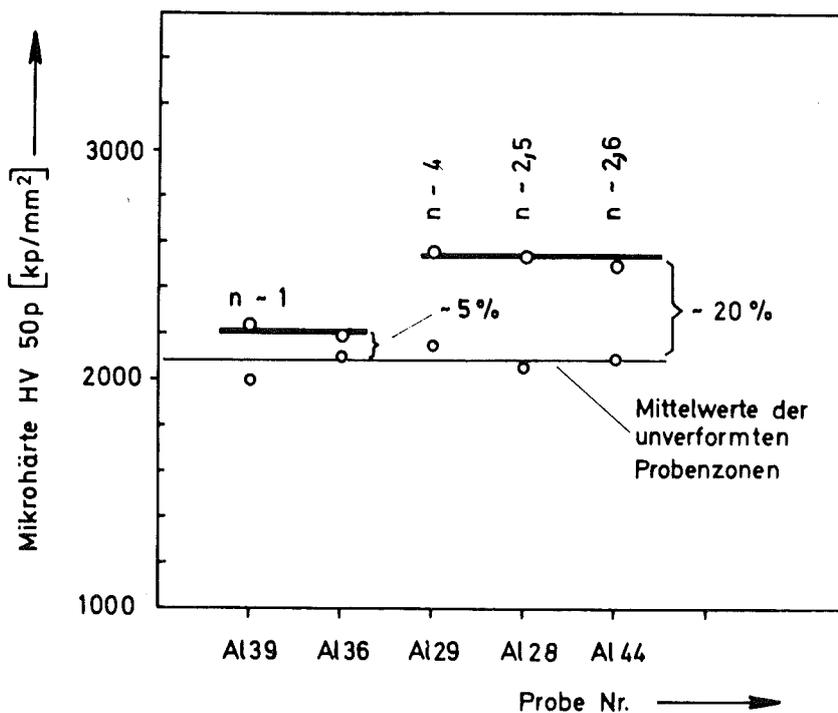


Abb. 64: Mittelwerte der Mikrohärtigkeit über dem Probenquerschnitt. Vorprägung [Kp/mm²] : Al 29 \approx 7, Al 28 \approx 6, Al 44 \approx 6 - Al 39 \approx 4, Al 36 - o.

Die Resultate zeigen, daß bei höheren Exponenten und ausreichend hoher Vorprägung ein mittlerer Härteanstieg von 20 - 25 % gegenüber der verformungsfreien Zone gemessen wird. Ein analoger Anstieg von 19 % wurde, wie bereits erwähnt (s.S.17) [68], bei Bruchmodulmessungen mit Vorprägung ($\epsilon_{VP} = 0,17\%$, $T = 1425^\circ\text{C}$) gefunden und auf eine Verfestigung infolge versetzungsbedingter plastischer Dehnung zurückgeführt.

Es wäre somit anzunehmen, daß die Verformung der vorgeprägten Proben oberhalb $\sigma_{e1} \approx 3,5 \text{ Kp/mm}^2$ zumindest teilweise durch einen Versetzungsmechanismus gesteuert wird, der innerhalb der erfaßten 2,3 % Dehnung ein "stationäres" Kriechen zuläßt. Für diesen Vorgang wird die gleiche, spannungsunabhängige Aktivierungsenergie $Q_K = 140 \text{ Kcal/mol}$ gemessen (s. Abb. 24 u. Tab. 8) wie im Verformungsbereich $n = 1$. - Vergleichbare Resultate an Al_2O_3 sind bekannt. Sie zeigen spannungsbedingte Übergänge vom viskosen Kriechen zur Verformung mit $n > 2-4$ (s.S.16): $\sigma_{UB} \approx 0,7 \text{ Kp/mm}^2$ ($T = 1800^\circ\text{C}$, $(KG) \approx 50-100 \mu\text{m}$, $n \approx 4$ [33]) und $\sigma_{UB} \approx 2 \text{ Kp/mm}^2$ ($T \approx 1350 - 1470^\circ\text{C}$, $(KG) = 2 \mu\text{m}$, $n \approx 2$, $Q = 142 \text{ Kcal/mol}$ [38]). - Ein Bezug auf den eigenen Wert $\sigma_{UB} = 3,5 \text{ Kp/mm}^2$ ($T \approx 1500^\circ\text{C}$, $(KG) \approx 12 \mu\text{m}$, $n > 1 - 4$) ist jedoch nicht möglich, aber es ist zu entnehmen, daß σ_{UB} vermutlich von der Korngröße und sicher auch von T abhängt.

In besonderer Weise wird die Deutung durch die kürzlich bekannt gewordenen Resultate aus EMLI-Untersuchungen an kriechverformtem Al_2O_3 gesichert [77] (s.S.19), aus denen ein voll duktiler Verhalten für feinkörniges Material bereits bei $T = 1420^\circ\text{C}$ abzuleiten ist. - Nach welchem Versetzungsmechanismus die Verformung abläuft oder ob daneben noch nichtviskose Korngrenzgleitung mitwirkt, kann mit den vorliegenden Ergebnissen nicht beantwortet werden. Es wäre zu überprüfen, ob bei sehr hohen Spannungen ($n \approx 4$) ein Verformungsmodell wie das von Weertmann [63] ($n = 4,5$; $Q_K = Q_S$) zutrifft. Im Übergangsbereich $1 < n < 4$ sollte man Korngrenzgleitvorgänge unter Beteiligung von Versetzungsgleitung erwarten, wie sie beispielsweise bei der Kriechverformung an MgO gefunden wurden [106, 107]. Sie führten zu analogen Oberflächenstrukturen auf den Körnern, wie in Abb. 63.

Die bisherigen Ausführungen beziehen sich ausschließlich auf die vorgeprägten Proben, da nur diese intensiver untersucht werden konnten. Trotzdem sollte der Verformungsvorgang für nicht vorgeprägte Proben prinzipiell vergleichbar sein (Al 17). Es ist aber nicht sicher auszuschließen, daß die erhöhten Kriechgeschwindigkeiten durch Korngrenzentrennungen hervorgerufen worden sind.

6.2 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ -Cermets

Verformungsbereich $n = 1$ (s. auch Abschn. 5.2)

Im Abschnitt 5.2 sind die Ergebnisse aus den einzelnen Konzentrationen beschrieben und es wird der Einfluß des Cr-Gehaltes auf $\dot{\epsilon}_s$ bei vergleichbaren Gefügen quantitativ angegeben. Es ist dabei insbesondere noch einmal hervorzuheben, daß auch bei 50 Vol.-% Cr-Anteil die Kriechmatrix Aluminiumoxid ist. Dies kann belegt werden durch (s. auch Abschn. 2.2):

- a. die gefundene Aktivierungsenergie, die mit $Q_K = 115$ Kcal/mol eher der Kationendiffusion im Aluminiumoxid, $Q_S = 114$ Kcal/mol, entspricht, als der des Chroms, $Q_S \approx 72$ Kcal/mol;
- b. die ermittelte Spannungsabhängigkeit mit $n = 1$ gegenüber $n = 4$ für Chrom;
- c. die Korngrößenabhängigkeit ($\dot{\epsilon}_s \sim 1/(\text{KG})^m$) mit $m \approx 2$ statt $m \approx -1$ für Chrom und
- d. die Mikroschliffe, die zeigen, daß das Al_2O_3 eine zusammenhängende Matrix bildet, in die die Cr-Partikel isoliert eingelagert sind (s. Abb. 8 oder 43).

Demzufolge ist bei der Deutung des Cermetkriechens von der Frage auszugehen, wie das zugesetzte Chrom die Verformungsvorgänge in der Al_2O_3 -Matrix beeinflusst und verändert.

Abnahme des tragenden Querschnitts

Eine der einfachsten Annahmen ist die Abnahme des tragenden Querschnitts, wobei unterstellt wird, daß mit steigendem Cr-Anteil die effektiv wirksame Spannung (σ_{eff}) in der Oxid-Matrix ansteigt. Bezieht man dieses

Konzept auf 50 Vol.-% Cr-Anteil und postuliert für das Chrom einen Verformungswiderstand 0 (Pore), so würde σ_{eff} bzw. $\dot{\epsilon}_s$ ($\dot{\epsilon}_s \sim \sigma$) um den Faktor 2 ansteigen, gegenüber einem gemessenen Faktor ≈ 20 bei $T = 1450^\circ\text{C}$. Ein solcher Einfluß hätte ferner zur Folge, daß mit steigendem Cr-Gehalt die Übergangsspannung $\sigma_{\text{ÜB}}$ zu niedrigeren Werten verschoben wird. Man kann somit eine derartige Einwirkung sicher ausschließen.

Verformung durch Korngrenzgleiten und Korngrenzdiffusion

Hingegen ist auf Grund der ermittelten Abhängigkeiten $\dot{\epsilon}_s = f(\text{KG})$, $f(\sigma)$ und $f(T)$ zu vermuten, daß die Ergebnisse mit einem viskosen Verformungsmodell beschrieben werden können, wobei nur solche Mechanismen in Betracht zu ziehen sind, die deutlich höhere Kriechgeschwindigkeiten ergeben, als dies nach dem N-H-Modell möglich ist. Das gilt in gleicher Weise für das "Coble-Kriechen" (s. Abschn. 2.1.1b) und die Korngrenzgleitung nach Gifkins-Snowdon (s. Abschn. 2.1.1c), deren $\dot{\epsilon}$ -Beziehungen (Gl. 9 bzw. 12) sich lediglich im numerischen Faktor unterscheiden. Für beide Verformungsarten liegen fördernde Versuchseinflüsse vor. So wird beispielsweise durch die fallende Versuchstemperatur und die abnehmende Korngröße (s. Abb. 49) die Korngrenzdiffusion begünstigt, aber auch die Möglichkeit zur Korngrenzgleitung verbessert. - Ein prinzipieller Unterschied besteht in der Korngrößenabhängigkeit, insofern, als sie in Gl. 9 mit $\dot{\epsilon} \sim 1/d^3$ bzw. $1/(\text{KG})^3$ festliegt, während bei der Korngrenzgleitung (Gl. 12) Exponenten $m = 1-3$ theoretisch möglich sind. Es ist bereits erwähnt worden, daß gerade dieser Einfluß in den eigenen Untersuchungen nicht sicher zu ermitteln war (Abb. 46 und Text), wenngleich die Ergebnisse auf eine $m \approx 2$ -Abhängigkeit hinweisen. Um aber beide Beziehungen unter den gleichen Annahmen vergleichen zu können, ist es erforderlich einen $1/(\text{KG})^3$ -Einfluß zu unterstellen.

Es ist ferner naheliegend für einen solchen Vergleich eine Konzentration zu wählen, bei der für beide Modellmechanismen die günstigsten Voraussetzungen vorliegen. Streng genommen wäre dies ein Cermet mehr oder weniger unmittelbar vor dem Wechsel der Kriechmatrix. Dafür

sprechen folgende Gründe:

- a. niedere Versuchstemperaturen und kleine Korngrößen liegen bei Cr-reichen Cermets vor und machen eine Korngrenzendiffusion wahrscheinlicher.
- b. mit steigendem Cr-Gehalt erhöht sich die Zahl der für die Korngrenzengleitung begünstigten Korngrenzen, da der örtliche Anpassungsvorgang durch den geringeren Kriechwiderstand des Chroms gegenüber dem des Aluminiumoxids erleichtert wird (s. Abb. 2b und Text).

Eine Information zum Wechsel der Kriechmatrix kann näherungsweise den Zeitstandergebnissen in Abb. 4 entnommen werden. Sie deuten zwischen 60 - 70 Gew.-% Cr einen Übergang an, jenseits dem die Dehngeschwindigkeiten beträchtlich stärker ansteigen als im Gebiet der oxidreichen Cermets. Man kann annehmen, daß oberhalb 70 Gew.-% Cr die Kriechmatrix auf Chrom überwechselt. Gestützt wird diese Annahme zusätzlich dadurch, daß für Cr-reiche Cermets (> 70 Gew.-% Cr) auch bei niederen Spannungen überwiegend Spannungsexponenten $n \approx 4$ auftreten (s. Abb. 5 u. Abschn.2.2).

Nach diesen Überlegungen wären daher für den Vergleich die Resultate der Konzentration 50/50 Vol.-% Al_2O_3/Cr zu verwenden, die zum Übergangsbereich gehört (50 Vol.-% Cr $\hat{=}$ 64,2 Gew.-%, s. Abb. 4). Es ist dabei üblich, die Ergebnisse anhand der ermittelten Diffusionskoeffizienten, bzw. im vorliegenden Fall durch das Produkt ($D_b \cdot w$) zu vergleichen, weshalb Gl. (9) und (12) umgeschrieben werden:

$$D_b \cdot w = \frac{k (KG)^3}{47,1 \cdot \Omega} \cdot \frac{\dot{\epsilon}_s \cdot T}{\sigma}, \quad (9 a)$$

$$D_b \cdot w = \frac{k (KG)^3}{40 \cdot \Omega} \cdot \frac{\dot{\epsilon}_s \cdot T}{\sigma} \quad (12a)$$

(Dimensionen s. Gl. 37, S. 108 und Gl. 9, S. 8)

Für das Leerstellenvolumen Ω ist es erforderlich zu bestimmen, welches Ion (Al^{3+} - oder O^{2-} -Ion) die Diffusion kontrolliert. Da keine direkten Korngrenzendiffusionsmessungen an Aluminiumoxid bekannt sind, ist wiederum zunächst die zuvor benutzte (s.S. 111) Abschätzung [37, 108] zum Einfluß der Korngrenzen auf die Anionendiffusion heranzuziehen. Sie ergibt für die Korngröße $5 \mu\text{m}$ bereits $D_{\text{O}^{2-}}$ -Werte, die der der Kationendiffusion gleich sind bzw. sie bei $3 \mu\text{m}$ bereits um den Faktor ≈ 2 übersteigen. Es sei daran erinnert, daß nach bisheriger Auffassung die Al^{3+} -Diffusion nicht oder nur wenig durch Korngrenzen beeinflusst wird [36]. Tatsächlich wurden bei Kornwachstumsmessungen ($1650 < T < 1850^\circ\text{C}$) Korngrenzendiffusionskoeffizienten für den Sauerstoff gefunden, die um 2 Größenordnungen über denen der Al^{3+} -Gitterdiffusion lagen ($Q = 107 \text{ Kcal/mol}$) [108].- Überträgt man diese Ergebnisse auf die Cr-reichen Cermets (30, 40, 50 Vol.-% Cr) mit Korngrößen im Bereich $\approx 5 \mu\text{m}$, so wäre abzuleiten, daß insgesamt die langsamer diffundierende Ionenart das Al^{3+} -Ion sein dürfte und mithin für die Verformung bestimmend ist. Insofern sollte die gefundene Aktivierungsenergie $Q_K = 115 \text{ Kcal/mol}$ eher der Kationendiffusion, $Q_{\text{S}/\text{Al}^{3+}} = 114 \text{ Kcal/mol}$ als der Anionendiffusion, $Q_{\text{S}/\text{O}^{2-}} = 110 \text{ Kcal/mol}$ zugeordnet werden. Es erscheint demnach durchaus berechtigt für das Leerstellenvolumen erneut $\Omega_{\text{Al}^{3+}} = 2,12 \cdot 10^{-23} [\text{cm}^3]$ (s. Gl. 37 und Text) einzusetzen.

In Tab. 22 sind die benutzten Versuchsdaten und die errechneten Werte für das Produkt ($D_b \cdot w$) zusammengefaßt.

Ein Vergleich mit Resultaten anderer Autoren ist in Abb. 65 vorgenommen. Es handelt sich dabei um : Untersuchungen zum sekundären Kornwachstum, Gerade (1) - $Q = 107 \text{ Kcal/mol}$ [108], Kriechmessungen (2) - $Q_K = 123 \text{ Kcal/mol}$ [42], (3) - $Q_K = 90 \text{ Kcal/mol}$ [109], (6) - $Q_K = 117-134 \text{ Kcal/mol}$ [40] und Studien zur Sinterkinetik (Anfangsstadium) (4 und 5) - $Q_K = 154 \text{ Kcal/mol}$ [110]. Die eigenen Ergebnisse gemäß Tab. 22 sind zunächst als einzelne Meßpunkte eingetragen und die Gerade (E_1) gibt dazu eine geschätzte mittlere Lage an, entsprechend einer Aktivierungsenergie $Q_K = 115 \text{ Kcal/mol}$. Bezogen auf (E_1) zeigt (E_2) wie sich diese Lage verändert, wenn die Versuchsdaten nach Gl. (9a) (Coble-Modell) ausgewertet

Tabelle 22: Errechnete ($D_b \cdot w$)-Werte nach Gl. 12a der Konzentration 50/50 Vol.-% Al_2O_3/Cr (s. auch Abb. 65)

Probe Bez.	T °C	(KG) μm	σ Kp/mm ²	$\dot{\epsilon}_s$ [1/h]	ρ % TD	$D_b \cdot w$ [cm ³ /s]
o,521	1288	5,8	3,7	$6,06 \cdot 10^{-4}$	98,0	$2,27 \cdot 10^{-17}$
o,510	1320	5,7	3,0	$8,60 \cdot 10^{-4}$	98,0	$3,89 \cdot 10^{-17}$
o,504	1320	5,0	1,9	$6,35 \cdot 10^{-4}$	97,6	$3,12 \cdot 10^{-17}$
o,503	1330	5,0	1,7	$6,95 \cdot 10^{-4}$	97,9	$3,69 \cdot 10^{-17}$
o,519	1340	5,8	2,7	$1,38 \cdot 10^{-3}$	97,8	$7,46 \cdot 10^{-17}$
o,520	1360	5,3	2,5	$1,85 \cdot 10^{-3}$	97,9	$8,17 \cdot 10^{-17}$
o,508	1393	5,6	1,9	$3,24 \cdot 10^{-3}$	97,9	$2,27 \cdot 10^{-16}$
o,501	1420	5,2	1,9	$5,49 \cdot 10^{-3}$	97,8	$3,76 \cdot 10^{-16}$

werden. Und schließlich verdeutlicht die Gerade (E_3) die Verschiebung gegenüber (E_1), die auftritt, wenn nach Gl.(9a) gerechnet wird bei gleichzeitiger Annahme, daß die O^{2-} -Diffusion kontrollierend ist; in diesem Falle ist $\Omega_{O^{2-}} = 1,42 \cdot 10^{-23}$ [cm³] einzusetzen [108]. Wie bereits erwähnt, sind die quantitativen Unterschiede zwischen beiden Modellen (Gl. 9a bzw. 12a) einschließlich der Annahmen zur kontrollierenden Ionenart gering, im Vergleich zum Einfluß, den die Versuchsergebnisse selbst haben.

In Abb. 65 sind zwei deutlich verschiedene Gruppen zu unterscheiden, die mit hohen ($D_b \cdot w$)-Werten aus Kriechuntersuchungen und die mit geringeren aus Sinter- und Kornwachstumsmessungen. Die Interpretationen nehmen im allgemeinen an, daß die Korngrenzendiffusion den jeweiligen Vorgang bestimmt, wobei vermutet wird, daß bei hohen Temperaturen der Sauerstoff, bei tieferen, beide Ionenarten die Diffusion kontrollieren.

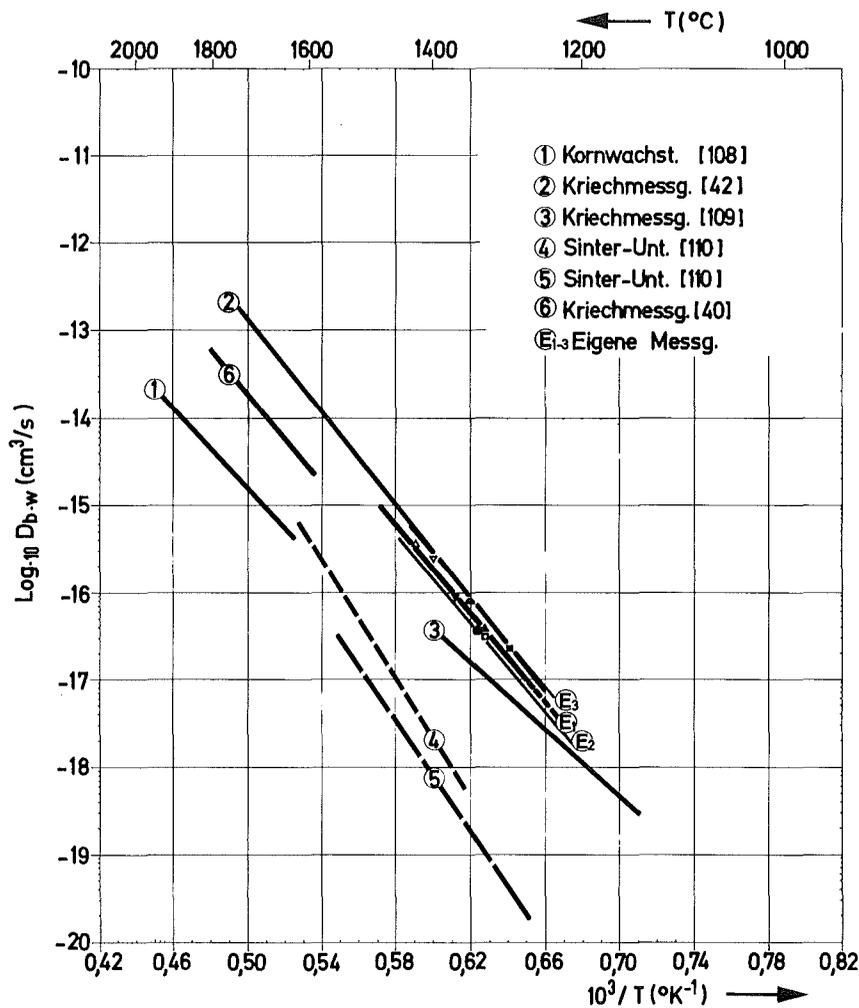


Abb.65: Produkt ($D_b \cdot w$) aufgetragen gegen $1/T$ aus verschiedenartigen Al_2O_3 -Untersuchungen nach [42] (s. auch Text)

Ausgenommen davon sind die Resultate (4-Pkt.-Biegung) von [42] (Gerade 2), die zahlreiche Indizien dafür aufweisen, daß bei feinkörnigem Material (1-5 μm) die Verformung durch nichtviskose Korngrenzgleitung gesteuert wird:

- a. Spannungsexponenten im Bereich $1,1 < n < 1,6$;
- b. elektronenmikroskopisch nachgewiesene Löcher an Tripelpunkten, die während der Verformung entstanden sind und darauf zurückgeführt werden, daß die Kornverformung langsamer abläuft als die KGG;
- c. eine $\dot{\epsilon} \sim 1(KG)^{2,5}$ -Abhängigkeit.

Es überrascht daher nicht, daß die eigenen Werte des Cermets 50/50 Vol.-% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ gut mit diesen Ergebnissen übereinstimmen, wenngleich die Merkmale nach den Punkten a. - c. nur teilweise bestätigt werden können.

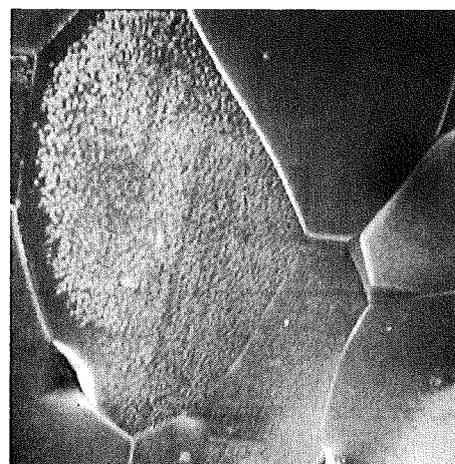
In Abb. 66 sind dazu zwei Al_2O_3 -Gefügeausschnitte eines Cermets wiedergegeben (Probe o.o92, $n = 1$, $T = 1530^\circ\text{C}$, s. Abb. 28 und Tab. 10) die mehrere wichtige Hinweise enthalten:

- a. thermisch aktivierte Korngrenzgleitung tritt auf (Abb. 66a);
- b. sie ist besonders begünstigt in der Nähe von Cr-Einlagerungen (helle Phase am unteren Bildrand, Abb. 66a) (zur KGG begünstigte Korngrenzen);
- c. derart begünstigte KGG kann zu Korngrenztrennungen führen (Abb. 66a);
- d. am Korngrenzgleitvorgang kann auch die Randzone des Korns beteiligt sein (Grieselstruktur am Kornrand, Abb. 66a);
- e. Anpassungsvorgänge bei der KGG nach Abschnitt 2.1.1.c sind in Einzelfällen auch (zur Abgleitung günstig orientierte Körner) durch versetzungsbedingte Kornverformung möglich, wie die Ätzgrübchen auf den Körnern in Abb. 66 b zeigen;
- f. das verformte Gefüge unterscheidet sich von der Ausgangsstruktur (nur gesintert) durch überwiegend gerade Korngrenzen (vergl. Abb. 66a mit Abb. 67 a). Dies bedeutet, daß die Diffusions-Kornverformung (N-H-Mechanismus) trotz aller Korngrenzgleitvorgänge mit im Spiel ist.



a

3.150 x



b

3.150 x

Abb. 66: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Al_2O_3 -Gefügeausschnitten eines 80/20 Vol.-% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ -Cermets (s. auch Text, Elektronenstrahlwinkel 0°)

Derartige Stellen, die die unter a. - f. aufgeführten Merkmale zeigen, waren oft im verformten Gefüge zu finden, vornehmlich bei Proben aus dem Verformungsbereich $n = 1$, wobei jedoch Korngrenzentrennungen seltener auftraten.- Es konnten auch keine Tripelpunkt-Löcher analog zu [42] beobachtet werden. Abgesehen davon, daß die strukturelle Auswertung verschieden war, ist dies möglicherweise darauf zurückzuführen, daß in [42] mit höheren Kriechgeschwindigkeiten gearbeitet wurde ($\dot{\epsilon}_S \approx 1 \cdot 10^{-2}$ bis $1 \cdot 10^{-1}$ [1/h]).

Für die Cermets ergab sich in allen Konzentrationen $\approx 3,5 \text{ Kp/mm}^2$ ein eindeutig linearer Zusammenhang zwischen $\dot{\epsilon}_S$ und σ , wie er nach Gl. (12a) zu erwarten ist.-

Insgesamt läßt sich somit aus der näherungsweisen Übereinstimmung folgern, daß sowohl in [42] als auch den eigenen Untersuchungen die Verformung durch vergleichbare Vorgänge kontrolliert wurde, wobei für die Cr-reichen Cermets anzunehmen ist, daß es sich dabei um eine viskose KGG (Abschn. 2.1.1.c) handelt; sie dürfte durch die Kationendiffusion in der Korngrenze gesteuert sein. Solange jedoch direkte Messungen zum Produkt ($D_b \cdot w$) fehlen, ist eine sichere Aussage dazu nicht möglich.

Gemäß dieser Deutung wäre daher der Einfluß des Chroms auf das Kriechen der Cermets in folgender Weise zu formulieren:

- a. der Cr-Zusatz bewirkt eine Änderung des bestimmenden Verformungsvorgangs vom N-H-Kriechen beim reinen Al_2O_3 zu steigenden Anteilen von Korngrenzengleiten bei Cr-reichen Cermets. Möglicherweise wird dieser Wechsel durch die parallel auftretende Korngrößenabnahme gefördert;
- b. die Ursache für den Übergang sollte darin bestehen, daß die Zahl der zur KGG begünstigten Korngrenzen mit steigendem Cr-Gehalt anwächst und damit der Anpassungswiderstand reduziert wird. Dies erklärt auch

qualitativ den stärkeren Anstieg der Kriechgeschwindigkeit mit Beginn der Durchdringungsstruktur;

c. mit der Änderung des Verformungsverhaltens ist eine Abnahme der Aktivierungsenergie verbunden, was die vorhergehenden Aussagen unterstützt. Nach den Ergebnissen sollte ab ≈ 30 Vol.-% Cr der KGG-Mechanismus überwiegen;

d. die Temperaturabhängigkeit des Cr-Einflußfaktors kann auf die Änderung der Diffusionsgeschwindigkeiten beider Ionenarten mit der Temperatur zurückgeführt werden. Bei hohen Temperaturen könnte die raschere Kationengitterdiffusion, sowie andere zusätzliche Verformungsmöglichkeiten, den Cr-Einfluß (begünstigte Korngrenzen) überspielen (reduzieren). Hingegen ist für tiefere Temperaturen ein gegenläufiger Effekt zu erwarten, d.h. die Korngrenzendiffusion und damit der Einfluß der begünstigten Korngrenzen wird gegenüber der verringerten Kationendiffusion überwiegen.

Verformungsbereich $n > 1$ (s. auch Abschn. 5.1)

Bei der vorausgegangenen Deutung zum Verformungsverhalten des Aluminiumoxids im Bereich $n > 1$ (s. Abschn. 6.1) wurde darauf hingewiesen, daß die Verformung bei hohen n -Werten einige wesentliche, charakteristische Merkmale des diffusionsgesteuerten Versetzungskriechens zeigt, wobei in beiden Verformungsbereichen identische Q -Werte gefunden wurden. Daraus ist zu schließen, daß der gleiche Diffusionsvorgang die Temperaturabhängigkeit der Verformung steuert. Nach den Ergebnissen der viskosen Verformung sollte dies angenähert die Kationendiffusion sein ($Q_K = 140$, $Q_{S/Al^{3+}} = 114$ Kcal/mol).

Man darf annehmen, daß die Verformung der Cermets bei hohen n -Werten sich qualitativ nicht von der des Aluminiumoxids unterscheidet, was insbesondere mit dem Cr-unabhängigen Spannungswert für den n -Übergang (Abb. 54) begründet werden kann. Der Wechsel und die Verformung im Bereich $n > 1$ wird vorwiegend von den Verformungseigenschaften der Al_2O_3 -Kriechmatrix bestimmt. Dieser prinzipiellen Feststellung widerspricht auch der Einwand nicht, daß der gleiche $\sigma_{ÜB}$ -Wert lediglich durch den gegenläufigen Einfluß von abnehmender Versuchstemperatur und Korngröße mit steigendem

Cr-Gehalt erreicht worden sein kann. - Übertragen auf die Temperaturabhängigkeit sollte man demnach auch bei den Cermets in beiden Verformungsbereichen gleiche Aktivierungsenergien erwarten dürfen, die zwischen den Grenzwerten $114 \leq Q_K < 140$ Kcal/mol liegen müßten. Dieser Nachweis ist experimentell für die Konzentration 80/20 Vol.-% Al_2O_3/Cr (Tab.11) und teilweise durch den Versuch o.5o7 (Tab.18, 50/50 Vol.-% Al_2O_3/Cr) angegangen und erbracht worden. Es ist jedoch zu vermuten, daß dies für alle Konzentrationen zutrifft. Die Aktivierungsenergie der Grenzkonzentration (50/50 Vol.-% Al_2O_3/Cr) beträgt $Q_K = 115$ Kcal/mol und könnte somit der Kationendiffusion zugeschrieben werden. Man kann dabei unterstellen, daß die geringere Korngröße und Temperatur eine raschere O^{2-} -Korngrenzdiffusion wahrscheinlicher machen.- Neben den hohen n-Werten würde daher auch die gefundene Aktivierungsenergie ($Q_S \approx Q_K$) einer versetzungsbedingten thermisch-aktivierten Verformung nicht widersprechen.

Gefügeuntersuchungen

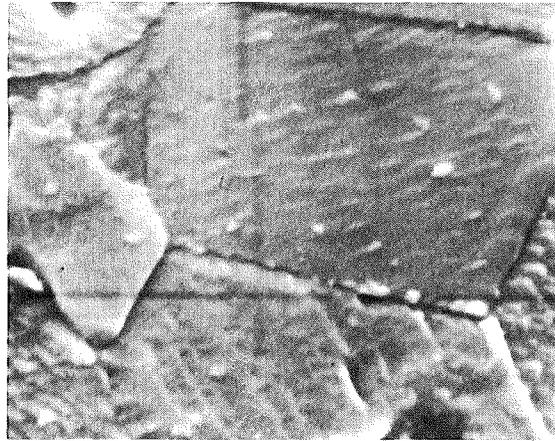
Zur Überprüfung dieser Annahme wurden metallografische Untersuchungen an mit den ≈ 4 verformten Proben verschiedener Cermets vorgenommen und das Gefüge verglichen mit solchen nur gesinteter Proben. Abb.67 zeigt die Aufnahmen von Mikroschliffen, die alle nach dem Bo/Cr-Verfahren angeätzt wurden.

Vergleicht man die verformten Gefüge mit der nur gesinterten Struktur, so sind folgende charakteristische Unterschiede festzustellen:

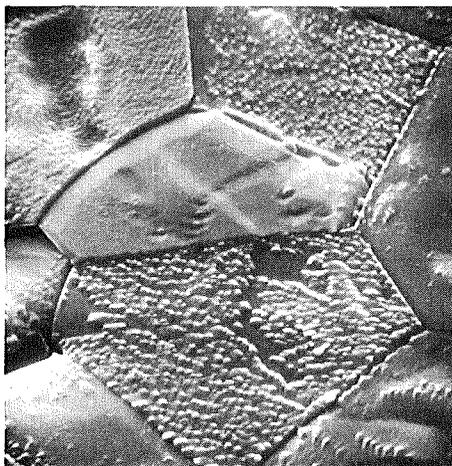
- a. die Körner des nur gesinterten Gefüges (Abb.67a) sind nahezu frei von Ätzgrübchen. In sehr geringem Maße wurden Ausnahmen beobachtet.- Ihre Korngrenzen haben im allgemeinen einen gekrümmten und glatten Verlauf; die Tripelpunkte erscheinen offen;
- b. demgegenüber zeigt das verformte Gefüge ausgesprochen gerade Korngrenzen mit dichten Tripelpunkten, wobei die Korngrenzen oft "verzahnt" erscheinen. Der überwiegende Anteil der Körner ist mit einer mehr oder weniger dichten bzw. ausgeprägten Ätzgrübchenstruktur bedeckt. Hierbei ist anzumerken, dass die Zahl der mit Ätzgrübchen behafteten Körner bei Proben aus dem Verformungsbereich $n = 1$ sehr deutlich geringer war (s. auch Abb.62).



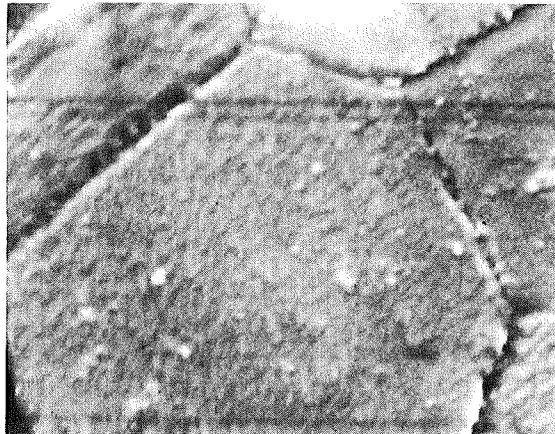
a 4.140 x



b 5.590 x



d 3.150 x



c 5.500 x

Abb. 67: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von verformten und nur gesinterten Al_2O_3 -Gefügeausschnitten verschiedener Cermets (Bo/Cr -geätzt, Elektronenstrahlwinkel 0° und 45°)

- a. Probe o,513, nur gesintert, 50/50 Vol.-% Al_2O_3 /Cr;
- b. Probe o,510, verformt, $n \approx 4$, $T=1320^\circ\text{C}$, s. Abb. 44;
- c. Probe o,510, verformt - s. b);
- d. Probe o,098, verformt, $n \approx 4$, $T=1530^\circ\text{C}$, s. Abb. 31;

Anmerkung: Alle Gefügeaufnahmen sind dem Probenquerschnitt entnommen.

c. die Geometrie der verformten Körner ist verschieden von der des nur gesinterten Materials. Das läßt den Schluß zu, daß die Körner sich verformen konnten, ohne daß aufgrund begrenzter Gleitmöglichkeiten Risse entstanden.

Insgesamt ergibt sich daher aus den Strukturuntersuchungen ein weiteres Indiz dafür, daß die Verformungen im Bereich hoher n -Werte auch bei den Cermets im wesentlichen durch versetzungsbedingte Kriechvorgänge in der Al_2O_3 -Matrix gesteuert wird. Im Übergangsbereich $1 < n < 4$ wäre nicht-viskose Korngrenzgleitung zu vermuten, wie sie an feinkörnigem Al_2O_3 gemessen wurde [42].

7. Zusammenfassung

Es wurde das Kriechverhalten von polykristallinem Aluminiumoxid und $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ -Cermets verschiedener Cr-Konzentrationen unter 4-Punkt-Biegebelastung im Bereich $1280 < T < 1700^\circ\text{C}$ bei Biegespannungen $1 < \sigma_{el} < 7,5 \text{ kp/mm}^2$ untersucht. Die Kriechkurven aller Versuche zeigen ein stationäres Kriechverhalten bis zur größten verwendeten Dehnung von $\approx 2,3\%$ der äußeren Faser.

Aluminiumoxid (Korngröße $\approx 12 \mu\text{m}$, $\rho \approx 95 - 98\%$ TD)

Temperaturwechselversuche ergaben eine spannungsunabhängige Aktivierungsenergie von $Q_K = 140 \pm 17 \text{ kcal/mol}$. Die Spannungsabhängigkeit wurde in σ -Wechselversuchen ermittelt. Sie war im Bereich $1 < \sigma_{el} < 3,5 \text{ kp/mm}^2$ linear ($\epsilon_s \sim \sigma$) und entspricht dem Modell nach Nabarro-Herring. Nach den aus den Kriechdaten errechneten Diffusionskoeffizienten ist die Kationendiffusion im wesentlichen geschwindigkeitsbestimmend.

Im Spannungsbereich $3,5 < \sigma_{el} < 7,5 \text{ kp/mm}^2$ ($T = 1480 - 1530^\circ\text{C}$) wurden höhere Kriechexponenten ($\epsilon_s \sim \sigma^n$ mit $n > 1 - 4$) gefunden. Gefügeuntersuchungen und Härtemessungen belegen, daß an der Verformung maßgebend Gleitprozesse im Korn beteiligt sind. Bei höheren Spannungen im Kriechversuch "vorverformte (Vorprägung)" Proben zeigen anschließend bei geringeren Spannungen wesentlich niedrigere Kriechgeschwindigkeiten als nicht vorgeprägte Proben. Durch ein neues Ätzverfahren kann die versetzungsbedingte Verformung mit Hilfe von Ätzgrübchen nachgewiesen werden.

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ -Cermets

Gefügeuntersuchungen

Für die Kriechuntersuchungen der Cermets wurden Proben verschiedener

Cr-Konzentration (10, 20, 30, 40 und 50 Vol.-% Cr) hergestellt. Die erreichten Dichten lagen bei 95 - 99 % TD. Mit steigendem Cr-Gehalt, bis 30 Vol.-% Cr, nahm die mittlere Korngröße der Al_2O_3 -Matrix von 5 auf 6 μm ab und blieb für Cr-reichere Cermets konstant. Es wird ein hemmender Einfluß des Chrom auf das Al_2O_3 -Kornwachstum vermutet.- Aus den betrachteten Kriechresultaten ist zu folgern, daß ab 30 Vol.-% Cr eine Durchdringungsstruktur auftritt; die "Kriechmatrix" bleibt jedoch auch bei 50 Vol.-% Cr noch Aluminiumoxid.

Kriechverhalten ($T = 1280 - 1530^\circ\text{C}$)

Mit steigendem Cr-Gehalt nimmt die im Verformungsbereich $n = 1$ gemessene Aktivierungsenergie bis 30 Vol.-% Cr-Anteil von $Q_{\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3} = 140 \text{ Kcal/mol}$ auf $Q_{\text{K}} = 115 \pm 10 \text{ Kcal/mol}$ ab; sie bleibt für Cr-reichere Cermets konstant. Aus Einzelmessungen bei hohen Spannungen ist zu extrapolieren, daß in allen Konzentrationen Q_{K} nicht von σ abhängt. Die Spannungsabhängigkeit ist allgemein bis zur Übergangsspannung $\sigma_{\text{UB}} \approx 3,5 \text{ kp/mm}^2$ linear (Verformungsbereich $n = 1$); σ_{UB} entspricht dem Al_2O_3 -Wert, wenngleich für Cermets höherer Cr-Gehalte die Versuchstemperaturen ($T \approx 1300^\circ\text{C}$) und Korngrößen niedriger lagen. - Im σ -Bereich $3,5 < \sigma_{\text{el}} < 6 \text{ kp/mm}^2$ wurden Spannungsexponenten $n > 1 - 4$ gemessen.

Anhand der normierten Kriechresultate im Verformungsbereich $n = 1$ kann gezeigt werden, daß ein Cr-Zusatz von 50 Vol.-% einen Anstieg der Kriechgeschwindigkeit gegenüber dem Aluminiumoxid um den Faktor ≈ 20 bei $T \approx 1450^\circ\text{C}$ bewirkt. Mit höherer Temperatur geht der Cr-Einfluß etwas zurück. Der Verlauf des $\dot{\epsilon}$ -Anstiegs in Abhängigkeit vom Cr-Gehalt kann für konstante Temperaturen im Bereich $1380 < T < 1530^\circ\text{C}$ und Spannungen $\sigma_{\text{el}} < 3,5 \text{ kp/mm}^2$ durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden.

Eine Auswertung der Ergebnisse für das Cermet 50/50 Vol.-% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ im Verformungsbereich $n = 1$ nach dem Korngrenzgleitmodell von Gifkins-Snowden führt auf $(D_b \cdot w)$ -Werte, die mit denen übereinstimmen, die bei Korngrenzgleitung am feinkörnigen Al_2O_3 gefunden wurden. Es wird daher gefolgert, daß mit steigendem Cr-Gehalt ein Übergang im Verformungsmechanismus vom Nabarro-Herring-Kriechen zur Korngrenzgleitung stattfindet, bei der die Kationendiffusion in der Korngrenze

geschwindigkeitsbestimmend sein kann. Die Einwirkung des Chroms wäre somit darin zu sehen, daß mit steigendem Cr-Gehalt die Zahl der zur Korngrenzengleitung "begünstigten Korngrenzen" zunimmt. In Gefügeuntersuchungen konnte Korngrenzengleitung nachgewiesen werden. Seltener wurden Kornverformungen beobachtet, die auf eine versetzungsbedingte Anpassung schließen lassen.

Messungen an porösen Cermets zeigen, daß die Porosität $\dot{\epsilon}$ zusätzlich erhöht. Der Zuwachs entspricht einem für Al_2O_3 extrapolierten Verlauf der Form $\dot{\epsilon}_{S/P} / \dot{\epsilon}_{S/P_B} = 1 + 0,044 \cdot P^2$, mit P = Porosität [%], $\dot{\epsilon}_{S/P}$ = $\dot{\epsilon}$ der porösen Probe und $\dot{\epsilon}_{S/P_B}$ = $\dot{\epsilon}$ der jeweils dichtesten Probe. Die Porosität hatte keinen meßbaren Einfluß auf die Aktivierungsenergie des Kriechens. Aus den Resultaten ist zu entnehmen, daß die Poren vorwiegend in der Al_2O_3 -Matrix verteilt sind. Chromgehalt und Porosität beeinflussen das Kriechverhalten in unterschiedlicher Weise.

Die Verformung der Cermets im Bereich $n > 1$ ist bei hohen n -Werten im wesentlichen durch thermisch aktiviertes Versetzungskriechen bestimmt. Strukturuntersuchungen zeigen homogene Kornverformungen; nach geeigneter Anätzung sind bei dem überwiegendem Teil der Al_2O_3 -Körner Ätzgrübchen zu beobachten.

Insgesamt geht aus der Untersuchung hervor, daß die Verformung der Al_2O_3 /Cr-Cermets bis 50 Vol.-% Cr-Anteil prinzipiell durch das Kriechverhalten der Al_2O_3 -Matrix kontrolliert wird. Dieses Ergebnis dürfte auf Oxid-Cermetsysteme allgemein zutreffen, sofern der Kriechwiderstand der Oxidphase deutlich höher ist als der des metallischen Dispergenten. Es ist weiter zu entnehmen, daß die Möglichkeit in einem oxidischen Werkstoff innere Spannungskonzentrationen plastisch abzubauen, durch die bloße Zugabe einer metallischen Komponente nur begrenzt verbessert werden kann. Dazu wären andere Maßnahmen erforderlich, die die Verformungsvorgänge im Oxid selbst erleichtern, oder man müßte Mikrostrukturen erzielen, die das Deformationsverhalten der metallischen Komponente maßgebend werden lassen.

8. Literaturverzeichnis

- [1] J.R. Tinklepaugh, W.B. Crandall: "Cermets" Reinhold Publishg. Corp., New York, 1960
- [2] F. Thümmler: "Cermet- und Dispersionsbrennstoffe für nukleare Anwendungen" in Fachbericht Tagung Konstanz 1970 "Verbundwerkstoffe" der Dt. Ges. f. Metallkde.
- [3] F. Thümmler: Ber. Dt. Keram. Ges. 46 (1969) S. 321
- [4] G. Ondracek, K. Splichal: "Cermets in Zustandsdiagrammen", Ber. Dt. Keram. Ges. 48 (1971), 8, S. 343 - 354
- [5] H. Hübner: "Partikelwachstum und Kriechverhalten von feindispersen UO_2 -Mo-Cermets im Temperaturbereich von 1450 - 2000°C", Dissertat. Naturwiss. Fak. Universität Erlangen-Nürnberg (1971)
- [6] A.R. Blackburn, T.S. Shelvin: "Fundamental Study and Equipment for Sintering a. Testing of Cermet Bodies" (I-IV), J. Am. Ceram. Soc. 32 (1949), 3, S. 91 ff;
34 (1951), S. 327, S. 363
- [7] T.S. Shelvin: "Fundamental Study for Sintering a. Testing Cermet Bodies", J. Am. Ceram. Soc. 38 (1955) S. 450 ff
- [8] T.S. Shelvin, C.A. Hauck: "Alumina Base Cermets", Part 1 WADC-TR 54-173 (1954)
- [9] F. Eisenkolb, W. Schatt: "Herstellung und Prüfung von Sinterkörpern aus Al_2O_3 -Cr", Wiss. Z. d. TH Dresden, 6 (1956/57) H. 2
- [10] J.B. Huffadine: "The Fabrication and Properties of Cr- Al_2O_3 and Mo-Cr- Al_2O_3 -Cermets", Powd. Met. 1 (1958)

- [11] W. Schatt: "Untersuchungen an Sinterkörpern aus Tonerde und Cr", Diss. TH Dresden, 1959
- [12] A.S. Wlasow: " Ausnutzung der exothermen Reaktion bei der Herstellung von Cermets Cr-Al₂O₃", Ogneupory 28 (1963) 5, S. 232 - 234
- [13] A.C.D. Chaklader, M.N. Shetty: " Ceramic Metal-Composites by Reactive Hot-Pressing", Transact. Met. Soc. AIME, 233 (1965) S. 144o
- [14] I.V. Fedina, P.D. Kalitin: "Influence on Sintering Conditions on Some Properties of Metal-Aluminium Oxide Cermets", Sov. Powd. Met. a. Met. Ceram. 6 (1968)
- [15] E.M. Onitsch-Modl: "Sinterverhalten, Mikrogefüge und Eigenschaften von Cr-Al₂O₃-Cermets", in "De Re Metallica", Plansee-Sem. Reutte/Tirol, Metallwerk Plansee (1955), S. 427
- [16] W. Schatt in: F. Eisenkolb und F. Thümmler: "Fortschritte der Pulvermetallurgie", Bd. II, S. 642 ff., Akademie Verlag, Berlin (1963)
- [17] F.R.N. Nabarro: "Deformation of Crystals by the Motion of Single Ions", 'Rep. on Conf. on Strength of Solids', Phys. Soc. of London, (1948) S. 75 ff.
- [18] C. Herring: "Diffusional Viscosity of a Polycrystalline Solid", J. App. Phys. 21, H. 5 (1950), S. 437 - 445
- [19] F. Garofalo: "Fundamentals of Creep and Creep-Rupture in Metals", Macmillan Series in Mat. Science, The Macmillan Comp., New York (1965)
- [20] G.R. Terwilliger: "Creep of Polycrystalline Magnesia", Ph.d.Diss. Dep. Mech. Eng., Univ. of Utah, Aug. (1968)

- [21] M.F. Ashby, R. Raj: Rep. No. 2, Contr. ONR Noo o/4-67-A, o298 - oo2o, NR-o31-732, June (197o)
- [22] R.L. Coble: "A Model for Boundary Diffusion Controlled Creep in Polycrystalline Materials", J. App. Phys. 34 (6) (1963) S. 1679 - 1682
- [23] J.E. Dorn, J.D. Mote: "Physical Aspects of Creep" in: A.M. Freudenthal, "High Temperature Structure and Materials", Proc. of the 3rd Symp. on Naval Mechanics (1964) S. 95 ff.
- [24] R.C. Gifkins, K.U. Snowden: "Mechanism for Viscous Grain-Boundary Sliding", Nature, Vol. 212 (1966), S. 916 - 917
- [25] R.C. Gifkins, K.U. Snowden: "The Stress Sensitivity of Creep at Low Stresses", Transact. of the Met. Soc. of AIME 239, 6 (1967) S. 91o ff.
- [26] R.C. Gifkins: "Diffusional Creep Mechanism", J. Am. Ceram. Soc. 51, 2 (1968) S. 69 - 71
- [27] H.F. Ryan, J.W. Suiter: "Grain Boundary Topography in Tungsten", Phil. Mag. 1o, 1o (1964) S. 727 - 29
- [28] R.C. Gifkins: "Superplasticity during Creep", J. Inst. Met. 95, (1967) S. 373 - 377
- [29] J.A. Stavrolakis, F.H. Norton: "Measurement of the Torsion Properties of Alumina and Zirkonia at Elevated Temperatures", J. Am. Ceram. Soc. 32, No. 9 (195o), S. 263 - 268
- [3o] R.C. Folweiler: "Creep Behaviour of Pore-Free Polycrystalline Aluminium Oxide", J. App. Phys. 32, 5 (1961) S. 773 - 778

- [31] Y. Oishi, W.D. Kingery: "Self-Diffusion in Single Crystal and Polycrystalline Aluminium Oxide", J. Chem. Phys. 33, 2 (1960) S. 480 - 486
- [32] A.E. Paladino, W.D. Kingery: "Aluminium Ion Diffusion in Aluminium Oxide", J. Chem. Phys. 37, 5 (1962) S. 957 - 962
- [33] S.J. Warshaw, F.H. Norton: "Deformation Behaviour of Polycrystalline Aluminium Oxide", J. Am. Ceram. Soc. 45, 10 (1962) S. 479 - 486
- [34] R.C. Coble, Y.H. Gnerard: "Creep of Polycrystalline Aluminium Oxide", J. Am. Ceram. Soc. 46, 7 (1963) S. 353 - 354
- [35] A.E. Paladino, R.C. Coble: "Effect of Grain Boundaries on Diffusion Controlled Processes in Aluminium Oxide", J. Am. Ceram. Soc. 46, 3 (1963) S. 133 - 136
- [36] S.B. Austermann: "Self-Diffusion in Beryllium Oxide", J. Nucl. Mat. 14 (1964) S. 248 - 257
- [37] R.E. Mistler, R.L. Coble: "Rate-Determining Species in Diffusion-Controlled Processes in Al_2O_3 ", J. Am. Ceram. Soc. 54, 1 (1971) S. 60 - 61
- [38] E.M. Passmore, T. Vasilos: "Creep of Dense, Pure, Fine-Grained Aluminium Oxide", J. Am. Ceram. Soc. 49, 3 (1966) S. 166 - 168
- [39] H. Tagai, T. Zisner: "High Temperature Creep of Polycrystalline Magnesia: I, Effect of Simultaneous Grain Growth", J. Am. Ceram. Soc. 51, 6 (1968) S. 303 - 310
- [40] A. Mocerlin, W.D. Kingery: "Creep Deformation in MgO-Saturated-Large Grain-Size Al_2O_3 ", J. Am. Ceram. Soc. 54, 7 (1971) S. 339 - 341

- [41] W. Dawihl, E. Klingler: "Über das Kriechverhalten von Sinterkörpern aus Aluminiumoxid im Temperaturbereich von 1200°C unter dem Einfluß von Druckspannungen", Ber. DKG 42, 7 (1965) S. 270 - 274
- [42] A.N. Heuer, R.M. Cannon, N.J. Tighe: "Plastic Deformation in Fine-Grain Ceramics", in: J.J. Burke, N.L. Reed, V. Weiss "Ultrafine Ceramics", Proc. of 15th Arm. Mat. Res. Conf. Sagamore Aug. (1968) S. 339 - 365
- [43] R. Chang: "High Temperature Creep and Anelastic Phenomena in Polycrystalline Refractory Oxides", J. Nucl. Mat. 2 (1959) S. 174 - 181
- [44] J.H. Hensler, G.V. Cullen: "Grain Shape Change During Creep in Magnesium Oxide", J. Am. Ceram. Soc. 50, 11 (1967) S. 584 - 585
- [45] B.Y.A. Pinés: "Directional Self-Diffusion Phenomena in Metals and Alloys", Z. metal. metalloved 24, 5 (1967) S. 893 - 908
- [46] G.W. Greenwood: "The possible Effects on Diffusion Creep of Some Limitation of Grain Boundaries as Vacancy Sources or Sinks", Script. Met. 4, 3 (1970) S. 171 - 174
- [47] R.C. Rossi, R.M. Fulrath: "Final Stage Densification in Vacuum-Hot-Pressing of Alumina", J. Am. Ceram. Soc. 48, 11 (1965) S. 558 - 564
- [48] D.L. Johnson, J.B. Cutler: "Diffusion Sintering", II, J. Am. Ceram. Soc. 46, 11 (1963) S. 545 - 550
- [49] C.W. Hewson, W.D. Kingery: "Effect of MgO and Mg TiO₃ Doping on Diffusion-Controlled Creep of Polycrystalline Aluminium Oxide", J. Am. Ceram. Soc. 50, 4 (1967) S. 218 - 219

- [50] V.S. Bakunov, D.N. Poluboyarinov: "Creep in Polycrystalline Al_2O_3 at High Temperatures", Refractories 32 (1967) S. 41- 49
- [51] T. Sugita, J.A. Pask: "Creep of Doped Polycrystalline Al_2O_3 ", J. Am. Ceram. Soc. 53, 11 (1970)
- [52] E.K. Beauchamp, G.S. Baker, P. Gibbs: "Impurity Dependence of Creep of Polycrystalline Alumina", AD 261241 (1961)
- [53] R. Chang: "Creep of Al_2O_3 Single Crystals", J. Appl. Phys. 31, 3 (1960) S. 484 - 87
- [54] J.M. Lifshitz: "On the Theory of Diffusion-Viscous Flow of Polycrystalline Bodies", Sov. Phys. JETP 17, 4 (1963) Okt. S. 909 - 920
- [55] G.B. Gibbs: "The Role of Grain Boundary Sliding in High Temperature Creep", Mater. Scie. Eng. 2 (1967/1968) S. 269 - 272
- [56] R.C. Gifkins, T.G. Langdon; "Grain Boundary Displacement Due to Diffusional Creep", Script. Metall. 4 (1970) S. 563 - 567
- [57] R.N. Stevens: "Grain Boundary Sliding in Metals", Met. Reviews, 11 (1966) S. 129 - 143
- [58] R.L. Bell, C. Graeme-Barber: "Surface and Interior Measurements of Grain Boundary Sliding During Creep", J. Mat. Scie. 5 (1970)
- [59] R.N. Stevens: "Grain-Boundary Sliding and Diffusion Creep in Polycrystalline Solids", Phil.Mag. 23/1971

- [60] T.H. Alden: "The Origin of Superplasticity in Sn-5 % Bi-Alloy", Acta Met. 15 (1967) S. 469
- [61] R.C. Gifkins: "Diffusional Creep Mechanisms", J. Am. Ceram. Soc. 51, 2 (1968) S. 69 - 72
- [62] R.v. Mises: Z. Angew. Mathe. u. Mechan. 8 (1928) S. 161
- [63] J. Weertmann: "Theory of Steady-State Creep Based on Dislocation Climb", J. Appl. Phys. 26, 10 (1955) S. 1213 - 1217
- [64] W.M. Armstrong, W.R. Irvine: "Creep of Urania Based Solid Solutions", J. Nucl. Mat. 12, 3 (1964) S. 261 - 270
- [65] M.S. Seltzer, J.S. Perrin, A.H. Clauer, B.H. Wilcox: "A Review of Creep Behaviour of Ceramic Nuclear Fuels", React. Technology 14, 2 (1971) S. 99 - 135
- [66] P.E. Evans: "Creep in Yttria- and Scandia-Stabilized Zirconia", J. Am. Ceram. Soc. 53, 7 (1970) S. 365 - 369
- [67] J.H. Hensler, G.V. Cullen: "Stress, Temperature and Strain Rate in Creep of Magnesium Oxide", J. Am. Ceram. Soc. 51, 10 (1968) S. 557 - 559
- [68] E. Passmore, A. Moschetti, T. Vasilos: "The Brittle-Ductile Transition in Polycrystalline Aluminium Oxide", Philosoph. Mag. 13 (1966)
- [69] R.M. Spriggs, J.B. Mitchell, T. Vasilos: "Mechanical Properties of Pure, Dense Aluminium Oxide as a Function of Temperature and Grain Size", J. Am. Ceram. Soc. 47, 7 (1964) S. 323 - 327

- [70] H. Conrad, G. Ston, K. Janowski: "Yielding and Flow of Sapphire (α -Al₂O₃-Crystals) in Tension and Compression", Transact. of the Metall. Soc. of AIME 233 (1965) S. 889 - 897
- [71] R.L. Bertolotti, W.D. Scott: "Compressive Creep of Al₂O₃ Single Crystals", J. Am. Ceram. Soc. 54, 6 (1971) S. 286 - 291
- [72] R.L. Bertolotti: "Creep of Aluminium Oxide Single Crystals and Biocrystals", Ph. D. Diss. Univ. of Washington, Dep. Mining Metall. and Ceram. Eng., March 1970
- [73] W.G. Rogers, G.S. Baker, P. Gibbs: "'Creep in Aluminium Oxide", Proc. of Conf. on the Mechanical Prop. of Eng. Ceramics at North Carolina, State College at Raleigh, N.C., March 1960
- [74] L.J. Trostel: "Compressive Creep of High Purity Aluminium Oxide Refractories", Ceram. Bull. 48, 6 (1969)
- [75] P.F. Becher: "Crystalline Deformation and Grain Boundary Behavior in Aluminium Oxide", Ph. D. Diss, North Carolina State Univ. at Raleigh, Dep. of Mat. Eng. (1970)
- [76] A.H. Heuer: "Plastic Deformation in Polycrystalline Alumina", Proceedings of the British Ceramic Soc., 1970, No.15
- [77] P.F. Becher: "Deformation Substructure in Polycrystalline Alumina", J. Mat. Sci, 6 (1971) S. 275 - 280
- [78] M.P. Matveeva, V.A. Morozov: "Study of Creep of Cast and Wrought Chromium in vacuo", in: M. V. Pridantser "Structure and Properties of Heat-Resistant Metals and Alloys", NASA TT F-557, S. 20 - 26
- [79] H. W. Paxton, E.G. Gondolf
Archiv Eisenhüttenwesen 30 (1959) S.55

- [80] W.C. Hagel:
"Self-Diffusion in Solid Chromium",
Transact. AIME 224 (1962) S. 430
- [81] S.Z. Bokstein, S.T. Kishkin, M.L. Moroz:
Zavods. Labs. 33 (1957) S. 316
- [82] T.J. Ready, W.V. Green, H.D. Lewis: "Fabrication and Evaluation
of Powder-Rolled Tungsten-Uranium Dioxide Dispersions",
LA 2485
- [83] D.J. Gooch, G.W. Groves: "Prismatic Slip in Sapphire",
J. Am. Ceram. Soc. 55, 2 (1972) S. 105
- [84] E.N. Bunting: "Phase Equilibria in the System $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ",
J. Res. Nat. Bur. Stand. 6, 6 (1931) S. 947 - 49
- [85] A.H. Schultz, V.S. Stubican: "Separation of Phases by
Spinodal Decomposition in the Systems $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ and
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ", J. Am. Ceram. Soc. 53, 11 (1970)
S. 613 - 616
- [86] J.R. Stephens, W.D. Klopp: "High Temperature Creep of
Polycrystalline Chromium", J. Less Com. Met. 27 (1972), S. 87-94
- [87] A. Delesse: "Pour determiner la Composition des Voches",
Ann. des Mines 13 (1848) S. 379
- [88] G. Ondracek: "Quantitative Gefügeanalyse zur Bestimmung von
Formfaktoren, Verteilungsgraden und anderen Gefügemerkmalen",
in: R. Mitsche, F. Jeglitsch, G. Petzow: "Fortschritte in
der Metallographie", Sonderbd. 3, S. 263 - 274, Dr.Riederer
Verlag GmbH., Stuttgart, 1972

- [89] Druckschrift, Fa. Zeiß, Oberkochen Nr. G 34 - 902 - d und Nr. 34 - 901, Teilchengrößenanalysator TGZ 3
- [90] R. Groß: "Beitrag zur Untersuchung des Einflusses der Verdichtungsmethode auf das Sintergefüge von Al_2O_3 -Probekörpern", KFK 1129, März 1970
- [91] S. Timoshenko: "Strength of materials, Part II: Advanced theory and problems", 3. Auflage, 1963, S. 523 - 530, Van Nostrand Co.
- [92] S. Timoshenko: "Strength of Materials, Part I", 2. Ausg. 1955, S. 92, Van Nostrand Co.
- [93] H. Dubbel: "Taschenbuch für den Maschinenbau", Bd. I, 10. Auflg., 1952, S. 382, Springer Verlag, Berlin
- [94] J.E. Dorn: "Creep and Recovery", Am. Soc. Met., Cleveland, Ohio, 1957
- [95] C. Zener, J.H. Hollomon: "Effect of strain rate upon plastic flow on steel", J. App. Phys. 15 (1944) S. 22
- [96] B. Schulz: Diss. demnächst (Univ.Karlsruhe, Inst.für Werkstoffkunde II)
- [97] R.M. Spriggs, T. Vasilos: "Functional Relation Between Creep Rate and Porosity for Polycrystalline Ceramics", J. Am. Ceram. Soc. 47, 1 (1964) S. 47 - 48
- [98] J.D. McClelland: "Kinetics of Hot Pressing", Rep. No. NAA-SR-5591, Contract AT-11-1-GEN-8, Atomics International, Div. of North Americ. Aviation, Jan. 1961
- [99] R.L. Coble, W.D. Kingery: Effect of Porosity on Physical Properties of Sintered Alumina", J. Am. Ceram. Soc. 39, 11 (1956 (S. 377 - 385

- [100] T. Vasilos, R.M. Spriggs: "Pressure Sintering: Mechanisms and Microstructures for Alumina and Magnesia", J. Am. Ceram. Soc. 46, 11 (1963) S. 493 - 96
- [101] R.E. Fryxell, B.A. Chandler: "Creep, Strength, Expansion and Elastic Moduli of Sintered BeO as a Function of Grain Size, Porosity and Grain Orientation", J. Am. Ceram. Soc. 47, 6 (1964) S. 283 -291
- [102] D. Brucklacher, W. Dienst: "Creep Behaviour of Ceramic Nuclear Fuels under Neutron Irradiation", J. Nucl. Mat. 42 (1972) S. 285 - 296
- [103] S.M. Copley, J.A. Pask: "Deformation of Polycrystalline Ceramics" In: W.W. Kriegel, H. Palmour "Materials Science Research 3", Plenum Press, NY (1966) S. 189-224 / s.b. S. 206 - 207
- [104] P. Gibbs: "Imperfection Interactions in Aluminium Oxide", in: W.D. Kingery "Kinetics of High-Temperature Processes", John Wiley, Inc. NY (1959) S. 21 - 30
- [105] W.G. Johnston:
"Dislocation Etch Pits in Non-Metallic-Crystals"
in: J.E. Burke
Prog. in Ceram. Sc., Vol. 2 (1962)
Pergamon Press N. 4
- [106] R.B. Day and R.J. Stokes:
"Mechanical Behaviour of Polycrystalline Magnesium Oxide at High Temperatures."
J. Amer. Ceram. Soc. 49, 7. (1964)
S. 323 - 327
- [107] H. Brunner and N.J. Grant:
"Deformation Resulting from Grain Boundary Sliding".
Trans. AIME 215, 1 (1959) S. 48 - 56

- [108] R.E. Mistler:
"Grain Boundary Diffusion and Boundary Migration Kinetics
in Aluminum Oxide, Sodium Chloride and Silver".
Diss., M.J.T. (1967)
- [109] R. Chang:
"Diffusion Controlled Deformation and Shape Changes in
Nonfissionable Ceramics" in: A. Bolfax and
J.H. Handwerk, Proc. Conf. Nucl. Appl. of Nonfiss. Ceramics.
Amer. Nucl. Soc., Hinsdale III (1966)
- [110] S.L. Johnson and L. Berrin:
"Grain Boundary Diffusion in the Sintering of Oxides".
in: G.C. Kuczinsky, N.A. Hooton, and C.G. Gribbon:
"Sintering and Related Phänomena".
Gordon and Breach, Sc. Publ., N.Y. (1967)
- [111] W. Blum
"Stationäre Verformung von polykristallinem Natriumchlorid"
Erlangen-Nürnberg, Techn.Fakultät, Diss. 1969

