



KfK 2675  
August 1978

# Kriechen von reaktionsgesintertem Siliziumnitrid

G. Grathwohl  
Institut für Material- und Festkörperforschung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

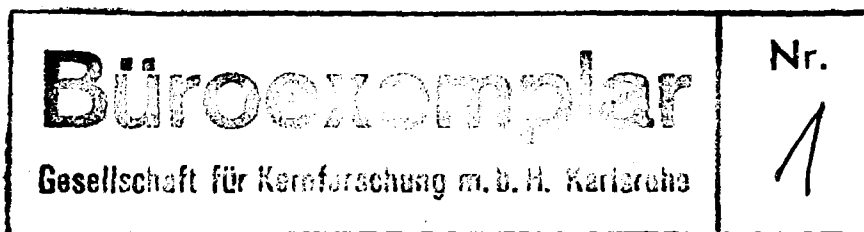


KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE  
Institut für Material- und Festkörperforschung

KfK 2675

KRIECHEN VON REAKTIONSGESINTERTEM SILIZIUMNITRID x)

Georg Grathwohl



Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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



## Zusammenfassung

Reaktionsgesintertes Siliziumnitrid (RBSN) ist einer der führenden Vertreter einer Gruppe von "Hochleistungskeramiken", die für den Einsatz z.B. in der Gasturbine entwickelt werden. Die vorliegende Arbeit untersucht das Kriechverhalten des RBSN sowohl unter grundsätzlichen Gesichtspunkten als auch unter dem Aspekt der technischen Einsetzbarkeit. Eine Auswahl handelsüblicher RBSN-Qualitäten, die die jüngste Entwicklung dieses neuen Werkstoffs repräsentieren, stellt die werkstoffliche Grundlage des Versuchsprogramms dar.

Nach einer einführenden Darstellung möglicher Kriechmechanismen keramischer Werkstoffe wird eine Zusammenstellung der bisher veröffentlichten Ergebnisse zum RBSN-Kriechverhalten gegeben. Dabei wird der heutige Kenntnisstand über Aufbau und Gefüge sowie deren Eigenschaften und Parameter wiedergegeben, die das mechanische Hochtemperaturverhalten des RBSN beeinflussen. Die Kriechversuche werden in 4-Punkt-Biegeanordnung unter Spannungen zwischen 30 und 130 MN/m<sup>2</sup> bei Temperaturen von 1000 bis 1500°C in Luft und Vakuum durchgeführt. Der Einfluß von Voroxidationsglühungen auf das Kriechverhalten wird untersucht.

Im Vakuum zeigen verschiedene RBSN-Probenserien Unterschiede im Kriechverhalten, die mit der unterschiedlichen Porosität erklärt werden können. Dagegen werden an Luft erheblich größere Unterschiede gemessen. Das Kriechverhalten korreliert mit der inneren Oxidation des RBSN. Cristobalitprofile über den Probenquerschnitt werden röntgenographisch, Profile des gesamten SiO<sub>2</sub>-Gehaltes durch Analysen mit der Mikrosonde, mit einer  $\alpha$ -Teilchen-Rückstreuungsmethode und mittels chemischer Analyse bestimmt. Das Ausmaß der inneren Oxidation hängt vom Gefüge, besonders von der Porenvolumenverteilung und vom Zeit-Temperatur-Schema der Glühung ab. Spannungsexponenten ( $1,2 \leq n \leq 1,8$ ) und Aktivierungsenergien des Kriechens ( $320 \text{ kJ/mol} \leq Q \leq 640 \text{ kJ/mol}$ ) weisen daraufhin, daß viskose Verformung von oxidischen Phasen, verbunden mit einer fortschreitenden Zerstörung des Gefüges aufgrund der mit der feinstverteilten Porosität kooperierenden Gleit- und Aufreißvorgänge an den Korngrenzen, das Kriechverhalten bestimmt. Sehr kleine Bruchdehnungen ( $< 1\%$ ), das Fehlen von tertiären Kriechbereichen und von makroskopischen Rissen, sowie Porenvergrößerung während des Kriechens bestätigen das Verformungsmodell. Gründe für die ungewöhnlich starke Ausprägung des primären Kriechbereichs, wie die Spannungsverteilung in der Biegeprobe während des Kriechversuchs, die Viskositätserhöhung der oxidischen Phasen aufgrund der Ca-Verarmung im Probeninnern und die Kristallisation des amorphen SiO<sub>2</sub> während des Kriechversuchs werden diskutiert. Die Erfüllung der für Gasturbinenlaufschaufeln aufgestellten Bedingung einer minimalen Kriechdehnung über die Lebensdauer wird für die neueren RBSN-Qualitäten festgestellt.

## Abstract

### Creep of reaction-sintered silicon nitride

Reaction-sintered silicon nitride (RBSN) is one of the leading ceramics for high performance applications e.g. for the small gasturbine. This study has two objectives: creep of RBSN is investigated under more fundamental aspects and in view of the engineering requirements as well. The experimental programme is carried out with some materials of industrial origin representing the recent development of RBSN.

An introduction in high-temperature creep mechanisms of ceramics is followed by a synopsis of the published creep results of RBSN. Today's knowledge about structure, microstructure and properties influencing the mechanical behaviour of RBSN at high temperatures is summarized. The creep experiments are performed in a 4-point-bending mode under bending stresses between 30 and 130 MN/m<sup>2</sup> at temperatures from 1000 up to 1500°C in air and in vacuo. In addition, the influence of preoxidation-treatment on creep is studied.

Different RBSN-qualities show differences in their creep behaviour under vacuum conditions which can be explained with their different porosities. However, much larger differences are measured in air. The creep behaviour correlates with the internal oxidation of RBSN. The extent of this oxidation is determined in the form of profiles of Cristobalite measured by X-ray diffraction analysis and total SiO<sub>2</sub>-profiles obtained by electron microprobe analysis, by an  $\alpha$ -particles-backscattering technique and by chemical analysis. These profiles depend on the microstructure, mainly on the pore size distribution and on the time-temperature schedule. Stress exponents ( $1,2 \leq n \leq 1.8$ ) and activation energies for creep ( $320 \text{ kJ/mol} \leq Q \leq 640 \text{ kJ/mol}$ ) allow to describe the deformation mode, the creep rate being controlled by the viscous flow of oxide phases leading to a progressive destruction of the microstructure. Sliding and separating processes on the grain boundaries have to be seen as cooperating with the pores which are extremely fine distributed. Very small rupture strains ( $< 1\%$ ), the absence of tertiary creep rates and of large cracks and the measured coarsening of the pores during creep solidify the suggested deformation mode. Reasons for the large extension of the primary creep range as the stress redistribution during creep, further the increase of the viscosity of the oxide phases because of the loss of Ca in the specimen interior and the crystallisation of the amorphous silica during creep are discussed. It is confirmed that the measured creep rates - at least for the recently developed RBSN-qualities - meet the postulated figures for the technical performance of a RBSN turbine blade.

## Inhaltsübersicht

	Seite
1.	1
2.	6
2.1	8
2.1.1.	9
2.1.2.	13
2.1.3.	16
2.1.4.	18
2.2.	24
2.2.1.	25
2.2.2.	26
2.2.3.	30
2.2.3.1.	30
2.2.3.2.	34
2.2.3.3.	35
2.2.3.4.	37
3.	42
3.1.	42
3.2.	48
3.3.	52
3.4.	56
4.	64
4.1.	64
4.2.	69
4.2.1.	69
4.2.2.	74
4.3.	74

	Seite	
5.	Versuchsergebnisse	79
5.1.	Abhängigkeit des Kriechens vom Umgebungsmedium	79
5.2.	Vergleich des Kriechverhaltens verschiedener Proben- serien	83
5.3.	Kriechen nach thermisch-oxidativen Vorbehandlungen	85
5.4.	Untersuchungen zum Verlauf der Kriechkurve	89
5.5.	Das Kriechverhalten nach Spannungswechseln	95
5.6.	Temperaturabhängigkeit des Kriechens	98
5.7.	Ergebnisse zur Kriechbruchdehnung	102
5.8.	Abhängigkeit des Kriechens vom Probenvolumen	105
5.9.	Untersuchung des Oxidationsverhaltens im Kriechversuch	108
5.10.	Gefüge- und Phasenanalyse der Proben	110
6.	Diskussion	126
6.1.	Einfluß der inhomogenen Spannungsverteilung auf die Kriechergebnisse	126
6.2.	Oxidation und ihr Einfluß auf das Kriechen	136
6.3.	Kriechmechanismus	142
7.	Zusammenfassung und Schlußfolgerungen	145
	Literaturverzeichnis	148



## 1. Einführung und Problemübersicht

Die Entwicklung von neuen Werkstoffen stellt eine wichtige Aufgabe werkstoffwissenschaftlicher Forschung dar. Sie dient dazu, Werkstoffe, deren Rohstoffbasis unsicher ist, deren Einsatz als unwirtschaftlich angesehen wird, oder deren Eigenschaften unzureichend sind, durch geeignetere Materialien zu ersetzen. In den letzten Jahren ist die wirtschaftliche Untersuchung der Werkstoffbasis vieler technischer Bereiche durch eine stärkere Betonung der Rohstoffforschung in ein neues Stadium getreten /1/. Die Gegenüberstellung des Rohstoffverbrauchs und der zur Verfügung stehenden Rohstoffvorkommen sowie der erreichten und angestrebten Werkstoffeigenschaften erklärt das steigende Interesse an Forschungsarbeiten, die die Entwicklung und Sicherung der technischen Werkstoffbasis zum Ziel haben. Die für die jeweilige Wirtschaftlichkeitsberechnung gültigen Ansätze werden entscheidend von den Ergebnissen solcher Arbeiten geprägt. In diesem Zusammenhang nehmen keramische Werkstoffe ganz allgemein eine besondere Stellung ein. Untersuchungen zur Rohstoffsicherung, zu den Eigenschaftsprofilen zur Wirtschaftlichkeit und zur Umweltbelastung bei der Herstellung und beim Einsatz lassen in wichtigen Anwendungsgebieten für keramische Werkstoffe einen günstigeren Einsatz als für Metalle erwarten /2,3/.

Die Hochtemperatureigenschaften keramischer Werkstoffe haben in den letzten 3 bis 4 Jahrzehnten zu wiederholten Versuchen geführt, die auf dem Einsatzgebiet der höchstwarmfesten Legierungen bisher verwendeten Metalle durch keramische Werkstoffe zu ersetzen. Als charakteristischer technischer Anwendungsfall steht dabei die Beschaulung von Gasturbinenlaufrädern im Mittelpunkt. Diese im 2. Weltkrieg mit Oxidkeramik begonnenen Arbeiten haben die Entwicklung einer "Hochleistungskeramik" zum Ziel. In mehreren Ansätzen wurden neben Oxiden, Karbiden, Nitriden, Siliziden und porzellanähnlichen Werkstoffen auch Keramik-Metall-Verbundsysteme (Cermets) untersucht. Das Ziel, solche Systeme als Konstruktionsmaterialien bei hohen Temperaturen einzusetzen, wurde bisher nicht erreicht.

Nach vergleichenden Studien, in die bis zu 250 keramische Materialien

einbezogen wurden, rückten seit etwa 20 Jahren Siliziumnitrid und Siliziumkarbid in den Mittelpunkt dieser Entwicklung /4,5,6,7/. Gestützt durch staatliche Förderungsprogramme wurden diese Arbeiten in der neuesten Zeit im In- und Ausland erheblich verstärkt /8,9,10 11/. Die Einsatzmöglichkeiten von Siliziumnitrid, Siliziumkarbid und verschiedenen Glaskeramiken in der Gasturbine sind in zahlreichen Arbeiten diskutiert und die Zukunftsaussichten dargelegt worden /12, 13,14,15,16/. Bei einer erfolgreichen Durchführung der laufenden Forschungs- und Entwicklungsprogramme sollten die beträchtlichen Anstrengungen in der Industrie, in Forschungs- und Hochschulinstituten innerhalb des nächsten Jahrzehnts zur technischen Realisierung einer Gasturbine mit keramischen Komponenten führen.

Anhand des Beispiels der Gasturbine wird in Bild 1 das auf der Technologie, Strukturmechanik und Wirtschaftlichkeit basierende Potential eines in der Zukunft möglicherweise in großen Mengen eingesetzten Hochtemperaturwerkstoffs Siliziumnitrid dargelegt. Ausschlaggebend für die

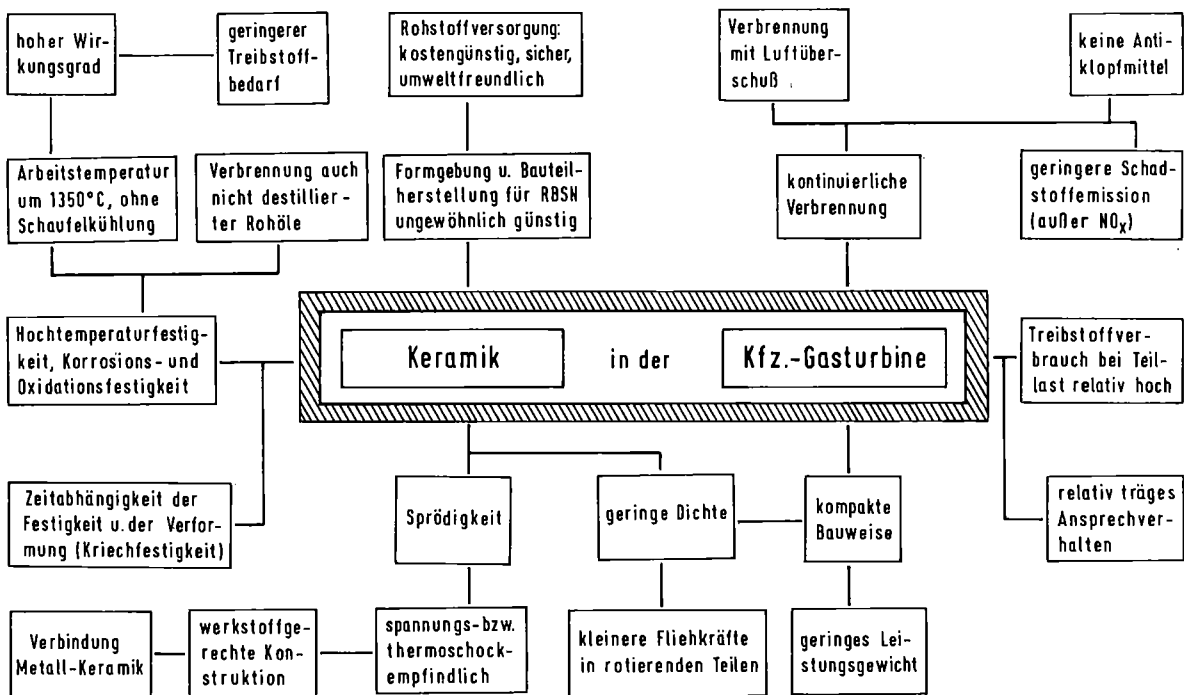


Bild 1: Merkmale einer Kraftfahrzeug-Gasturbine mit keramischen Komponenten

hervorragende Stellung des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  gegenüber konkurrierenden Werkstoffen ist die Temperaturwechselbeständigkeit, die auf der geringen thermischen Ausdehnung und, insbesondere beim heißgepreßten Werkstoff (HPSN), auf der hohen Festigkeit beruht. Die Festigkeit des reaktionsgesinterten Siliziumnitrids (RBSN) liegt zwar insgesamt bei tieferen Werten als die des HPSN, sie zeigt jedoch nicht den für HPSN typischen Abfall bei Temperaturen über  $1000^\circ\text{C}$ , sondern verläuft bis zu Temperaturen von mindestens  $1400^\circ\text{C}$  nahezu unabhängig von der Temperatur. Der Einsatz der keramischen Werkstoffe erlaubt eine Anhebung des Temperaturniveaus der Gasturbine; für die Bauteiltemperaturen im heißen Bereich wird eine Temperatursteigerung von etwa  $300^\circ\text{C}$  für möglich gehalten, wenn die heute eingesetzten Superlegierungen auf Ni-Co-Basis durch Siliziumnitrid und Siliziumkarbid ersetzt werden. Neben der dadurch erreichbaren Steigerung des thermischen Wirkungsgrades, die sich letzten Endes günstig auf die Betriebskosten auswirkt, wird wegen der geringen Dichte der keramischen Werkstoffe eine deutliche Verkleinerung der Zugspannungen erreicht, die in den rotierenden Bauteilen aufgrund der Zentrifugalkräfte zu erwarten sind. Darüberhinaus bieten die Rohstoff- und Energiesituation und die für RBSN außergewöhnlich günstigen Verfahren der Herstellung und Bauteilformgebung die Gewähr für eine zukunftsorientierte und erfolgsversprechende Entwicklung.

Die Schwierigkeiten, die auf diesem Weg zu überwinden sind, beruhen zum einen auf der Sprödigkeit, zum anderen auf der chemischen Instabilität dieser nichtoxidischen Keramiken. Die Sprödigkeit bedeutet eine Empfindlichkeit dieser Werkstoffe gegenüber mechanischen und thermischen Spannungsspitzen, die sich im instationären Betrieb (schockartige mechanische oder thermische Belastung) aufgrund der mangelnden plastischen Verformbarkeit katastrophal auswirken und zum Versagen des Bauteils führen können. Diesen Schwierigkeiten ist durch eine kontrollierte Technologie, die extreme Spannungskonzentrationen an Gefügefehlern (Einschlüsse, Poren) vermeidet, durch entsprechende Oberflächenbeschaffenheit und durch keramikgerechte Konstruktion (Berücksichtigung von größeren Sicherheitsfaktoren, Vermeidung von hohen Zugspannungen, werkstoffgerechte Verbindungen z.B. Metall-Keramik) entgegenzuwirken.

Der chemische Aspekt wird durch die thermodynamische Instabilität des Systems  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Gasturbinenatmosphäre bestimmt. Zwar besteht die Möglichkeit, durch den passivierenden Verlauf der Oxidation des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  eine Quasistabilität des Systems zu erreichen. Dazu sind jedoch, insbesondere für das RBSN, bestimmte Gefügeparameter bei der Herstellung definiert einzustellen (s. Abschnitt 3.3.). Trotzdem können die Effekte der Langzeitoxidation, das Verhalten von Bauteilen mit teilweise sehr dünnen Querschnitten und der Einfluß von Temperaturwechseln auf die Oxidschicht die passivierende Wirkung dieser Deckschichten unter Umständen verhindern oder in Frage stellen. Ein festigkeitsverschlechternder Einfluß bleibt trotz des passivierenden Charakters der Oxidation aufgrund des unterschiedlichen thermischen Ausdehnungsverhaltens von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{SiO}_2$  bestehen.

Das Kriechverhalten des RBSN wird sowohl von dem physikalischen Zustand des Materials als auch von den angedeuteten chemischen Bedingungen des Systems bestimmt. Eine relativ komplizierte Kristallstruktur, starke Bindungskräfte und eine überwiegend kovalente Bindung des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  lassen ein Kriechverhalten erwarten, das sich sowohl in seiner Kinetik als auch hinsichtlich des Kriechmechanismus deutlich von weniger spröden Materialien abhebt. Die Überschaubarkeit des Kriechverhaltens dürfte durch die Heterogenität des RBSN-Gefüges erschwert werden, das aus mindestens 3 Phasen besteht ( $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , Poren, oft Oxidanteile, immer Verunreinigungen). Zusätzlich ist die Stabilität des Gefüges während des Kriechversuchs gewöhnlich nicht gewährleistet, vielmehr muß mit erheblichen Gefügeveränderungen gerechnet werden.

Die Anforderungen, die bei der technischen Realisierung der Keramik-Gasturbine an die Kriechfestigkeit der RBSN-Bauteile gestellt werden, sind bisher nur näherungsweise angegeben worden. So werden allgemein Kriechdehnungen unter 1% über die angenommene Lebensdauer gefordert. Die für das Kriechen kritischen Betriebszustände einer höchstbeanspruchten RBSN-Laufradbeschaufelung sind als maximale Zugspannung von  $110\text{-}120 \text{ MN/m}^2$  und maximale Schaufeltemperatur von  $1300^\circ\text{C}$  angegeben worden /16,17/. Diese Werte entsprechen dem Vollastbetrieb.

Zusammen mit den oberen Teillastbereichen (bis zu einer Schaufeltemperatur von 1225°C) werden für diese höchsten Beanspruchungen Betriebszeiten von etwa 500 h vorgesehen. Ähnliche, wenn auch geringfügige abgeschwächte Anforderungen sind bereits früher aufgestellt worden /8f,18,19/. Um diese Anforderungen erfüllen zu können, muß eine mittlere Kriechgeschwindigkeit von  $< 2 \cdot 10^{-5} \text{ h}^{-1}$  erreicht werden. Beim Auftreten eines ausgeprägten primären Kriechbereichs ist eine wesentlich kleinere stationäre Kriechgeschwindigkeit im Bereich von  $10^{-6} \text{ h}^{-1}$  erforderlich.

In der vorliegenden Arbeit wird das Kriechverhalten des RBSN unter mehreren Aspekten untersucht. Zum einen sollen die technische Anwendung und die erwähnten Beanspruchungsfälle die Auswahl der Versuche beeinflussen und eine anschließende Einschätzung des Materials hinsichtlich seiner Einsetzbarkeit ermöglichen. Zum anderen ist die Kenntnis der Mechanismen und Parameter, die das Kriechen bestimmen, zum Verständnis des Materials und zur Möglichkeit seiner Weiterentwicklung erforderlich. Eine Erklärung des Kriechverhaltens, die die Ergebnisse werkstoffkundlicher Untersuchungen an den Kriechproben vor und nach den Kriechversuchen berücksichtigt, wird gegeben.

Dazu werden im folgenden Kapitel zunächst einige theoretische Grundlagen und Mechanismen des Hochtemperaturkriechens keramischer Werkstoffe diskutiert. Anschließend werden im 3. Kapitel die bisher von anderen Autoren veröffentlichten Ergebnisse zum RBSN-Kriechverhalten vorgestellt, wobei auch wichtige Daten über Aufbau und Eigenschaften des Materials berücksichtigt werden. Die eigenen Versuche mit der Beschreibung der experimentellen Voraussetzungen in Kapitel 4 und der Darstellung der Ergebnisse in Kapitel 5 folgen im Anschluß. Die Interpretation der Versuchsergebnisse mit den abschließend formulierten Schlußfolgerungen soll zu Aussagen führen, die eine Erklärung des Kriechverhaltens ermöglichen und eine Abschätzung der Verwendbarkeit von RBSN unter den geforderten Bedingungen erlauben.

## 2. Theoretische Überlegungen zum Kriechen keramischer Werkstoffe

In keramischen Werkstoffen können sehr unterschiedliche Verformungs- und Kriechmechanismen wirksam werden. Neben den Versuchsbedingungen, vor allem Spannung und Temperatur, üben zahlreiche Werkstoffparameter einen Einfluß auf das Kriechverhalten aus, wie z.B. Bindungsart, Bindungskräfte, Struktur, Korngröße, Porosität, Auftreten von zweiten Phasen und Verunreinigungen. Auf der einen Seite stehen Stoffe, die bei Raumtemperatur (z.B. AgCl) oder bei hohen Temperaturen (z.B. NaCl, MgO, CaF<sub>2</sub>) fünf unabhängig voneinander wirksame Gleitsysteme aufweisen /20,21,22/. Nach von Mises ist durch fünf aktive Gleitsysteme die geometrisch beliebige Formänderung eines Polykristalls, die durch die sechs unabhängigen Komponenten eines Verformungstensors beschrieben werden kann, möglich, da ein Bestimmungsstück der Verformung durch die Volumenkonstanz während der plastischen Verformung vorgegeben ist /23/. Durch die Erfüllung des von Mises-Kriteriums ist gewährleistet, daß sich die einzelnen Körner in solchen polykristallinen Materialien plastisch verformen können, ohne den Verbund mit den Nachbarkörnern durch Aufreißen der Korngrenzen zu verlieren (Kompatibilitätsprinzip). Die jedoch üblicherweise mit keramischen Stoffen in Verbindung gebrachte Sprödigkeit bedeutet, daß vor dem Bruch keine makroskopische plastische Verformung möglich ist.

Spröde Werkstoffe können durch Erhöhung der Temperatur zunehmend verformbar werden. In der vorliegenden Arbeit werden nur solche Prozesse, die zum "Hochtemperaturkriechen" führen, berücksichtigt. Darunter werden Kriechmechanismen verstanden, für deren Aktivierung die Versuchstemperatur über einer bestimmten Mindesttemperatur liegen muß. Unterhalb dieser Temperatur sind diese Mechanismen nicht zu aktivieren, ihre Aktivierungsenergie kann durch die Einwirkung äußerer Spannungen praktisch nicht verändert werden. Andererseits werden solche Mechanismen bei Temperaturen über dieser Mindesttemperatur schon bei geringen äußeren Spannungen aktiviert, ohne daß das

Phänomen einer Grenzspannung auftritt. Bei allen Hochtemperaturkriechprozessen spielen Diffusionsvorgänge eine Rolle, die in vielen Fällen geschwindigkeitsbestimmend ist. In diesem Sinne ist jedes Hochtemperaturkriechen ein "Diffusionskriechen" /24/.

Die Unterscheidung der Kriechmechanismen in Korngrenzen- und Gittermechanismen /25/ geht auf die Wirksamkeit der Korngrenzen bzw. des Korninnern bei der Entstehung der Verformung zurück. Die Korngrenzenmechanismen, bei denen die Verformung auf Vorgänge im Bereich der Korngrenzen zurückzuführen sind, kommen im Gegensatz zu den Gittermechanismen nur in polykristallinen Werkstoffen zur Geltung. Obwohl diese Unterscheidung nicht konsequent durchzuhalten ist (z.B. sind Kriechprozesse nach dem Modell von Nabarro-Herring zu den Korngrenzenmechanismen zu rechnen, treten jedoch auch im Einkristall auf), wird hierdurch auf einen charakteristischen Unterschied zwischen dem Kriechverhalten keramischer Stoffe und z.B. dem der Metalle aufmerksam gemacht. Bei der Kriechverformung, die bei keramischen Stoffen gewöhnlich eine Hochtemperaturverformung ist, spielen Vorgänge an den Korngrenzen eine wichtigere Rolle als bei der Verformung von Metallen. Die Bedeutung der Korngrenzen ergibt sich einerseits aus der geringen Beweglichkeit der Versetzungen in vielen keramischen Stoffen; andererseits ist das herstellungsbedingte Gefüge vieler technisch wichtiger Keramiken (z.B. nach Heißpressen mit Zusätzen) für das viskose Abgleiten von Körnern entlang der Korngrenzen besonders geeignet.

Als Unterscheidungsprinzip für die bei der Hochtemperaturverformung keramischer Stoffe wirksamen Mechanismen scheint die folgende Einteilung geeigneter zu sein /26/. Prozesse, die zur Kornverformung führen, werden von Prozessen unterschieden, die eine Bewegung von benachbarten Körnern relativ zueinander bewirken. Die grundlegenden Mechanismen, die eine Kornverformung zur Folge haben, sind die Bewegung von Versetzungen im Gitter und die Diffusion von Leerstellen. Diese Kriechmechanismen sind auch im Einkristall vorstellbar. Für die Gleitvorgänge an Korngrenzen sind mehrere atomistische Transportmechanismen, die zum Teil noch nicht eindeutig festgelegt sind, anzuführen. Einerseits kann auch das Korngrenzengleiten mit Modellen für Versetzungs- und Diffusionsmechanismen beschrieben werden. Daneben kann Korngrenzengleiten auch als viskoser Prozeß in einer amorphen Schicht, die mit zunehmender Dicke als eigene 2. Phase anzusehen ist, auf-

gefaßt werden. Diese Prozesse des Korngrenzgleitens können naturgemäß nur in polykristallinen Werkstoffen wirksam werden.

Das Problem der Interpretation des Hochtemperaturkriechens keramischer Stoffe wird besonders durch die Tatsache erschwert, daß die makroskopische Gesamtverformung einer Probe nur in Ausnahmefällen einem einzigen der in Frage kommenden Kriechprozesse zuzuordnen ist. Dieses Phänomen der gegenseitigen Überlagerung verschiedener Kriechprozesse führt bei der Bestimmung der wirksamen Mechanismen und der Zuordnung der resultierenden Kriechgeschwindigkeit zu erheblichen Schwierigkeiten. Zwar ist auch hier versucht worden, die Prinzipien und Gleichungen der Reihen- und Parallelschaltung für den Fall der gleichzeitigen Wirksamkeit von unabhängigen bzw. voneinander abhängigen Verformungsmechanismen anzuwenden /27/. Dieses Verfahren erscheint jedoch als zu stark vereinfachend und wenig hilfreich, da die Anwendung der entsprechenden Gleichungen in der Praxis auf Schwierigkeiten stößt, die in der Bestimmung der Anteile der einzelnen Verformungsmechanismen begründet sind. Versuche, diese Anteile meßtechnisch zu erfassen /25/, sind nicht nur sehr schwierig, sondern führen auch je nach der Definition des Beitrags eines Mechanismus zu wenig aussagekräftigen Werten.

In den folgenden Abschnitten werden einige wichtige Mechanismen des Hochtemperaturkriechens diskutiert. Dabei werden zunächst die einfachen, theoretisch erarbeiteten Modelle dargelegt, ohne auf die erwähnten Erweiterungen durch Überlagerung gleichzeitig wirkender Mechanismen Rücksicht zu nehmen. Anschließend werden, insofern es möglich erscheint, solche Erweiterungen in Richtung realistischer Modelle vorgenommen. Wegen der besonderen Bedeutung für die vorliegende Arbeit wird den Modellen, bei denen die Kriechverformung auf Vorgänge im Bereich der Korngrenzen zurückgeht, verstärkte Beachtung gewidmet.

## 2.1. Spannungsgerichtete Leerstellendiffusion

Unter dem Begriff des diffusionsgesteuerten Kriechens kristalliner Werkstoffe werden solche Mechanismen verstanden, bei denen die Kriechgeschwindigkeit durch die Leerstellendiffusion bestimmt wird. Diffusionsgesteuertes Kriechen tritt insbesondere bei geringen Spannungen auf, bei denen andere Verformungsmechanismen, z.B. Bildung und Bewegung von Versetzungen keine



Bedeutung erlangen. Diffusionsprozesse erfordern für ihre Aktivierung eine genügend hohe Temperatur; infolgedessen wird das Kriechverhalten der Werkstoffe besonders im Hochtemperaturbereich ( $T > 0.5 T_s$ ;  $T_s$  = Schmelztemperatur) durch Diffusion bestimmt.

### 2.1.1. Volumendiffusion

Die grundlegenden Vorstellungen zum Modell des diffusionsgesteuerten Kriechens wurden zuerst von Nabarro /28/, dann in einer allgemeineren Form von Herring /29/ erarbeitet.

Dabei werden Korngrenzen oder die Oberflächen eines Einkristalls als der Ort betrachtet, wo Formänderungen durch die Anlagerung von Atomen an das Gitter oder durch die Entstehung und Vernichtung von Leerstellen erzeugt werden können. Da die Bildungsenergie einer Leerstelle  $E_L$  von der Spannung abhängt, die auf die Korngrenze einwirkt, ergeben sich Leerstellenkonzentrationen für unter Spannung stehende Korngrenzen, die von den Werten für spannungsfreie Korngrenzen abweichen. Im spannungsfreien Zustand ist die Leerstellenkonzentration für das thermische Gleichgewicht durch

$$n = N \exp(-E_L/kT) \quad (1)$$

gegeben.  $n$  ist die Zahl der Leerstellen eines Kristalls, der  $N$  Gitterplätze aufweist. Die Konzentration an Leerstellen  $c = n/N$  wird durch  $E_L$  und die Temperatur  $T$  bestimmt ( $k$  = Boltzmann-Konstante). Demgegenüber ist zur Bildung einer Leerstelle des Volumens  $\Omega$  in einer unter der Druckspannung  $\sigma$  stehenden Korngrenze die um den Betrag  $\sigma \cdot \Omega$  größere Arbeit zu verrichten; die Leerstellenbildungsenergie erhöht sich dort auf  $E_L + \sigma \cdot \Omega$ , an Korngrenzen unter Zugspannung wird sie entsprechend auf  $E_L - \sigma \cdot \Omega$ , verringert. In einem Gefügemodell entsprechend Bild 2 /30/ ergibt sich für die unter Druckspannung stehenden Korngrenzen eine Leerstellenkonzentration, die sich um den Faktor  $\exp(2\sigma \cdot \Omega/kT)$  von den unter Zugspannung stehenden Korngrenzen unterscheidet. Der Konzentrationsgradient, der sich zwischen den unter Zug- bzw. Druckspannung stehenden Korngrenzen einstellt, hat den Wert

$$\frac{\Delta c}{d} = \frac{1}{d} \exp\left(\frac{-E_L}{kT}\right) \left[ \exp\left(\frac{\sigma \Omega}{kT}\right) - \exp\left(\frac{-\sigma \Omega}{kT}\right) \right] \approx \frac{1}{d} \exp\left(\frac{-E_L}{kT}\right) \cdot \frac{2\sigma \Omega}{kT}, \quad (2)$$

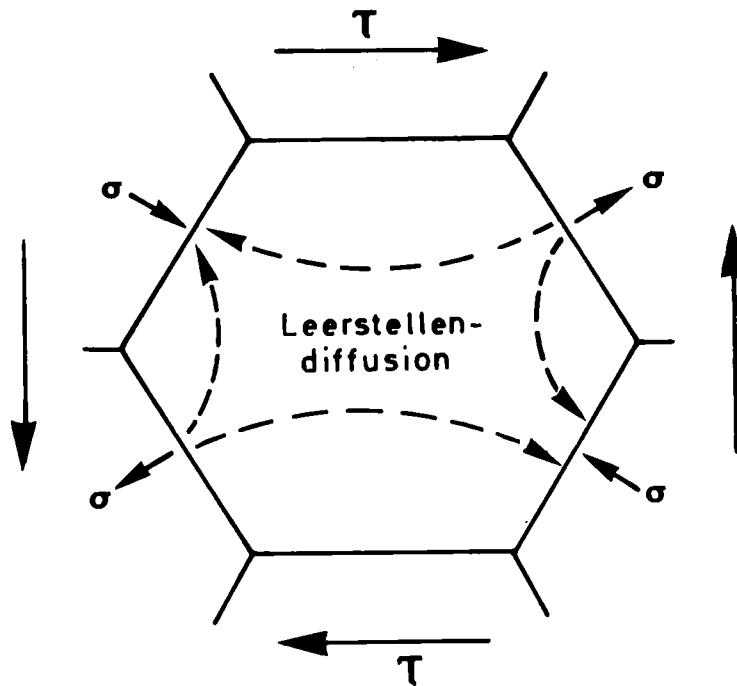


Bild 2: Volumendiffusion in einem unter Schubspannung stehenden Korn

wobei wegen der bei üblichen Versuchsbedingungen geltenden Ungleichung  $\sigma \cdot \Omega \ll kT$  die Näherung  $\exp(\sigma \cdot \Omega / kT) \approx 1 + \sigma \cdot \Omega / kT$  benutzt werden kann. Die Diffusionsweglänge  $d$  entspricht dem Mittelwert aller möglichen Weglängen; sie ist von der Korngröße  $l$  und der Kornform abhängig. Gleichung (2) wird dann umgeschrieben zu

$$\frac{\Delta c}{d} = B_1 \cdot \frac{1}{l} \exp\left(\frac{-E_L}{kT}\right) \cdot \frac{\sigma \cdot \Omega}{kT} \quad (3)$$

$B_1$  ist ein konstanter Faktor, der zusammen mit der Korngröße die für das Kriechmodell und die Kornform charakteristischen Diffusionsweglängen beschreibt. Aufgrund des Konzentrationsgradienten ergibt sich ein Leerstellendifusionsstrom zwischen den Korngrenzen eines Kornes, der auf den Abbau des verursachenden Spannungsgradienten ausgerichtet ist. Da die Leerstellendifusion durch Platzwechsel mit den Atomen des Gitters erfolgt, wird dadurch ein entgegengesetzt gerichteter Materialtransport bewirkt, der zu einer Verlängerung des Kornes in Richtung der Zugspannung und einer Ver-

kürzung in Richtung der Druckspannung führt. Der Konzentrationsunterschied bleibt auch während der Diffusionsprozesse unter der Voraussetzung erhalten, daß die Erzeugung und Vernichtung von Leerstellen an den Korngrenzen schneller ablaufen als die Diffusion. Der auf das Leerstellenvolumen  $\Omega$  bezogene Diffusionsstrom (durch eine Querschnittsfläche A) hat den Wert

$$J = \frac{1}{\Omega} AD \frac{\Delta c}{d} = B_1 \frac{A}{l} D \exp\left(\frac{-E_L}{kT}\right) \cdot \frac{\sigma}{kT}. \quad (4)$$

$D$  = Diffusionskoeffizient für die Leerstellendiffusion.

Durch die Einführung des Selbstdiffusionskoeffizienten für die Volumendiffusion  $D_v = cD$  und mit (1) ergibt sich

$$J = B_1 \frac{A}{l} D_v \frac{\sigma}{kT}. \quad (5)$$

Aufgrund dieses Diffusionsstroms erfährt der Kristall in der Zeit  $dt$  eine Verlängerung um

$$dl = J \frac{\Omega}{A} dt = B_1 \frac{D_v \cdot \Omega \cdot \sigma}{l kT} dt, \quad (6)$$

die auf die Korngröße bezogen die Kriechgeschwindigkeit

$$\dot{\epsilon} = \frac{dl}{dt} \cdot \frac{1}{l} = B_1 \frac{D_v \cdot \Omega \cdot \sigma}{l^2 kT} \quad (7)$$

ergibt. Aufgrund der linearen Spannungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit kann eine diesem Modell entsprechende effektive Viskosität mit

$$\eta = B_1 \frac{l^2 kT}{D_v \Omega} \quad (8)$$

festgelegt werden. Die Temperaturabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit wird von der Volumendiffusion bestimmt. Außerdem ist eine reziproke Abhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit von der 2. Potenz der Korngröße als charakteristisch für das Nabarro-Herring-Kriechmodell festzuhalten.

Die theoretische Festlegung des konstanten Faktors  $B_1$  ist zwar möglich, bereitet jedoch bei realistischen Modellen erhebliche Schwierigkeiten. Entsprechend stark weichen die experimentell ermittelten Werte von der theoretischen Berechnung ab. Nabarro /28/ gibt in einer Grenzwertschätzung für kubische Körner eine Mindestweglänge für die Diffusion zwischen zwei ausgewählten Punkten zweier Korngrenzen (Punkte mittlerer

Spannung, im Abstand von jeweils  $1/4 \cdot l$  von der Würfecke) mit  $d \geq 1/4 \cdot l \cdot \sqrt{2}$  an. Damit wird für  $B_1$  ein Wert  $\leq 16/\sqrt{2}$  ermittelt. Herring /29/ bestimmt diese Größe für ein Gefüge aufgrund eines Modells kugelförmiger Körner. Unter der Annahme einer gleichmäßigen, konstanten Schubspannung in einem kugelförmigen Korn mit dem Durchmesser  $l$  ergibt sich ein Wert für  $B_1 = 16$ . Wird gleichzeitig eine Spannungsrelaxation an den Korngrenzen mit einer daraus resultierenden Neuverteilung der nicht mehr gleichmäßigen Spannung berücksichtigt, erhöht sich der Wert für  $B_1$  um den Faktor  $5/2$ . Gibbs /31/ berechnet für das Würfelmodell einen Wert  $B_1 = 12$ , wobei eine Spannungsumverteilung der ursprünglichen einachsigen Zugspannung berücksichtigt wird. Diese Spannungsneuverteilung entsprechend Bild 3c wird nötig, da sich der

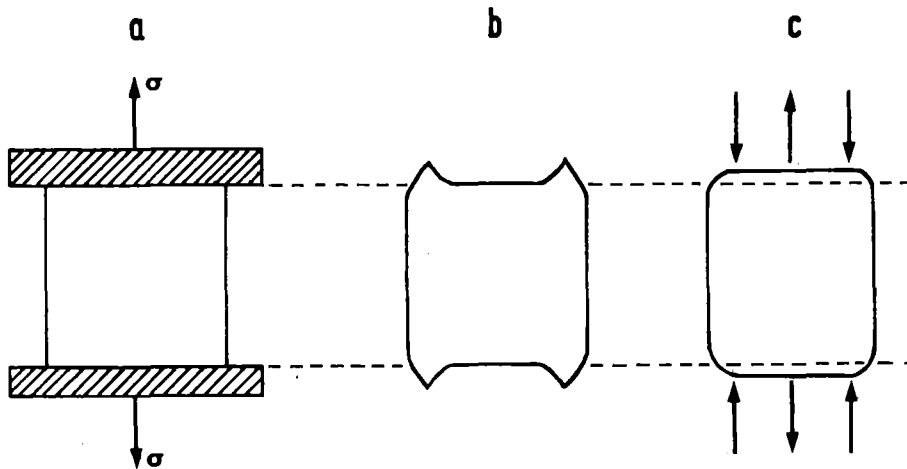


Bild 3: Spannungsumverteilung aufgrund von diffusionsgesteuertem Kriechen /31/

einachsige beanspruchte Würfel (Bild 3a) aufgrund der unterschiedlichen Längen der auftretenden Diffusionswege bei freien Oberflächen entsprechend Bild 3b verformt. Wenn die ursprüngliche Ebenheit der Oberflächen beibehalten wird, stellt sich eine neue Spannungsverteilung entsprechend Bild 3c ein. Die dadurch bedingten "Spannungen 2. Art" sind zum ersten Mal von Lifshitz /32/ rechnerisch behandelt worden. In neueren Berechnungen /33/, die von einer regelmäßigen Anordnung hexagonaler Körner ausgehen, wird für  $B_1$  ein Wert von 15,1 ermittelt.

Für polykristalline Materialien bedeuten diese Überlegungen, daß sich auch bei einer Probe, die sich in einem makroskopisch einachsigen Spannungszustand

befindet, durch die Verformung Spannungsumverteilungen und instationäre mehrachsige Spannungszustände im mikroskopischen Bereich einstellen. Obwohl das theoretische Diffusionskriechmodell eine stationäre Kriechgeschwindigkeit erwarten läßt, ist bis zu dem Zeitpunkt mit einem Übergangskriechen zu rechnen, bei dem die innere Spannungsverteilung den veränderten Wert angenommen hat und ein gleichmäßiger Diffusionsstrom über den gesamten, z.B. unter Zugspannung stehenden Bereich einer Korngrenze erfolgt.

### 2.1.2. Korngrenzendiffusion

Die für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entworfene Vorstellung /34/ einer gegenüber der Volumendiffusion verstärkten Korngrenzendiffusion der Anionen bei gleichzeitiger Volumendiffusion der Kationen führte zur Entwicklung eines Modells des diffusionsgesteuerten Kriechens durch Korngrenzendiffusion. Das von Coble /35/ entwickelte Modell geht entsprechend der Vorstellung Herrings /29/ von einem kugelförmigen Kornanalogon aus, in dem durch eine einachsige aufgebrauchte Spannung eine Polachse festgelegt wird (s. Bild 4).

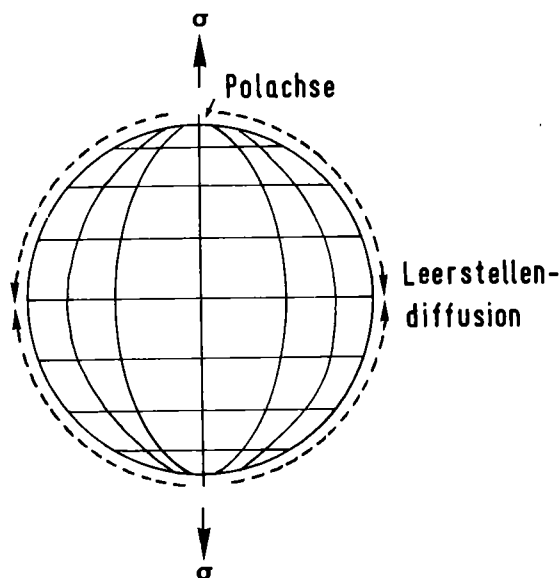


Bild 4: Korngrenzendiffusion bei einem unter Zugspannung stehenden Korn

Aufgrund des sich einstellenden Leerstellenkonzentrationsgradienten folgt ein Diffusionsstrom von Leerstellen aus der Polgegend entlang der Korngrenzen zur Äquatorzone. In umgekehrter Richtung entspricht diesem Diffusionsstrom ein Materialtransport, der zu einer Verlängerung des Kornes in Spannungs-

richtung bei konstant gehaltenem Volumen führt. In einer ähnlichen Ableitung, wie sie zu (8) führt, wird die resultierende Kriechgeschwindigkeit zu

$$\dot{\epsilon} = B_2 \frac{D_b w \Omega \cdot \sigma}{13 k T} \quad (9)$$

bestimmt,

wobei der Faktor  $B_2$  den Wert 18.85, unter Berücksichtigung einer Spannungsrelaxation der Korngrenzen wieder einen um den Faktor 5/2 erhöhten Wert  $18.85 \cdot 5/2 = 47.1$  annimmt.

In dieser Gleichung wird der Selbstdiffusionskoeffizient für die Volumendiffusion durch den Koeffizienten für die Korngrenzendiffusion  $D_b$  ersetzt. Aufgrund der geringeren Aktivierungsenergie für die Korngrenzendiffusion tritt bei tieferen Temperaturen eher ein durch Korngrenzendiffusion als durch Volumendiffusion gesteuertes Kriechen auf. Die Spannungsabhängigkeit ist gegenüber (7) unverändert. Weiter tritt jedoch eine Abhängigkeit von der 3. Potenz der Korngröße auf. Dadurch wird neben dem Einfluß der Diffusionsweglängen auch das Auftreten einer effektiven Korngrenzendicke  $w$  berücksichtigt, die durch den Bereich verstärkter Diffusion (sc. Korngrenzendiffusion) festgelegt wird. Bei konstantem  $w$  nimmt die für die Korngrenzendiffusion zur Verfügung stehende Querschnittsfläche mit kleiner werdender Korngröße zu, während sie für die Volumendiffusion praktisch konstant bleibt. Berechnungen auf der Basis von Ergebnissen aus Diffusions-, Sinter- und Kriechexperimenten /36/ zeigen, daß die Werte für  $w$  bei Metallen in der Größenordnung einiger Atomdurchmesser liegen. Wesentlich größere Werte, bis zu einigen  $\mu\text{m}$  bei MgO, werden für keramische Materialien angegeben. Dadurch kommt zum Ausdruck, daß die Korngrenzen keramischer Stoffe neben der eigentlichen Fehlordnung Raumladungen darstellen können, die durch ebenfalls gestörte Schichten der angrenzenden Gitter kompensiert werden. Sowohl in Metallen wie in Keramiken ist die Korngrenzendicke stark von den anwesenden Verunreinigungen abhängig.

Da die Diffusionskriechmechanismen nach Nabarro-Herring und Coble voneinander unabhängige Kriechbeiträge liefern, kann im Sinne einer Reihenschaltung die Gesamtkriechgeschwindigkeit als Summe der Einzelbeiträge geschrieben werden

$$\dot{\epsilon} = B_1 \frac{D_v \Omega \cdot \sigma}{l^2 kT} \left( 1 + \frac{B_2}{B_1} \frac{D_{bw}}{D_v l} \right). \quad (10)$$

Der schnellere, die Gesamtkriechgeschwindigkeit bestimmende Mechanismus wird dabei durch die Korngröße und die Werte für die Diffusionskoeffizienten  $D_v$  und  $D_b$  festgelegt.

Die Gleichungen (7) und (9) wurden für den Fall aufgestellt, daß der betrachtete Kristall nur aus einer Atomsorte aufgebaut ist, deren Diffusionsgeschwindigkeit die Kriechgeschwindigkeit bestimmt. Erweiterungen auch für keramische Systeme sind möglich, wenn die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten der Bindungspartner berücksichtigt werden. Unter den Voraussetzungen, daß beide Komponenten die gleichen Diffusionswege benutzen und die Ladungsneutralität in einem repräsentativen Volumen erhalten bleibt, können die Gleichungen (7) und (9) für einen Kristall der Zusammensetzung  $A_x B_y$  weiterbenutzt werden /37/, wenn  $\Omega$  durch das Volumen des Moleküls  $V_m = (x + y)\Omega$  und z.B.  $D_b$  in (9) durch einen effektiven Korngrenzendiffusionskoeffizienten

$$D_{b,eff} = \frac{(x + y) D_{b,A} D_{b,B}}{y D_{b,A} + x D_{b,B}} \quad (11)$$

ersetzt werden.  $D_{b,A(B)}$  sind die Korngrenzendiffusionskoeffizienten für die Komponente A bzw. B. Für den häufigen Fall, daß sich die Werte für  $D_A$  und  $D_B$  erheblich voneinander unterscheiden, nähert sich  $D_{eff}$  dem kleineren der Werte  $D_A$  und  $D_B$  an. In ähnlicher Weise kann für den allgemeinen Fall, wenn die Komponenten A und B auf verschiedenen Diffusionswegen diffundieren, unter der Voraussetzung eines stöchiometrischen Gesamtflusses ein zusammengesetzter Diffusionskoeffizient  $D_c$  bestimmt werden /38,39/

$$D_c = \frac{\frac{1}{x}(D_{v,A} + 1.2 D_{b,A} w_A/l)}{1 + \frac{y}{x} \frac{D_{v,A} + 1.2 D_{b,A} w_A/l}{D_{v,B} + 1.2 D_{b,B} w_B/l}} \quad (12)$$

Abhängig von der Korngröße und der Temperatur werden vier Bereiche festgelegt, in denen die Gesamtkriechgeschwindigkeit durch Volumen- oder Korngrenzendiffusion der Kationen oder Anionen bestimmt wird.

### 2.1.3. Diffusionskornrenzengleiten

Ausgehend von experimentellen Ergebnissen, die eine um mehrere Größenordnungen höhere Kriechgeschwindigkeit als nach den Modellen von Nabarro-Herring und Coble erwartet ergaben, ist Kornrenzengleiten als ein weiterer viskoser Kriechmechanismus zunächst von Gifkins und Snowden /40,41,42/, dann in einer weiterentwickelten Form von Ashby, Raj und Gifkins /43/ vorgeschlagen worden. Der zur Unterscheidung von anderen Kornrenzengleitprozessen als Diffusionskornrenzengleiten bezeichnete Mechanismus bewirkt eine Verschiebung zweier benachbarter Körner gegeneinander, ohne daß zunächst eine Verformung der einzelnen Körner zu berücksichtigen ist. Von den früher entwickelten Diffusionskriechmodellen unterscheidet sich dieser Mechanismus im wesentlichen durch die kürzeren Diffusionsweglängen. Dem Modell (Bild 5) /43/ liegen "sägezahnartige" Korn-

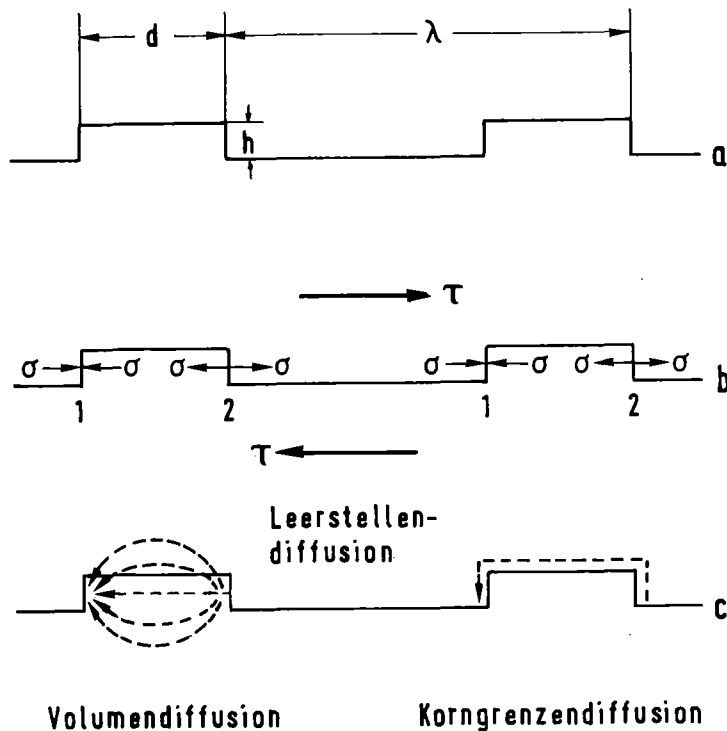


Bild 5: Diffusionsgesteuertes Gleiten einer unter Schubspannung stehenden Korn- grenze

grenzen zu Grunde, die im Gegensatz zu vollkommen ebenen Korn- grenzen nur durch plastische Verformung oder Diffusionsprozesse aufeinander abgleiten können. Entlang einer ebenen Korn- grenze treten im Abstand  $\lambda$  Doppelstufen mit der Länge  $d$  und der Höhe  $h$  auf (Bild 5a). Aufgrund einer auf die Korn-



grenze einwirkenden Schubspannung  $\tau$  werden an der Stufenkante 1 Druckspannungen, an der Kante 2 Zugspannungen erzeugt (Bild 5b). Aus mechanischen Gleichgewichtsgründen ergibt sich für diese Normalspannungen an den Stufenkanten der Mittelwert

$$\sigma = \frac{\lambda}{2h} \tau. \quad (13)$$

Der sich zwischen den beiden Kanten einstellende Leerstellenkonzentrationsunterschied führt zu einem Diffusionsstrom

$$J_v = 2 \cdot \frac{A_v D_v \sigma}{d k T}, \quad (14)$$

wenn die Diffusion durch das angrenzende Gitter erfolgt, bzw.

$$J_b = 2 \cdot \frac{A_b D_b \sigma}{d k T}, \quad (15)$$

wenn die Korngrenzendiffusion ausschlaggebend ist (Bild 5c).  $A_v$  ist die von der Volumendiffusion durchströmte Fläche, deren Wert, bezogen auf eine Einheitstiefe der Korngrenze, etwa der Stufenlänge  $d$  entspricht.  $A_b$  korreliert in entsprechender Weise mit der Korngrenzendicke  $w$ . Dem auf die Fläche  $F = h \cdot$ Einheitstiefe der Korngrenze bezogenen Volumenstrom  $J \cdot \Omega / F$  entspricht unter Berücksichtigung von (13) eine Gleitgeschwindigkeit für den Fall der Volumendiffusion

$$\dot{\gamma}_v = \frac{D_v \Omega \tau}{k T} \cdot \frac{\lambda}{h^2}, \quad (16)$$

bzw. für die Korngrenzendiffusion

$$\dot{\gamma}_b = \frac{D_b \Omega \tau}{k T} \cdot \frac{\lambda w}{h^2 d}. \quad (17)$$

Neben der erwarteten Spannungs- und Temperaturabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit treten in diesen Gleichungen als wichtigste Parameter die Bestimmungsstücke der Korngrenzenstufen auf. Für Metalle kann mit Werten für  $d$  zwischen 20 und 100, für  $h$  mit etwa 10 Atomabständen gerechnet werden. In Korngrenzen mit unterschiedlich großen Stufen wird die Kriechgeschwindigkeit durch die Stufe mit den größten Abmessungen bestimmt. Das Kriechen polykristalliner Gefüge, in denen Korngrenzengleiten auftritt, wird in Kapitel 2.2. diskutiert.

#### 2.1.4. Weiterentwickelte Modelle

Die Modellvorstellungen zum diffusionsgesteuerten Kriechen sind auf einer Reihe von Voraussetzungen aufgebaut, deren Erfüllung nicht immer gewährleistet ist. Wie oben dargelegt, wird das Kriechverhalten kristalliner Körper nur dann durch Diffusion gesteuert, wenn die Korngrenzen in ihrer Eigenschaft als Leerstellenquellen und -senken zu wirken nicht behindert werden. Diese Voraussetzung ist nicht erfüllt, wenn die Emissions- und Absorptionsgeschwindigkeit der Leerstellen an den Korngrenzen durch Grenzflächenreaktionen beeinflusst wird /44/.

Die Vorstellung eines kristallinen Aufbaus der Korngrenzen (durch Korngrenzenstufen und -versetzungen) führt zu der Überlegung, daß Leerstellen in Korngrenzen nur entlang von Korngrenzenversetzungen aufgenommen und abgegeben werden. Damit kann der Prozeß der Leerstellenabsorption als Kletterschritt der Versetzungen in den Korngrenzen interpretiert werden. Dichte und Beweglichkeit der Versetzungen in den Korngrenzen sind dann als ausschlaggebend für die sich einstellende Kriechgeschwindigkeit anzusehen. Aufgrund der Abhängigkeit der Versetzungsdichte von der Spannung geht die lineare Beziehung zwischen Spannung und Kriechgeschwindigkeit verloren. Wenn die Versetzungsbewegung durch Teilchen einer 2. Phase, die in die Korngrenzen eingelagert sind, behindert wird, kann die aus den klassischen Modellen bekannte Spannungsabhängigkeit durch den Ausdruck

$$\dot{\epsilon} \sim \sigma - \sigma_0 \quad (18)$$

ersetzt werden /45/. Das Material beginnt infolge dieser Beziehung erst oberhalb einer Minimalspannung  $\sigma_0$  zu kriechen. Diese Spannung ist charakteristisch für die Überwindung des Widerstandes, den die eingelagerten Teilchen der Bewegung der Korngrenzenversetzungen entgegenbringen. Da  $\sigma_0$  mit größer werdendem Volumenanteil der 2. Phase zunimmt, kann eine Veränderung der Teilchendichte während des Kriechens zu einer nichtstationären Kriechgeschwindigkeit führen. Ausgeprägte primäre Kriechbereiche, die in den klassischen Modellen nicht auftreten, sind bei Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - und Mg/ZrH<sub>2</sub>-Systemen festgestellt worden /45/.

Eine weitere Beeinflussung des diffusionsgesteuerten Kriechens kann durch Oxidationsprozesse, die während des Kriechens ablaufen, erfolgen /46/.

Der für das Kriechen ausschlaggebende Diffusionsstrom kann durch Leerstellenkonzentrationen beeinflusst werden, die die Folge oxidationsbedingter Diffusionsvorgänge der an der Oxidation beteiligten Reaktionspartner sind. Die während der Oxidation ins Gefüge eingebrachten Leerstellen können den zum Kriechen führenden Diffusionsstrom je nach der Orientierung verstärken oder abschwächen. Obwohl der Effekt eher als gering anzusehen ist, dürfte er doch, vor allem bei Auftreten innerer Oxidation, beachtenswert sein.

Auf einen weiteren Grund für das von der ursprünglichen Modellvorstellung abweichende nichtstationäre Kriechverhalten wird von Green hingewiesen /47/. Aufgrund der Kriechverformung der Körner nimmt die Länge der Diffusionswege während des Kriechens zu, so daß die Kriechgeschwindigkeit mit fortschreitender Dehnung abnimmt, was allerdings erst nach großen Verformungen ins Gewicht fällt. Es wird weiter gefolgert, daß für das stationäre Kriechverhalten polykristalliner Gefüge die Diffusionsvorgänge im Bereich der Tripelpunkte ausschlaggebend sind, wobei gleichzeitig größere Beiträge zur Gesamtverformung durch andere Prozesse wie Korngrenzgleiten bewirkt werden. Die Annahme der gleichzeitigen Wirksamkeit von verschiedenen Verformungsprozessen ist in polykristallinen Materialien in den meisten Fällen unumgänglich; sie wird im folgenden ausführlicher verfolgt.

Bereits in den Originalarbeiten wird von manchen Autoren auf die Begrenzung der Gültigkeit und die notwendige Veränderung ihrer Modelle durch gleichzeitig ablaufende verschiedene Verformungsprozesse hingewiesen. Herring /29/ führt einen aus der Relaxation der Korngrenzen resultierenden Korrekturfaktor ein, womit Korngrenzgleitprozesse näherungsweise miterfaßt werden. Diese Korrektur wird von Coble übernommen /35/. Während hier die Verformung eines Korns im Mittelpunkt der Ableitung steht, ist von Lifshitz durch die Analyse der makroskopischen Verformung eines polykristallinen Körpers, dessen Körner den Raum vor und während des Kriechens vollständig ausfüllen, die Notwendigkeit des gleichzeitig zum Diffusionskriechen stattfindenden Korngrenzgleitens nachgewiesen worden /32/. Die vereinfachten Vorgänge sind in einer symmetrischen Anordnung hexagonaler Körner anschaulich zu machen /48,25/. In Bild 6a werden die Körner 1 bis 4 einer einachsigen Zugspannung unterworfen. Betrachtet werden die Korngrenzen ABCD, an denen

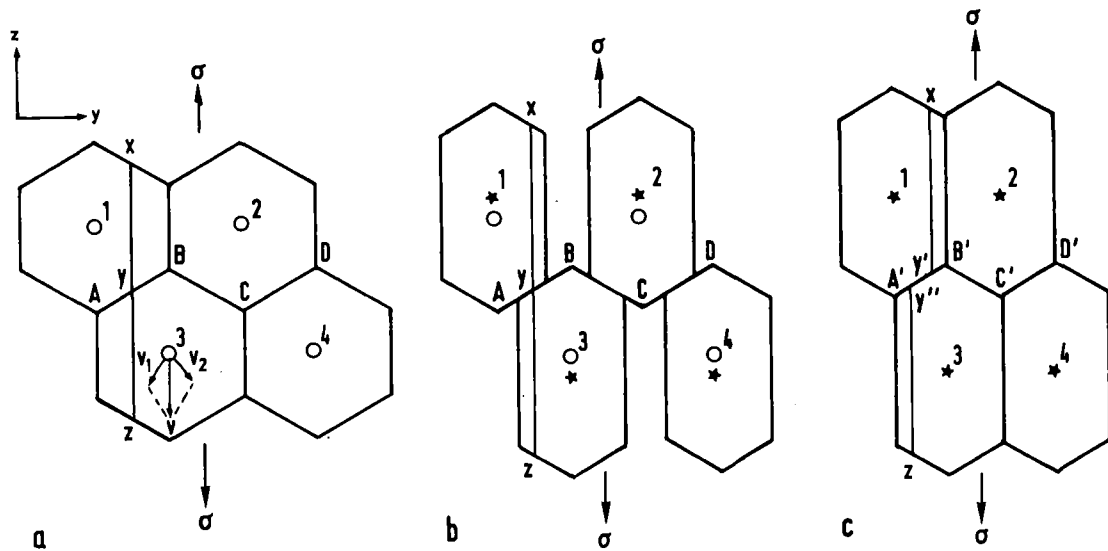


Bild 6: Kornengrenzgleiten beim Diffusionskriechen polykristalliner Gefüge

aufgrund der spannungsgerichteten Diffusion Material angelagert wird. Dieses Material wird von den parallel zur Spannungsrichtung liegenden Korngrenzen durch Diffusion wegtransportiert. Im stationären Kriechbereich existiert in jedem Korn ein Punkt, in dem der Leerstellenkonzentrationsgradient Null ist und der deswegen als Diffusionszentrum (o) bezeichnet wird /49/. Diese zentralen Punkte weisen keine Eigengeschwindigkeit im Korn auf; die Geschwindigkeit der Korngrenzen ( $v_1, v_2$ ) kann also der resultierenden Geschwindigkeit des Diffusionszentrums (V) gleichgesetzt werden, wenn die Lage der Korngrenzen ABCD festgehalten wird. Werden nur die aus der spannungsgerichteten Diffusion resultierenden Verformungsgeschwindigkeiten betrachtet, ergibt sich die in Bild 6b dargestellte Situation. Eine parallel zur Spannungsrichtung verlaufende Markierungslinie XYZ ändert ihren Verlauf durch die Diffusionsvorgänge nicht; die Diffusionszentren benachbarter Körner entfernen sich lediglich auf einer Linie parallel zur Spannungsrichtung voneinander (neue Position \*). Diese Betrachtung führt zur unrealistischen Situation der Gefüeauflösung durch Diffusionskriechen. Wenn die Kontinuität des Gefüges erhalten bleiben soll, muß gleichzeitig als Akkommodationsprozeß eine Relativverschiebung benachbarter Körner auftreten, die sich in einem Versatz der Markierungslinie  $y' y''$  an der Korngrenze zeigt (Bild 6c). Kann

aus irgendwelchen Gründen diese Kornverschiebung nicht erfolgen, ist im Innern einer polykristallinen Probe bei unverändert vollständiger Raumaussfüllung keine Kornverformung durch Diffusionskriechen möglich. Da die Kornverschiebung phänomenologisch vom Korngrenzengleiten nicht zu unterscheiden ist, wird im folgenden auf eine Trennung der Begriffe verzichtet. Wegen der gegenseitigen Abhängigkeit kann das Diffusionskriechen mit der Akkommodation durch Korngrenzengleiten auch als Korngrenzengleiten mit akkommodierenden Diffusionsprozessen bezeichnet werden /50/. Aus Gründen der sprachlichen Unterscheidung wird jedoch von manchen Autoren der Begriff Korngrenzengleiten der 2. Lesart vorbehalten, der die Relativverschiebung der Körner beim Diffusionskriechen (englisch: "relative grain motion") gegenübergestellt wird /51,39/. Korngrenzengleiten wäre dann als ein eigener Kriechmechanismus zu verstehen, der seine Akkommodation nicht durch Diffusionsprozesse sondern z.B. durch plastische Verformung des Gitters erhält /25/ (s.2.2.).

Nach der Klärung der Notwendigkeit von Akkommodationsprozessen stellt sich die Frage, ob und unter welchen Bedingungen Korngrenzengleiten während des Diffusionskriechens einen eigenen Anteil zur Gesamtverformung beiträgt. Bei den üblichen Versuchsbedingungen für Hochtemperaturkriechen bestimmt meistens die diffusionsgesteuerte Kornverformung als der langsamere Prozeß die Kriechgeschwindigkeit. Korngrenzengleiten bringt dann nach Gibbs /52/ keinen zusätzlichen Verformungsbeitrag. Der umgekehrte Fall der erleichterten diffusionsgesteuerten Verformung und einer durch Korngrenzengleiten bestimmten Kriechgeschwindigkeit tritt selten auf und ist z.B. für superplastische Verformung von Bedeutung /33/. Die von Gibbs getroffene Festlegung gilt jedoch offensichtlich nur für einen bestimmten Gefügetyp, wie aus der folgenden Ableitung /49,53/ hervorgeht.

Betrachtet wird eine zweidimensionale Gefügeanordnung, die unter einer in Richtung der z-Achse wirkenden Zugspannung steht (vgl. Bild 6). Zwischen zwei benachbarten Körnern (z.B. Korn 1 und 3, Bild 6), deren Diffusionszentren durch die Koordinaten  $y_1, z_1$  bzw.  $y_2, z_2$  festgelegt sind, stellt sich aufgrund der angelegten Spannung eine Relativgeschwindigkeit mit den Komponenten

$$v_y = u_y \dot{\epsilon}_y \quad \text{und} \quad v_z = u_z \dot{\epsilon}_z \quad (19)$$

ein, wobei  $u_y = (y_1 - y_2)$  und  $u_z = (z_1 - z_2)$  die Komponenten des Verbindungsvektors zwischen den Diffusionszentren bedeuten.  $\dot{\epsilon}_y$  und  $\dot{\epsilon}_z$  sind die Komponenten der Dehnungsgeschwindigkeit eines Volumenelements mit den Koordinaten  $y, z$  in Richtung der Koordinatenachsen. Aus trigonometrischen Beziehungen (Bild 7) folgt für die Geschwindigkeitskomponenten in Spannungs-

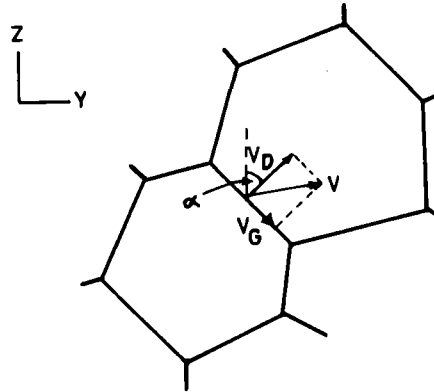


Bild 7: Geschwindigkeitskomponenten der diffusionsgesteuerten Verformung und des Korngrenzgleitens in einem polykristallinen Gefüge

richtung für die Verformung aufgrund der Diffusion, bzw. aufgrund des Korngrenzgleitens

$$\begin{aligned} v_D &= -u_y \dot{\epsilon}_y \cos \alpha \sin \alpha + u_z \dot{\epsilon}_z \cos^2 \alpha . \\ v_G &= u_y \dot{\epsilon}_y \cos \alpha \sin \alpha + u_z \dot{\epsilon}_z \sin^2 \alpha . \end{aligned} \quad (20)$$

Dabei ist  $\alpha$  der Winkel zwischen der Spannungsrichtung und der Normalen auf der Korngrenze zwischen den betrachteten Körnern. Wegen der Flächenkonstanz beim hier benutzten Modell (entsprechend der Volumenkonstanz einer Kriechprobe) gilt

$$\dot{\epsilon}_y = \dot{\epsilon}_z . \quad (21)$$

In Bild 7 kommt weiter zum Ausdruck, daß eine Verformung aufgrund von Diffusion nur senkrecht zur Korngrenze, eine Abgleitung zweier Körner nur parallel dazu erfolgen kann. Die in (20) angegebenen Geschwindigkeitskomponenten ergeben in der Zeit  $dt$  eine inkrementelle Verlängerung in Spannungsrichtung um

$$dp = v_D dt \quad \text{bzw.} \quad v_G dt . \quad (22)$$

Ein Längenelement  $dl$  einer Korngrenze mit der Länge  $l$ , deren Normale um den Winkel  $\alpha$  gegenüber der Spannungsrichtung geneigt ist, trägt um  $dp \, dl/l$  zur Verlängerung der Probe bei. Die Länge  $l$  soll sich dabei über die gesamte Probenbreite  $H$  erstrecken. Die betrachtete Korngrenze trägt dann insgesamt um

$$d\varepsilon = \frac{1}{L} \int \frac{dp}{l} dl \quad (23)$$

zur Dehnung der Probe mit der Länge  $L$  bei. Mit den geometrischen Beziehungen  $H = l \cos \alpha$  und  $A = H \cdot L$  ( $A$  = Fläche der zweidimensional gedachten Probe) ergibt sich

$$d\varepsilon = \frac{1}{A} \int dp \cos \alpha \, dl. \quad (24)$$

Damit können nach Einsetzen von (20), (21) und (22) die durch Diffusion bzw. Korngrenzengleiten bewirkten Dehnungsbeträge ermittelt werden:

$$\begin{aligned} d\varepsilon_D &= \frac{\dot{\varepsilon}_z \, dt}{A} \int (-u_y \cos^2 \alpha \sin \alpha + u_z \cos^3 \alpha) dl \\ d\varepsilon_G &= \frac{\dot{\varepsilon}_z \, dt}{A} \int (u_y \cos^2 \alpha \sin \alpha + u_z \sin^2 \alpha \cos \alpha) dl. \end{aligned} \quad (25)$$

Mit  $\dot{\varepsilon}_z = d\varepsilon/dt$  erhält man die auf die Gesamtdehnung bezogenen Dehnungsspannteile  $E_{D,G}$ , die addiert immer  $E_D + E_G = 1$  ergeben.

$$E_D = \frac{d\varepsilon_D}{d\varepsilon} = \frac{1}{A} \int (-u_y \cos^2 \alpha \sin \alpha + u_z \cos^3 \alpha) dl \quad (26)$$

$$E_G = \frac{d\varepsilon_G}{d\varepsilon} = \frac{1}{A} \int (u_y \cos^2 \alpha \sin \alpha + u_z \sin^2 \alpha \cos \alpha) dl$$

Das Verhältnis dieser beiden Dehnungsanteile wird von den Werten für  $\alpha$  und  $u$  bestimmt, die durch stereometrische Größen wie Form und Orientierung der Körner zur Spannungsrichtung festgelegt werden. Unter den vereinfachenden Annahmen eines idealisierten Gefüges, z.B. einer regelmäßigen Anordnung kubischer Körner (Bild 8), können diese Anteile bestimmt werden /49/. Steht die Spannung senkrecht zu einer Würfelseite (Bild 8a), so ergibt sich aus (26) wegen  $\alpha = 0^\circ$  nur für  $E_D$  ein von Null verschiedener Term,  $E_G = 0$ ,  $E_D = 1$ . Dieses zu Beginn des Abschnitt erwähnte Ergebnis bedeutet, daß in einer regelmäßigen Anordnung von identischen Körnern, für die alle erwähnten Bedingungen in gleicher Weise erfüllt sind, nur eine translatorische

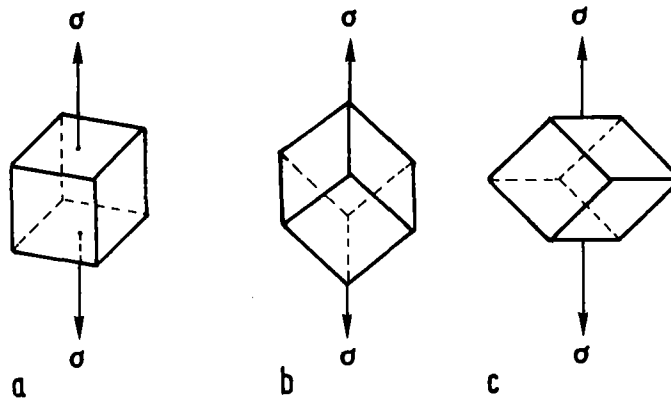


Bild 8: Modelle zur Ermittlung des Verformungsanteils durch Korngrenzgleiten beim Diffusionskriechen polykristalliner Gefüge

Bewegung senkrecht zu den Korngrenzen (diffusionsbedingt), aber keine Bewegung parallel zu den Korngrenzen (Korngrenzgleiten) erfolgen kann. Der entgegengesetzte Fall, bei dem die Spannungsrichtung mit der Raumdiagonalen des Würfels zusammenfällt (Bild 8b), ergibt die Lösung  $E_G = 1$ ,  $E_D = 0$ . Da alle Würfelseiten die gleiche Orientierung gegenüber der Spannungsrichtung aufweisen, treten keine spannungsbedingten Unterschiede in den Leerstellenkonzentrationen der Korngrenzen und infolgedessen auch kein Diffusionsstrom auf. Eine Orientierung entsprechend Bild 8c ergibt  $E_D = 0.25$ ,  $E_G = 0.75$ . Berechnungen an praxisnäheren Modellen mit raumfüllenden Polyedern nähern sich einem Wert von  $E_D = 0.4 \dots 0.35$  und  $E_G = 0.6 \dots 0.65$ . In diesen Modellen tritt wie in realen Systemen praktisch kein Anisotropieeffekt von  $E_D$  und  $E_G$  mehr auf. Ähnliche Ergebnisse sind von weiteren Autoren /48,54,55,56,57/ und nach anderen Betrachtungsweisen erhalten worden, woraus der Schluß zu ziehen ist, daß beim Diffusionskriechen zusätzliche Verformungsanteile durch Korngrenzgleiten nicht unberücksichtigt bleiben dürfen. Unterschiede zwischen experimentellen und theoretisch vorausberechneten Kriechergebnissen könnten dadurch mitbegründet werden.

## 2.2. Korngrenzgleiten

Korngrenzgleiten stellt für das Hochtemperaturkriechen keramischer Stoffe einen Kriechprozeß von besonderer Wichtigkeit dar. Wegen der oft mit Korngrenzgleiten verbundenen Reißbildung und -ausbreitung, die zum Versagen eines Werkstoffs führen können, kommt diesem Prozeß auch große technische Bedeutung zu. Die Behandlung des Korngrenzgleitens wird in einem eigenen



Kapitel wieder aufgenommen, da unter diesem Begriff verschiedenartige Vorgänge zusammengefaßt werden, wobei ein vollständiges Verständnis aller auftretenden Phänomene noch aussteht. In der Auffassung über die Natur und die Wirksamkeit der unter dem Begriff Korngrenzgleiten eingereichten Mechanismen bestehen erhebliche Unterschiede. Aufgrund des nicht einheitlichen Sprachgebrauchs ergeben sich zusätzlich terminologische Schwierigkeiten. In diesem Kapitel werden zunächst die mit dem Begriff Korngrenzgleiten erfaßten Phänomene einander gegenübergestellt. Danach werden die in Frage kommenden Mechanismen diskutiert.

### 2.2.1 Phänomene

Korngrenzgleiten wird definiert als eine parallel zur Korngrenze erfolgende Verschiebung zweier benachbarter Körner relativ zueinander. Diese Art der Verformung eines polykristallinen Körpers kann z.B. durch Markierungslinien, durch die Ausbildung von Korngrenzenstufen an der Probenoberfläche oder durch das Aufreißen von Korngrenzen experimentell festgestellt werden. In der überwiegenden Zahl der Fälle ist das Korngrenzgleiten im Bereich des Hochtemperaturkriechens gegenüber anderen Kriechprozessen kinetisch begünstigt. Diese Feststellung gilt unabhängig von dem Aufbau der betrachteten Korngrenzen und den Mechanismen der ablaufenden Prozesse. Die Abgleitung kann durch eine amorphe 2. Phase zwischen den Körnern ermöglicht werden; andererseits können die Korngrenzen selbst als amorphe, bei hohen Temperaturen sich viskos verhaltende Schichten von der Dicke einiger Atomabstände aufgefaßt werden. Wenn die Kristallinität in keinem Bereich zwischen zwei Körnern aufgegeben wird, können Korngrenzenversetzungen oder Diffusionsprozesse in der Korngrenze als Träger der Verschiebung auftreten. Daß das Gebiet des Hochtemperaturkriechens trotz des relativ leicht zu erreichenden Gleitens nicht weitgehend vom Korngrenzgleiten bestimmt wird, hängt von der Tatsache ab, daß für größere makroskopische Verformungen bei Einhaltung der Kohärenzbedingung gleichzeitig ablaufende Akkommodationsprozesse notwendig werden, die im allgemeinen größere Aktivierungsenergien aufweisen und die Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs bestimmen. In diesem Sinn ist Korngrenzgleiten eher als Akkommodationsprozess der zur Kornverformung führenden Kriechprozesse zu bezeichnen.

Diese Feststellung hat zu der immer wieder diskutierten Fragestellung geführt, ob das Phänomen des Korngrenzgleitens durch die Behandlung als

Akkommodationsprozeß vollständig erfaßt wird, oder ob ein eigener ("ordinary") Gleitprozeß als Kriechmechanismus angenommen werden kann, wofür eine Reihe von Gründen sprechen /58/. In diesem Zusammenhang ist eine brauchbare Unterscheidung zwischen dem Korngrenzengleiten und den z.B. beim Diffusionskriechen notwendigen Kornverschiebungen vorgeschlagen worden /48/. Das Kriterium für diese Unterscheidung besteht in der Anzahl der Körner entlang einer Spannungsachse einer Probe, die sich bei der Wirksamkeit eines Korngrenzengleitmechanismus aufgrund der Verschiebung und Neuordnung der Körner verändert /59/. Im Gegensatz dazu bleibt diese Körneranzahl konstant, wenn Korngrenzengleiten, wie in Bild 6 gezeigt, nur die durch Diffusion erfolgte Kornverformung akkommodiert. Da dieser Anteil des Korngrenzengleitens an der Gesamtverformung nur von der Kornform abhängt und daher näherungsweise zu berechnen ist (s. 2.1.4.), sollte durch die Bestimmung der gesamten auf das Korngrenzengleiten zurückgehenden Verformung der Anteil des eigentlichen Gleitmechanismus abzuschätzen sein.

Eine Reihe von Methoden, die Verformungsanteile durch Korngrenzengleiten aufgrund geometrischer Überlegungen experimentell zu bestimmen, sind vorgeschlagen worden /25/. Sie betreffen alle die direkte Messung der Gleitbeiträge oder Gleitwinkel von einzelnen Körnern bzw. Kornverschiebungen, wobei meistens Markierungslinien auf der Oberfläche benutzt werden. Bei der Messung einer Verschiebungskomponente senkrecht zur Oberfläche können interferometrische Methoden benutzt werden, die jedoch wie die übrigen Methoden erhebliche experimentelle Schwierigkeiten vor allem aufgrund der sehr großen Zahl der benötigten Einzelmessungen mit sich bringen. Darüberhinaus ist der Aussagewert dieser Messungen auf rein geometrischer Basis hinsichtlich der Frage nach den Anteilen der verschiedenen Verformungsmechanismen beschränkt. Die gegenseitige Abhängigkeit des Korngrenzengleitens und intrakristalliner Verformungsprozesse kann durch diese geometrischen Methoden nicht quantitativ erfaßt und gedeutet werden /56/.

### 2.2.2 Korngrenzenmodelle und Elementarprozesse des Korngrenzengleitens

Entsprechend den Modellvorstellungen über den Aufbau von Korngrenzen werden für das Korngrenzengleiten drei wichtige Elementarprozesse in Betracht gezogen.

- 1) Ein weithin anerkanntes Modell /z.B. 50/ geht davon aus, daß zwei miteinander in Kontakt stehende Körner entlang ihrer Kontaktfläche

unebene Begrenzungsflächen von gleicher topographischer Gestalt ausbilden. Die mechanischen Eigenschaften der so gebildeten Korngrenzen können durch einen extrem dünnen flüssigkeitsähnlichen Film zwischen diesen Begrenzungsflächen beschrieben werden. Diese "amorphe" Schicht zeigt bei tiefen Temperaturen das für Glas typische spröde Verhalten, während unter den Bedingungen des Hochtemperaturkriechens eine wesentlich größere Verformungsgeschwindigkeit des Schichtmaterials als der Körner zu erwarten ist /60/. Die resultierende Kriechgeschwindigkeit wird jedoch nicht von der Fließgeschwindigkeit in der Schicht, sondern von der Fähigkeit bestimmt, die Hindernisse zu überwinden, die dem Gleiten durch die Unebenheiten der Begrenzungsflächen und an den Tripelpunkten entgegengesetzt werden. Die dazu notwendigen Akkommodationsprozesse können verschiedener Natur (z.B. elastisch, intragranular plastisch, diffusionsgesteuert) und mit Rißausbildung verbunden sein; sie werden zum Schluß des Kapitels diskutiert.

2) Ein anderes Modell, in dem das Korngrenzengleiten durch die Bewegung von Korngrenzenversetzungen beschrieben wird, stützt sich auf die Beobachtung, daß Korngrenzengleiten bis zu sehr tiefen Temperaturen (nahe dem absoluten Nullpunkt) möglich ist /61,62/. Das zugrunde liegende Korngrenzenmodell wird aus drei kristallinen Bereichen aufgebaut, aus den beiden aneinandergrenzenden Körnern und einer dazwischenliegenden Schicht, deren Struktur zwar kompliziert ist, wegen der definierten Atomanordnung jedoch ebenfalls als kristallin aufgefaßt wird. Die zur Verschiebung der beiden Körner führenden Prozesse laufen in dieser Schicht ab. Analog zu Gleitvorgängen im Korninnern tritt dabei nicht die gleichzeitige Abgleitung aller Atome eines ganzen Kristallbereiches auf, vielmehr wird die Verschiebung durch die Bewegung einzelner Atome entsprechend den Modellen der Versetzungsbewegung bewirkt. Die für das Korngrenzengleiten zuständigen Versetzungen sind für die Struktur der Korngrenze typisch, von den Versetzungen der angrenzenden Gitter unabhängig und in ihrem Verlauf auf den Bereich der Korngrenze festgelegt. Der Burgersvektor dieser Korngrenzenversetzungen liegt in der Ebene der Korngrenze; wandert eine Versetzung durch die Korngrenze, so wird infolgedessen eine Abgleitung in der Korngrenze auftreten, die gleichbedeutend mit einer Parallelverschiebung der angrenzenden Körner relativ zueinander ist. Ein Vergleich der Beweglichkeit von Korngrenzen- und Gitterversetzungen zeigt, daß sich Korngrenzenversetzungen bereits unter dem Einfluß von wesentlich kleineren Spannungen als Gitterversetzungen bewegen. Diese experimentellen Befunde können durch das höhere energetische Niveau der Korngrenzenatome im Vergleich zu den Gitteratomen

erklärt werden, das in dem Phänomen der Grenzflächenenergie zum Ausdruck kommt. Bei höheren Temperaturen treten zusätzlich zum Versetzungsgleiten thermische aktivierte Prozesse auf, die das Korngrenzengleiten beschleunigen, ohne daß sich der Mechanismus des Korngrenzengleitens ändert. Diese Hochtemperaturprozesse (z.B. Diffusion von Leerstellen, Versetzungsklettern) weisen erheblich höhere Aktivierungsenergien als der hier beschriebene Gleitmechanismus auf und sind von ihm zu unterscheiden.

Die Kritik an diesem Modell bezieht sich vor allem auf die Natur der Korngrenzenversetzungen, deren Burgersvektor kein Gittervektor der angrenzenden Körner, sondern der eigenen Korngrenzenstruktur ist. In weniger scharf begrenzten Modellen /63,64,65/ wird Korngrenzengleiten durch Versetzungsgleiten und -klettern in einem Bereich, der auch die der Korngrenze benachbarte Zone erfaßt, beschrieben. In einer theoretischen Ableitung wird eine Abhängigkeit der auf das Korngrenzengleiten zurückgehenden Kriechgeschwindigkeit von  $\dot{\epsilon}_{Kgg} \sim \sigma^2/l$  ermittelt. Dabei wird auf die schon früher gemachten Beobachtungen zurückgegriffen /66,67/, wonach die "Korngrenzenversetzungen" aus dem Korninnern unter Beibehaltung ihres Burgersvektors in die Korngrenzen hineinlaufen und dort durch Gleit- und Kletterprozesse zum Korngrenzengleiten beitragen. Da der Burgersvektor der so definierten "Korngrenzenversetzungen" im allgemeinen nicht in der Korngrenzebene liegt, trägt nur die parallel zur Korngrenze verlaufende Komponente des Burgersvektors zur Relativverschiebung der Körner und damit zum Korngrenzengleiten bei. Experimentelle Bestätigung dieses Modells wurde z.B. an heißgepreßten MgO-Proben im Temperaturbereich von 1200 - 1400°C gefunden /68/. Zusätzlich bleibt anzumerken, daß diese Korngrenzenversetzungen fähig sind, durch Leerstellenemission aufgrund der Kletterprozesse das Wachstum von Poren im Korngrenzenbereich zu bewirken /69/. Weitere Modelle zur Entstehung von Kriechporosität werden in Abschnitt 2.2.3.4 diskutiert, ohne auf diesen Mechanismus erneut einzugehen.

3) Obwohl in einem zweiphasigen Gefüge, das zwischen elastischen Körnern eine zweite sich unter Versuchsbedingungen viskos verhaltende Phase enthält, strenggenommen kein Korngrenzengleiten auftreten kann, wird auch in diesem Fall für Hochtemperaturverformungsprozesse, bei denen sich starre Körner relativ zueinander verschieben, der Begriff des Korngrenzengleitens verwendet. Die in solchen Gefügen zu erwartende Verformungskinetik wird im Abschnitt 2.2.3.1 dargelegt. Im folgenden wird der Elementarprozeß des viskosen Fließens, das in zweiphasigen Gefügen die Hochtemperaturverformung

bestimmen kann, in einer vereinfachenden Ableitung kurz skizziert /24,60/.

Ausgangspunkt für das viskose Fließen ist eine gewisse Abweichung des Gitteraufbaus von der regelmäßigen Atomanordnung in Richtung amorpher Zustand. Deswegen wird das Phänomen des viskosen Fließens auch als "amorphe Plastizität" bezeichnet. In einem amorphen Gefüge hat jeweils eine Gruppe von Atomen zwei Möglichkeiten sich relativ zueinander anzuordnen. Diese als negativ und positiv bezeichneten Zustände unterscheiden sich durch einen makroskopischen Dehnungsbeitrag  $\delta$ , den die betrachtete Atomgruppe aufgrund von Platzwechselfvorgängen beim Übergang von der negativen zur positiven Anordnung aufbringt. Wenn auf eine Volumeneinheit, die N solcher Atomgruppen enthält, keine äußere Spannung einwirkt, werden sich jeweils N/2 Atomgruppen in den beiden möglichen Zuständen aufhalten. Die Anzahl der pro Zeiteinheit von einem in den anderen Zustand übergehenden Atomgruppen wird durch die Aktivierungsenergie Q zu  $K \cdot N/2 \cdot \exp(-Q/RT)$  bestimmt (K=Konstante). Wird zusätzlich eine von außen angelegte Spannung  $\sigma$  berücksichtigt, so verändert sich die Aktivierungsenergie um den Betrag  $\beta \sigma$ , wobei der Faktor  $\beta$  beim Übergang in den positiven Zustand einen negativen Wert, beim Übergang in den negativen Zustand einen positiven Wert annimmt. Der erste Fall ist durch einen Spannungsabbau gekennzeichnet. Damit kann die Anzahl der Atomgruppen n, die vom negativen in den positiven Zustand übergehen, ermittelt werden. Durch die Anzahl dieser Übergänge wird eine Kriechdehnung

$$\epsilon = n \delta \quad (27)$$

erreicht. Die Zunahme der Atomgruppen im positiven Zustand ergibt sich pro Zeiteinheit zu

$$\frac{dn}{dt} = K \left[ \left( \frac{N}{2} - n \right) \exp\left(-\frac{Q - \beta \sigma}{kT}\right) - \left( \frac{N}{2} + n \right) \exp\left(-\frac{Q + \beta \sigma}{kT}\right) \right]. \quad (28)$$

Wegen  $\beta \sigma / kT \ll 1$  kann die Näherung  $\exp(\beta \sigma / kT) \approx 1 + \beta \sigma / kT$  benutzt werden. Dadurch kann (28) umgeschrieben werden

$$\frac{dn}{dt} = K \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \left( N \frac{\beta \sigma}{kT} - 2n \right). \quad (29)$$

Im Fall des rein viskosen Verhaltens wird sich die Anzahl der Atomgruppen im positiven und negativen Zustand nicht wesentlich vom Gleichgewichtswert

N/2 entfernen. Das Wiederauffüllen von Positionen, die zum Übergang in den positiven Zustand fähig sind, erfolgt durch Diffusion. Durch Kombination von (27) und (29) ergibt sich unter Vernachlässigung des Terms  $2n$  im Klammerausdruck die Kriechgleichung für viskoses Fließen

$$\dot{\epsilon} = K \frac{N \delta \beta}{kT} \sigma \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right), \quad (30)$$

deren prinzipielle Übereinstimmung mit (7) zu erwarten war. Werden die entsprechenden Positionen nicht wieder kontinuierlich bis zum Gleichgewichtswert aufgefüllt, weil wie in bestimmten Gläsern die verschiedenen Atomgruppen (Ionen) bestimmte strukturelle Anordnungen mit jeweils eigenen Aktivierungsenergien bevorzugen, zeigt der Prüfkörper viskoelastisches Verhalten mit einer abnehmenden Verformungsgeschwindigkeit.

### 2.2.3. Kriechmechanismen beim Auftreten von Korngrenzgleiten

Wie bereits angedeutet, ergibt sich beim Auftreten von Korngrenzgleiten die Notwendigkeit von gleichzeitig ablaufenden Akkommodationsprozessen, wenn die Kontinuität des Gefüges erhalten bleiben soll. Diese Akkommodationsprozesse sind als der meist langsamere Prozeß für die sich einstellende Kriechkinetik ausschlaggebend, es sei denn die Korngrenzen des Gefüges sind in ausreichendem Maße eben, so daß die viskosen Prozesse in einer amorphen "Korngrenzschicht" von genügender Dicke das makroskopische Kriechverhalten bestimmen können. Dieser Fall wird im vorliegenden Kapitel an erster Stelle behandelt. Von den bei sehr dünnen und unregelmäßigen Korngrenzen notwendig werdenden Akkommodationsprozessen werden die plastische Verformung der Körner, besonders im Bereich von Tripelpunkten und der Materialtransport durch Diffusion anschließend diskutiert. Treten in einem polykristallinen Gefüge außer der Relativverschiebung starrer Körner keine weiteren Verformungsprozesse auf, so hat bereits ein geringer Anteil an Korngrenzgleiten die Bildung zahlreicher interkristalliner Risse zur Folge. Die Bildung und das Wachstum von Poren und Rissen wird als letzter Mechanismus erörtert.

#### 2.2.3.1. Kriechen eines zweiphasigen Gefüges mit einer viskosen Phase

Bei der Kriechverformung der hier betrachteten Gefüge wird davon ausge-

gangen, daß zwischen den Körnern des Grundmaterials eine 2. Phase vorliegt, die sich unter Testbedingungen viskos verhält. Die Verformung der Körner wird als rein elastisch angenommen, ihre plastische Verformung wird ausgeschlossen. Aufgrund dieser Voraussetzungen werden sich benachbarte Körner unter Kriechbedingungen parallel und senkrecht zu ihrer gemeinsamen Grenze bewegen, d.h. aufeinander abgleiten und sich voneinander entfernen. Für die Ermittlung der Verformungsgeschwindigkeit wird das in Bild 9 dargestellte Modell verwendet /70/. Das Gefüge wird aus

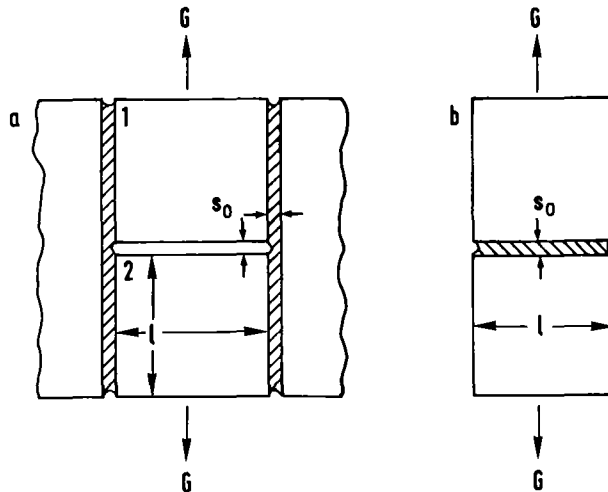


Bild 9: Modell für das Kriechen eines zweiphasigen Gefüges mit viskoser Phase

kubischen Körnern der Kantenlänge  $l$ , die durch eine viskose Phase mit der Schichtdicke  $s_0$  voneinander getrennt sind, aufgebaut. Für das Gedankenmodell des Abgleitens (Bild 9a) wird der Abgleitvorgang als unabhängig von Bewegungen angesehen, die die Körner senkrecht zu ihren Grenzflächen ausführen, d.h. die Phase zwischen Korn 1 und Korn 2 übt zunächst keinen Einfluß auf den benachbarten Gleitvorgang aus. Die Dehnung, die in Richtung der angelegten Kraft  $G$  auftreten wird, beträgt

$$\epsilon = \frac{s - s_0}{l + s_0} \quad (31)$$

und

$$d\epsilon = \frac{l}{l + s_0} ds, \quad (32)$$

mit  $s$  = Entfernung zwischen 2 Körnern, Schichtdicke nach der Abgleitzeit  $t$ . Für Newton'sche Fließvorgänge gilt der Zusammenhang

$$\tau = \frac{\eta}{s_0} \dot{s}, \quad (33)$$

mit

$\tau$  = Schubspannung, die am Korn aufgrund der Kraft  $G$  angreift

$\eta$  = Viskosität der Phase zwischen den Körnern

$\dot{s} = ds/dt$ .

Die Kombination von (32) und (33) ergibt als Ausdruck für die Dehnungsgeschwindigkeit beim Korngrenzgleiten

$$\dot{\epsilon} = \frac{s_0}{1 + s_0} \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \tau . \quad (34)$$

Nach Einführen eines Dickenverhältnisses  $a$  zwischen Ausgangsschichtdicke und Kantenlänge des kubischen Kornes

$$a = s_0/l \quad (35)$$

wird (34) umgeschrieben zu

$$\dot{\epsilon} = \frac{a}{1 + a} \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \tau . \quad (36)$$

Im zweiten Schritt wird das Verhalten zweier Körner, die sich aufgrund der Kraft  $G$  voneinander wegbewegen, betrachtet (Bild 9b). Dabei wird zunächst nur ein konstant angenommenes Flüssigkeitsvolumen

$$V = l^2 \cdot s_0 \quad (37)$$

zwischen den beiden Körnern berücksichtigt. Unter Vernachlässigung des Einflusses der Oberflächenspannung wird die Geschwindigkeit ermittelt, mit der die beiden Körner sich voneinander entfernen /71/

$$\dot{s} = \frac{2\pi s^5}{3\eta V^2} \cdot G . \quad (38)$$

Nach Einsetzen von (32), (35), (37) und  $\sigma = G/l^2$  erhält man die Dehnungsgeschwindigkeit bei der Trennung der Körner

$$\dot{\epsilon} = \frac{2\pi}{3} \frac{a^3}{1 + a} \cdot \frac{1}{\eta} \left(\frac{s}{s_0}\right)^5 \cdot \sigma . \quad (39)$$

Für den Fall  $a \ll 1$  (sehr dünne Schichten der viskosen Phase) und  $s \approx s_0$  (Korngrenzen haben sich sehr wenig voneinander entfernt) zeigt der Vergleich



von (36) und (39), daß unter gleichen Bedingungen die Dehnungsgeschwindigkeit aufgrund des Gleitens erheblich größer ist als die sich bei der Trennung einstellende Geschwindigkeit. In einem Werkstoff, in dem beide Prozesse nebeneinander ablaufen, wird also die Korngrenzentrennung als der langsamere Prozeß die Kriechgeschwindigkeit des Werkstoffs entsprechend (39) bestimmen.

Das bisher vorausgesetzte freie Fließen der viskosen Phase ist in realen Gefügen nicht möglich. Das mit zunehmendem Abstand zwischen den Körnern größer werdende Volumen der Zwischenschicht kann von der viskosen Phase nicht vollständig ausgefüllt werden. Eine reine Umverteilung dieser Phase von Korngrenzen, die unter Druckspannung, zu Korngrenzen, die unter Zugspannung stehen, reicht zum freien Fließen nicht aus, da entsprechend (39) die Kornannäherung ( $s/s_0 < 1$ ) aufgrund von Druckspannungen mit einer kleineren Geschwindigkeit erfolgt als die Korngrenzentrennung. Die daraus folgende Behinderung des Fließens macht das Wachsen von vorhandenen Gasblasen erforderlich, wenn die betrachteten Kornverschiebungsprozesse weiter ablaufen sollen. In Arbeiten über den Bruch von Flüssigkeiten /72/ wird gezeigt, daß für das Wachsen einer Gasblase bestimmter Größe eine Spannung  $\sigma_a$  nötig ist, die größer als ein kritischer Wert  $\sigma_c$  sein muß.

$$\sigma_a \geq \sigma_c = 4\gamma/L_c \quad (40)$$

$\gamma$  = Oberflächenenergie

$L_c$  = Kritischer Gasblasendurchmesser.

Bei einer bestimmten Spannung können also nur die Gasblasen wachsen, die eine kritische Größe überschreiten. Eine Verformung der hier betrachteten Gefüge ist nur bei Einhaltung dieser Bedingungen möglich.

Diese modellhaften Überlegungen lassen für polykristalline Materialien, die aus kubischen Körnern (Bild 9) aufgebaut sind, folgende Anwendungsmöglichkeiten zu:

- 1) Ein polykristalliner Körper verformt sich ausschließlich durch Korngrenzentrennung, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:
  - a) Zwischen je zwei Korngrenzen, die senkrecht zur Richtung der angelegten Spannung angeordnet sind, befindet sich eine Gasblase.
  - b) Alle Gasblasen haben einen Durchmesser  $L_0$ , der oberhalb eines durch die Spannung bestimmten kritischen Wertes liegt (vgl. 40). Unter diesen Bedingungen verformt sich der Polykristall mit der maximalen Geschwindigkeit entsprechend (39). Im Zugversuch führt diese Art der Verformung zur Auf-

trennung des Körpers in einzelne Schichten mit Oberflächen, die senkrecht zur Spannungsrichtung liegen.

2) Wenn in der viskosen Phase keine Gasblasen enthalten sind, oder die angelegte Spannung den für das Wachsen vorhandener Blasen benötigten Wert nicht erreicht ( $\sigma_a < \sigma_c$ ), wird das freie Fließen der viskosen Phase nur durch die äußeren Oberflächen, die eine Grenzfläche gasförmig - flüssig darstellen, ermöglicht. Körper mit sehr großen Querschnitten, bei denen diese Fließvorgänge von der Oberfläche ins Probeninnere im Verhältnis zu der sehr großen Anzahl voneinander zu trennender Körner keine Bedeutung haben, können dann nur elastisch verformt werden. Körper mit sehr dünnen Querschnitten nähern ihr Verformungsverhalten dem an Bild 9b diskutierten Modell an.

3) Wenn in der viskosen Phase nur eine beschränkte Anzahl wachstumsfähiger Blasen enthalten ist, werden gegenüber 1) verstärkt Gleitprozesse ablaufen, ohne daß sich jedoch die grundsätzlichen Überlegungen zum Verformungsmechanismus ändern.

Das Kriechverhalten der hier beschriebenen Gefüge wird neben der Viskosität der Korngrenzenphase entscheidend von den Gefügeparametern  $a$  und  $L$  (Anteil an viskoser Phase und Größe der Gasblasen) bestimmt. Da  $L$  nicht größer als die Korngröße anzunehmen ist, werden feinkörnige Gefüge wegen (40) einer nichtelastischen Verformung erst bei höheren Spannungen als grobkörnige Gefüge unterliegen. Der Einfluß von vorhandenen größeren Gefügefehlern wie Poren und Rissen ist darin zu sehen, daß durch diese Fehler große Grenzflächen zwischen Gasphase und viskoser Phase bereitgestellt werden, die den Prüfkörper in kleinere Bereiche mit hoher Verformungsfähigkeit unterteilen. Ein näherungsweise freies Fließen der viskosen Phase ist in diesen Teilbereichen möglich, durch das auch eine relativ große Verformung des Gesamtkörpers möglich wird.

#### 2.2.3.2 Korngrenzengleiten mit diffusionsgesteuerter Akkommodation

Wenn das Korngrenzengleiten von akkommodierenden Diffusionsprozessen begleitet wird, kann das Kriechverhalten wieder nach den in Kapitel 2.1 dargelegten Zusammenhängen beschrieben werden, die für die spannungsgerichtete Leerstellendiffusion aufgestellt worden sind. Entsprechende Kriechmodelle /73,74/, die auf der Basis des Diffusionskorngrenzengleitens weiterentwickelt wurden, berücksichtigen vor allem die Tatsache, daß die Abgleitung

der Korngrenzen in den Bereichen der Tripelpunkte akkommodiert werden muß (Bild 10). Wenn dabei Diffusionsprozesse die ausschlaggebende Rolle

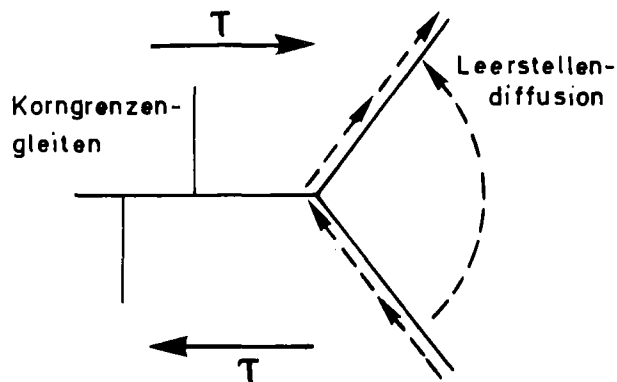


Bild 10: Akkommodation des Korngrenzengleitens durch Leerstellendiffusion

spielen, ergeben sich Abhängigkeiten der Kriechgeschwindigkeit von der 3. bzw. 2. Potenz der Korngröße entsprechend der vorherrschenden Korngrenzen- bzw. Volumendiffusion.

#### 2.2.3.3. Korngrenzengleiten mit plastischer Kornverformung durch Versetzungsmechanismen

Der Mechanismus der plastischen Verformung der Körner durch Versetzungsbewegung, die gleichzeitig mit einer Verschiebung der Körner durch Korngrenzengleiten erfolgt, wird anhand eines Gefügemodells diskutiert, wie es unter 1) im Abschnitt 2.2.2 beschrieben wird. Der betrachtete Gefügebau besteht aus einer Aneinanderreihung von regelmäßig geformten Körnern, die durch Korngrenzen amorpher Struktur miteinander verbunden sind. Die Korngrenzenschicht läßt eine Verschiebung zweier benachbarter Körner zu, wobei die Geschwindigkeit der Verschiebung durch die Viskosität der Korngrenzen bestimmt wird und der anliegenden Schubspannung proportional ist. Das Kriechverhalten der Körner wird durch ein Potenzgesetz,  $\dot{\epsilon} \sim \sigma^n$ , beschrieben, der Spannungsexponent  $n$  hat einen für das Kriechen aufgrund von Versetzungsbewegungen typischen Wert von z.B. 4,5.

Beim gleichzeitigen Wirksamwerden der plastischen Kornverformung und des Korngrenzengleitens ist eine mikroskopisch ungleichmäßige Verformung des Polykristalls zu erwarten, die aufgrund der unterschiedlichen beteiligten

Verformungsarten, ihrer verschiedenen Spannungsexponenten und der sich einstellenden Spannungs- und Dehnungsverteilung außerordentlich schwierig zu beschreiben ist. Hart /75/ benutzt dazu ein Fasermodell, in dem die für Korngrenzen und Korninneres typischen Verhaltensweisen auf zwei verschiedene Arten von Fasern übertragen werden. Mit Hilfe von Reihen- und Parallelschaltungen dieser beiden Faserarten werden die für das Kriechverhalten des Gesamtkörpers ausschlaggebenden Parameter bestimmt. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind mit den Berechnungen von Crossman und Ashby /76/ in Übereinstimmung zu bringen, die mit der Methode der finiten Elemente die Spannungs- und Dehnungsverteilungen in den hexagonalen Körnern eines Modellgefüges ermitteln. Dabei werden in Abhängigkeit von der Kriechgeschwindigkeit zwei Bereiche einander gegenübergestellt, in denen die beiden beteiligten Verformungsarten unterschiedliche Beiträge zur makroskopischen Kriechgeschwindigkeit liefern. Bei großen Kriechgeschwindigkeiten verformen sich die Körner vergleichsweise schnell und der Anteil des Korngrenzengleitens an der Gesamtverformung wird unbedeutend. Bei kleineren Kriechgeschwindigkeiten kann demgegenüber der Einfluß des Korngrenzengleitens nicht vernachlässigt werden; die Kriechgeschwindigkeit wird im Extremfall des "freien Korngrenzengleitens", wenn von den Korngrenzen kein Widerstand gegen das Gleiten aufgebracht wird, durch Korngrenzengleiten beschleunigt. Für das betrachtete Modellgefüge kann bei hohen  $n$ -Werten ein maximaler Anteil des Korngrenzengleitens an der Gesamtkriechgeschwindigkeit von 50% erreicht werden.

Die Ergebnisse dieser Berechnungen lassen folgenden verallgemeinernden Ansatz zu: Polykristalline Werkstoffe, deren Körner sich nach einem Kriechgesetz  $\dot{\epsilon} \sim \sigma^n$  verformen, kriechen beim Auftreten von freiem Korngrenzengleiten nach einem Gesetz  $\dot{\epsilon} \sim (f\sigma)^n$ , wobei der Spannungssteigerungsfaktor  $f$  von  $n$  praktisch unabhängig ist und mit dem Wert  $f = 1.2 \pm 0.12$  angegeben wird /76/. Dabei ist festzuhalten, daß sich durch das freie Korngrenzengleiten an der Spannungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit nichts ändert. Der Wert des Faktors  $f$  ist von der Korngröße unabhängig. Andererseits weist die Abhängigkeit des Faktors  $f$  von der Kornform auf die Tatsache hin, daß durch das Korngrenzengleiten die ursprünglich gleichmäßige Spannungsverteilung im Gefüge verändert wird. An den Körnerkanten und Tripelpunkten entstehen Spannungsspitzen, die z.B. bei einem Spannungsexponenten von  $n = 4.4$  den vierfachen Wert der angelegten Spannung erreichen können.

Das Kriechverhalten des beschriebenen Modellgefüges ist weiterhin dadurch charakterisiert, daß der Übergang zwischen dem Bereich, in dem das Korngrenzgleiten praktisch ohne Bedeutung bleibt, und dem vom Korngrenzgleiten beeinflussten Bereich durch eine relativ geringe Änderung der makroskopischen Kriechgeschwindigkeit (etwa eine Zehnerpotenz) erreicht werden kann. Bei konstant gehaltener Kriechgeschwindigkeit kann dieser Übergang auch durch das Erreichen eines kritischen Wertes der den Korngrenzen zugeschriebenen Viskosität festgelegt werden. Bei wesentlich größeren oder kleineren Kriechgeschwindigkeiten bzw. Viskositäten als dieser kritische Wert verändern sich die relativen Anteile der Kornverformung und des Korngrenzgleitens nur noch unbedeutend. Bei der Verwirklichung dieser Modellbetrachtungen in realen Systemen spielt infolgedessen die Korngrenzviskosität eine entscheidende Rolle. Bei sehr kleinen Viskositäten, in die auch die Unregelmäßigkeiten der Korngrenzen wie Stufen, Erhebungen und alle Abweichungen von der Ebenheit eingehen /50,77/, tritt bei allen durch die übliche Versuchstechnik zu erreichenden Kriechgeschwindigkeiten freies Korngrenzgleiten mit seinem dargelegten Einfluß auf die Kriechgeschwindigkeit auf. Das Modell verliert jedoch bei sehr kleinen Kriechgeschwindigkeiten bzw. Spannungen an Bedeutung, da eine Akkommodation von Korngrenzgleiten eher durch Diffusion als durch plastisches Fließen der Körner erfolgen dürfte. Außerdem ist besonders beim Auftreten von sehr unregelmäßigen Korngrenzen mit der Entstehung von Poren und Rissen an den Korngrenzen zu rechnen, die im nächsten Abschnitt diskutiert werden.

#### 2.2.3.4. Korngrenzgleiten ohne vollständige Akkommodation, Rißbildung und -wachstum

Wenn das Korngrenzgleiten nicht oder nur teilweise durch Vorgänge, die zur Kornverformung führen, akkommodiert wird, tritt der experimentell sehr häufig beobachtete Fall ein, daß die Abgleitvorgänge von der Entstehung von Poren und Rissen an den Korngrenzen begleitet werden. Dabei ist von einer Behinderung des Korngrenzgleitens auszugehen, die zu lokalen Spannkonzentrationen führt; ein Abbau dieser Spannungen ist ohne die Bildung von Poren und Rissen nicht möglich. Das Auftreten dieses Phänomens ist nicht gleichbedeutend mit dem Beginn des tertiären Kriechens, es kann vielmehr unmittelbar nach Einsetzen der Kriechverformung beginnen und den gesamten Kriechvorgang begleiten. Ausdruck dieses Verhaltens ist eine Dichteabnahme

des Materials, die bei bestimmten Materialien proportional zur Kriechdehnung erfolgen kann /78,79/. Durch die Bedingungen, die das Auftreten von Korngrenzgleiten mit gleichzeitiger Riausbildung bewirken, wird die Duktilitt des Materials herabgesetzt. Die Poren und Risse können vorallem aufgrund ihres Zusammenwachsens zum frühzeitigen Bruch der Probe führen. Ein Duktilittsminimum wird besonders in einem mittleren Temperaturbereich von etwa 0.4 bis 0.7 der absoluten Schmelztemperatur beobachtet /80,81/. Bei tieferen Temperaturen tritt das Korngrenzgleiten mit der damit verbundenen Möglichkeit zur Rißbildung in seiner Bedeutung zurück, bei sehr hohen Temperaturen können Ausheilvorgnge durch thermisch aktivierte Prozesse den Bruch der Probe verzögern. Dazwischen liegt ein Bereich, in dem der Bildung von Rissen besondere Bedeutung zukommt. Im folgenden werden die Mechanismen, die zur Bildung und zum Wachstum von Poren und Rissen führen, kurz diskutiert.

Zurückgehend auf eine Arbeit von Mc Lean /82/ wird zwischen keilförmigen Rissen, die sich aufgrund von Korngrenzgleiten im Bereich von Tripelpunkten auftun ("W-type") und abgerundeten Poren (cavities), die bevorzugt in senkrecht zur angelegten Spannung verlaufenden Korngrenzen entstehen ("R-type"), unterschieden. Die Keilrisse (Bild 11) sind zwar experimentell

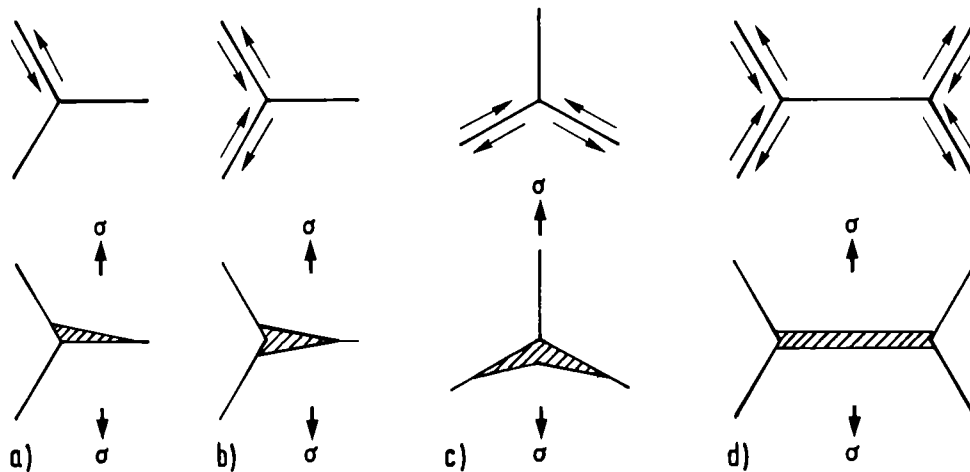


Bild 11: Rißbildung beim Korngrenzgleiten

nchgewiesen /83/ und in ihren Auswirkungen auf den Bruchverlauf des Gefüges beschrieben worden /84/; sie spielen jedoch in der Diskussion um den Kriechbruch keine bedeutende Rolle mehr. Einerseits sind die für diesen Bruchverlauf notwendigen Spannungskonzentrationen sehr hoch, so daß transkristalline Bruchmechanismen möglich werden, zum anderen ist die Morphologie der Keilrisse auch aufgrund der Mechanismen der Porenbildung und des Zu-

sammenwachsens von Poren in Tripelpunktbereichen vorstellbar /79/. Eine Beschränkung auf die Diskussion der übrigen Poren- und Rißbildungsmechanismen erscheint deswegen angebracht. Obwohl eine große Zahl von Untersuchungen zur Kriechporosität durchgeführt wurde /79,85/, fehlt bis heute das vollständige Verständnis der damit zusammenhängenden Phänomene.

Die Vorstellung einer homogenen Keimbildung aufgrund von Leerstellenkondensation /86/ kann das Entstehen von Keimen für die Kriechporosität nicht hinreichend erklären. Die Anwendung dieses Mechanismus erscheint für das Wachsen vorhandener Keime möglich, muß jedoch bei der Keimbildung versagen, da entstandene Keime erst ab einem kritischen Radius stabil werden und sich entsprechend der positiven Energiebilanz beim Einbau einer Leerstelle in Poren unterkritischer Größe wiederauflösen. Übersättigungswerte der Leerstellenkonzentration, die als Argument für die homogene Keimbildung benutzt werden, reichen nicht aus, die kritische Porengröße zu überschreiten. Die weiteren diskutierten Porenbildungsmechanismen bauen auf zwei grundsätzlichen Möglichkeiten auf. Beide gehen von einem notwendigen Zusammenhang der Kriechporosität mit dem Korngrenzgleiten aus.

Im Modell von Gifkins /87/ tritt neben dem Korngrenzgleiten eine plastische Verformung der Körner aufgrund von Versetzungsgleiten auf. Beim Durchdringen von Gleitlinien durch die Korngrenzen entstehen Korngrenzensprünge. Gleichzeitig entstehen aufgrund der vor den Korngrenzen aufgestauten Versetzungen Spannungsfelder, die geeignet sind, lokale Auftrennungen der Korngrenzen entlang der Korngrenzensprünge herbeizuführen. Gleitvorgänge an den Korngrenzen bewirken, daß sich die entstandenen Bruchflächen bei entsprechender Orientierung zur Gleitrichtung voneinander entfernen und die so entstandene Pore wächst (Bild 12). In einer Weiterentwicklung dieses Modells wird gezeigt, daß beliebige Unregelmäßigkeiten der Korngrenzen, z.B. Stufen, Kanten aufgrund des Korngrenzgleitens in die Lage versetzt werden können, Spannungskonzentrationen zu entwickeln, die das Auftrennen der Korngrenzen und die Bildung einer Pore ermöglichen /88,89/.

Die Wirksamkeit von Teilchen einer 2. Phase, die in die Korngrenzen eingelagert sind, ist der Ausgangspunkt für das Modell der heterogenen Keimbildung der Kriechporosität. Porenbildung im Zusammenhang mit Ausscheidungs- teilchen und Anreicherungen von Verunreinigungen ist in zahlreichen Arbeiten experimentell nachgewiesen worden /85/. Dabei werden die Poren aufgrund des Korngrenzgleitens zwischen den Körnern und den eingelagerten Teilchen,

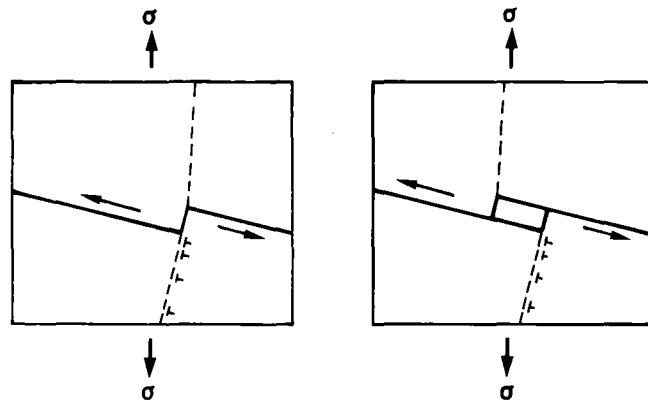


Bild 12: Entstehung von Poren an Korngrenz-  
stufen beim Korngrenzgleiten

die dem ungehinderten Korngrenzgleiten entgegenstehen, gebildet. Theoretische Ableitungen zeigen, daß die Wirksamkeit der eingelagerten Teilchen bei der Erzeugung von Kriechporosität aufgrund der zu erwartenden Spannungsverteilung und der Grenzflächenenergien besonders groß und unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen häufig zu aktualisieren ist /80,90/. Normalerweise wird der Fall eintreten, daß die Bildung der Kriechporosität nicht allein einem Mechanismus zuzuschreiben ist, sondern daß die gleichzeitige Wirksamkeit mehrerer Mechanismen möglich ist. Die Zuordnung der einzelnen Mechanismen zu bestimmten Versuchsbedingungen bleibt weiterhin zu untersuchen. Es bleibt jedoch festzuhalten, daß das Korngrenzgleiten mit der Ausbildung von Spannungen im Korngrenzbereich, die nicht schnell genug relaxieren können, eine wesentliche Voraussetzung für die Entstehung der Kriechporosität ist.

Für das Wachstum der Poren und Risse unter Kriechbedingungen kommen zwei prinzipielle Mechanismen in Betracht. Der erste Prozeß beruht wieder auf der Wirksamkeit des Korngrenzgleitens und entspricht den an Bild 12 diskutierten Vorgängen. Dieser auf Gifkins /87/ zurückgehende Mechanismus, dessen Temperatur- und Spannungsabhängigkeit durch das Korngrenzgleiten bestimmt wird, hat in einer erheblichen Anzahl von Arbeiten Unterstützung gefunden. Vor allem Experimente, in denen Spannungsumkehrungen (z.B. Zug-Druck-Zug) innerhalb eines Kriechversuchs durchgeführt wurden, werden wegen des praktisch fehlenden Einflusses der Druckperiode auf das wiederaufgenommene Zugkriechen als Argument für diesen Mechanismus angeführt /91,92,93/. Falls der alternative Mechanismus des Porenwachstums durch Leerstellenkondensation Gültigkeit besitzt, würde nach Vorzeichenumkehr der angelegten



Spannung eine Schrumpfung der vorher unter Zugspannung wachsenden Poren erwartet werden. Dieser Mechanismus /86,94,95/ beruht auf den Grundlagen der spannungsgerichteten Leerstellendiffusion, wobei zusätzliche Energiebeiträge aufgrund der mit der Kriechporosität verbundenen Oberfläche zu berücksichtigen sind. Für das Wachstum einer Pore ist dann die Einwirkung einer äußeren Zugspannung  $\sigma > \sigma_p$  notwendig, wobei  $\sigma_p = 2 \gamma/r$  ( $\gamma$ =Oberflächenenergie,  $r$ =Porenradius) einer Druckspannung entspricht, der eine kugelförmige Pore unterworfen ist.

Schließlich sind auch Arbeiten bekannt geworden, die darauf hinweisen, daß beide in Frage stehenden Mechanismen in einem Material zusammen realisiert werden können. Ausschlaggebend für die dominierende Wirksamkeit eines Mechanismus können die Versuchsbedingungen sein, z.B. dominiert bei kleinen Kriechgeschwindigkeiten die Leerstellendiffusion, bei großen Geschwindigkeiten das Porenwachstum aufgrund des Korngrenzgleitens /96,97/. Dem entspricht die experimentell bestätigte Feststellung, daß bei großen Kriechgeschwindigkeiten ein Maximum der Porenhäufigkeit an Korngrenzen zu finden ist, die in einem Winkel von etwa  $45^\circ$  zur Richtung der angelegten Spannung angeordnet sind. In diesen  $45^\circ$ -Korngrenzen ist die Schubspannung maximal, das Korngrenzgleiten wird dort am ehesten auftreten. Das Porenwachstum durch Leerstellenkondensation ist dagegen am häufigsten in Korngrenzen, die einen Winkel von  $90^\circ$  zur Spannungsachse bilden, anzutreffen. In diesen Korngrenzen sind die Normalspannungen (Zugspannungen) maximal.

Beide Mechanismen können, einzeln oder gleichzeitig wirkend, die Zeit und die Kriechdehnung bis zum Bruch ( $t_B$  und  $\epsilon_B$ ) bestimmen, wobei diese Größen besonders bei wenig duktilen Werkstoffen mit Hilfe der Monkman-Grant-Beziehung /98,99/ durch die stationäre Kriechgeschwindigkeit miteinander zu verknüpfen sind,

$$\epsilon_B = \dot{\epsilon}_s \cdot t_B = \text{konst.} \quad (41)$$

In einer einfachen Annahme wird dabei der Bruch nach Erreichen einer kritischen Querschnittsschwächung aufgrund einer kritischen Porosität /79/, die von Spannung und Temperatur praktisch unabhängig ist, erfolgen. Die Konstanz des Produktes  $\dot{\epsilon}_s t_B$  spiegelt die Vorstellung wieder, daß diese kritische Porosität ein unmittelbares Ergebnis des Korngrenzgleitens ist und einem kritischen Wert der makroskopischen Kriechverformung entspricht. Die Kriechverformung und die Ausbildung der Kriechporosität verlaufen beide nach dem gleichen Mechanismus und mit der gleichen Geschwindigkeit. Daß

diese Betrachtungsweise nur als grobe Näherung zu verstehen ist, wird durch den experimentellen Befund des Duktilitätsminimums ohne weiteres deutlich. Eine umfassende kinetische Betrachtung, die alle Vorgänge von der Keimbildung der Poren bis zum Bruch der Probe quantitativ erfaßt, steht jedoch noch aus.

### 3. Kriechen und die Kriechfestigkeit bestimmende Parameter und Eigenschaften des RBSN

Die bisher in der Literatur bekannt gewordenen Ergebnisse zum Kriechverhalten des RBSN werden im 4. Abschnitt des vorliegenden Kapitels zusammengestellt. Zuvor werden in drei Abschnitten Parameter und Eigenschaften des RBSN diskutiert, die zum Verständnis des RBSN-Kriechens notwendig sind. Die neueren Erkenntnisse über die Existenzbereiche der beiden  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Modifikationen, über ihren Aufbau, die Bindungsverhältnisse und die Realstruktur werden im 1. Abschnitt vorgestellt. Danach wird eine charakterisierende Darstellung des RBSN-Mehrphasengefüges gegeben, in der auch überwiegend technologisch bedingte Zusammenhänge und Erfahrungen berücksichtigt werden. Im 3. Abschnitt werden die chemischen Aspekte der Hochtemperaturbeständigkeit von RBSN diskutiert, da erwartet werden kann, daß das Hochtemperaturkriechen auch durch das Verhalten des RBSN gegenüber dem Versuchsmedium Luft beeinflusst werden kann.

#### 3.1. Kristallographie des Siliziumnitrids

Siliziumnitrid kommt in zwei Modifikationen, als  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  vor. Analog zur grundlegenden Bedeutung des  $\text{SiO}_4$ -Tetraeders beim Aufbau der verschiedenen  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen existiert eine tetraedrische  $\text{SiN}_4$ -Grundeinheit, aus deren dreidimensionaler Verknüpfung die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Modifikationen aufgebaut werden. Die leicht verzerrten  $\text{SiN}_4$ -Tetraeder mit einem Si-Atom in der Mitte und je einem N-Atom an den Ecken der Tetraeder sind an den Ecken so miteinander verknüpft, daß jedes N-Atom gleichzeitig drei Tetraedern angehört und infolgedessen 3 Si-Atome als nächste Nachbarn hat. Jedes Si-Atom hat entsprechend der tetraedrischen Grundeinheit 4 N-Atome als nächste Nachbarn. Dieser Aufbau spiegelt die Bindungsverhältnisse des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  wieder. Das Si-Atom mit der Elektronenbesetzung  $3s^2 3p^2$  weist in der Bindung mit Stickstoff  $sp^3$ -Hybridorbitale auf, die in die vier Ecken eines Tetraeders gerichtet sind. Die  $2s^2 2p^3$  Elektronen-

konfiguration des Stickstoffs nimmt an der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bindung in der Form von ebenfalls hybridisierten  $sp^2$ -Orbitalen teil, die im idealen Fall eine den drei Orbitalen gemeinsame Ebene bilden. Der kovalente Bindungscharakter des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kommt in der Überlappung von jeweils einem der vier  $sp^3$ -Orbitale des Siliziums mit einem der  $sp^2$ -Stickstofforbitale zum Ausdruck, die eine  $\sigma$ -Bindung eingehen. Daraus ergibt sich der geschilderte räumliche Aufbau mit den angegebenen Koordinationszahlen. Eine Beteiligung des vollbesetzten p-Orbitals des Stickstoffs, das nach der Hybridisation zusätzlich vorhanden und senkrecht zur Ebene der  $sp^2$ -Orbitale angeordnet ist, wurde zunächst ausgeschlossen /100/. Inzwischen wird verstärkt die Frage diskutiert, inwieweit  $\pi$ -Bindungsanteile am Aufbau der Si-N-Bindung beteiligt sind. Hier soll jedoch lediglich daraufhingewiesen werden, daß eine Berücksichtigung von  $\pi$ -Bindungsanteileine um ein Drittel stärkere Bindung im Vergleich zur reinen  $\sigma$ -Bindung erwarten läßt /101,102/. Aufgrund der unsymmetrischen Ladungsverteilung ist weiter mit einem partiellen Ionenbindungscharakter der Si-N-Bindung zu rechnen, der nach den Elektronegativitätsberechnungen mit einem Ionenbindungsanteil von etwa 30% anzugeben ist. /103/.

Obwohl die Existenz der beiden  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Modifikationen bereits seit 20 Jahren feststeht /104,105/, bestehen nach wie vor Unklarheiten über die genaue Struktur und den Existenzbereich vorallem der  $\alpha$ -Phase. Ebenfalls seit etwa zwei Jahrzehnten ist bekannt, daß beide Modifikationen hexagonale Strukturen aufweisen und das Verhältnis der Gitterparameter  $c/a$  der  $\alpha$ -Phase etwa doppelt so groß wie das der  $\beta$ -Phase ist /100,106, 107/. Die Struktur der  $\alpha$ -Phase ist demnach der  $\beta$ -Phase ähnlich, sie zeigt jedoch eine gegenüber der AB-Schichtfolge der  $\beta$ -Phase veränderte Reihenfolge der Gitterebenen ABCD mit einer etwa doppelt so großen Elementarzelle wie die  $\beta$ -Phase.

Für die  $\text{Si}_6\text{N}_8$ -Zelle der  $\beta$ -Phase wird eine vom Phenakittyp ( $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ ) abgeleitete Struktur ermittelt; ihre Projektion auf die Basisebene ist in Bild 13 /108,102/ schematisch dargestellt. Die ausgezogenen großen Kreise entsprechen den Si-Atomen der Basisebene, die gestrichelt gezeichneten Atome liegen in Ebenen im Abstand  $\pm 0.5c$  zur Basisebene. Man erkennt, daß die Tetraeder mit jeweils einer Kante (N-Atome, kleine Kreise) parallel zur Basisebene (in der Papierebene) und einer weiteren Kante parallel zur  $c$ -Achse angeordnet sind. Dabei sind zwei verschiedenwertige Positionen der N-Atome und entsprechend zwei verschieden starke Si-N-Bindungen zu unter-

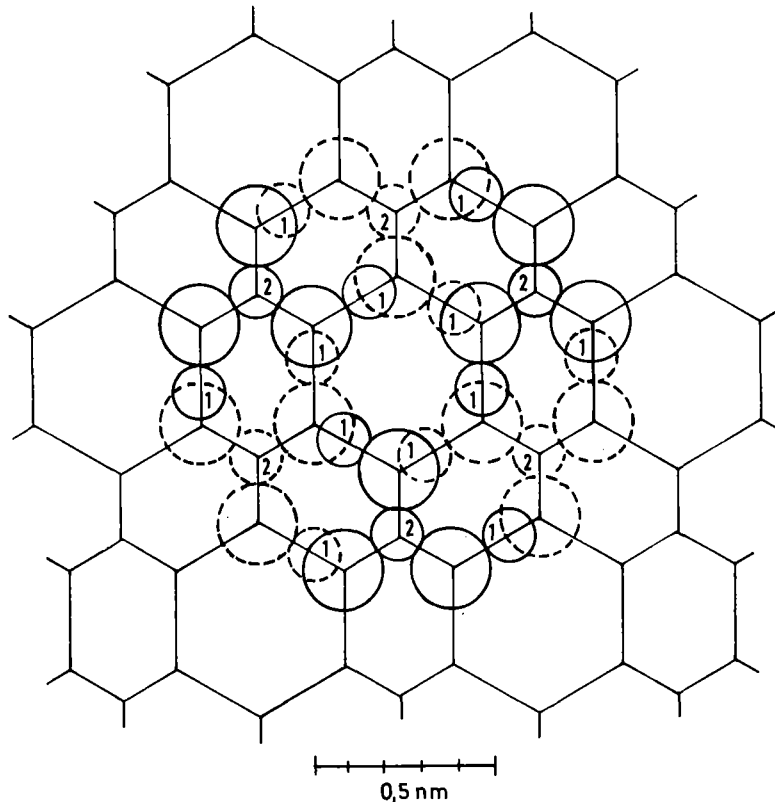


Bild 13: Kristallaufbau des  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

scheiden: zwei N-Atome der Elementarzelle (2) liegen jeweils in der Mitte eines gleichseitigen Dreiecks aus Si-Atomen mit einer Si-N-Bindungslänge von 0.1745 nm. Die übrigen sechs N-Atome der Elementarzelle (1) liegen in der Mitte von weniger regelmäßigen Dreiecken der Si-Atome. Ihre Bindungslängen schwanken zwischen 0.1730 und 0.1739 nm, wobei jedes Si-Atom zwei kürzere und eine längere, seine nächsten Si-Nachbarn eine kürzere und zwei längere Si-N-Bindungen dieser Art aufweisen. Diese verschiedenen Bindungslängen sind mit den wechselnden  $\pi$ -Bindungsanteilen in Verbindung zu bringen. Der sich durch die hexagonale Anordnung in Richtung der c-Achse eröffnende Leerraum hat einen Durchmesser von etwa 0.3 nm. Da er sich durch das ganze  $\beta$ -Gitter erstreckt, ermöglicht er die relativ leichte Diffusion großer Atome durch das Gitter. Aufgrund von Übersichtsarbeiten /109,110/ erscheinen folgende Werte für die Gitterparameter und die Dichte der  $\beta$ -Modifikation als gesichert:  $a = 0.7603 \dots 0.7608$  nm,  $c = 0.290 \dots 0.2912$  nm,  $\rho = 3.19$  g/cm<sup>3</sup>.

Die Struktur der  $\alpha$ -Modifikation ist komplizierter als die  $\beta$ -Struktur und besteht im wesentlichen aus einer veränderten Schichtfolge und aus

spiegelbildlichen Anordnungen der aus der  $\beta$ - Struktur bekannten Ebenen. Die Elementarzelle  $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$  hat die doppelte Atomanzahl der  $\beta$ - Zelle und bedingt stärkere Abweichungen von der idealen Tetraederstruktur der  $\text{SiN}_4$  Grundeinheiten. Der durchgehende Leerraum der  $\beta$ -Phase tritt hier zwar auch auf, wird jedoch regelmäßig durch engere Kanäle mit einem Durchmesser von 0.14 nm unterbrochen. Die Diffusion von großen Fremdatomen dürfte demnach nicht in demselben Ausmaß wie im  $\beta$ -Gitter möglich sein, wohingegen Sauerstoff noch leicht durch das Gitter diffundieren kann /108/. Die größeren Streubreiten in den Werten der Gitterparameter und der Dichte spiegeln die noch nicht ausgeräumten Unsicherheiten bei der Bestimmung der  $\alpha$ -Struktur wieder /109/:  $a = 0.7748 \dots 0.7765$  nm,  $c = 0.5614 \dots 0.5691$  nm,  $\rho = 3.17 \dots 3.19$  g/cm<sup>3</sup>.

Die ursprüngliche Annahme von zwei polymorphen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Modifikationen /104, 108,111/ wurde fragwürdig, da es bisher nicht gelang, die geforderte Reversibilität der Phasenumwandlungen nachzuweisen. Statt dessen wurden Argumente für die Vorstellung erarbeitet, daß  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  eine Phase großen Sauerstoffpotentials und in Wirklichkeit ein Oxinitrid ist /112,113/. In dieser sauerstoffstabilisierten Phase werden von jeweils 32 N- Positionen zwei durch ein O-Atom und eine Leerstelle ersetzt, während aus Neutralitätsgründen von jeweils 24 Si-Positionen eine Stelle unbesetzt bleibt. Die Zusammensetzung dieser Phase entspricht der Formel  $\text{Si}_{11,5}\text{N}_{15}\text{O}_{0,5}$ ; sie wurde in einer späteren Arbeit /114/ in einen schmalen Homogenitätsbereich, der bis  $\text{Si}_{11,4}\text{N}_{15}\text{O}_{0,3}$  reicht, erweitert. Dichtemessungen und die Ergebnisse von Sauerstoff-Analysen scheinen die Existenz dieser Phase zu bestätigen, an der von den Autoren trotz der stärker werdenden Gegenargumente festgehalten wird /115/. Aus mehreren Laboratorien sind Ergebnisse bekannt geworden, die den Nachweis eines geringeren Sauerstoffgehalts als von der vorgeschlagenen Formel gefordert erbringen /116-121/. Danach kann ausgeschlossen werden, daß der Grund für das Auftreten von zwei  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Modifikationen in deren unterschiedlichem Sauerstoffgehalt zu finden ist. Auf der Basis von Messungen der thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurde dagegen vorgeschlagen, daß der Unterschied zwischen den beiden Gitterstrukturen lediglich im Ausmaß ihrer Verzerrung liegt /122/. Das weniger verzerrte  $\beta$ -Gitter entspricht dann dem energetisch günstigeren Zustand und stellt die bei allen Temperaturen stabile Modifikation dar. Der Grund für das Auftreten der wahrscheinlich metastabilen  $\alpha$ -Phase ist in einer kinetischen Begünstigung der  $\alpha$ -Phase während der Nitridierung zu sehen. Wenn auch die Strukturen und Existenzbereiche der

$\text{Si}_3\text{N}_4$ -Modifikationen noch nicht endgültig geklärt sind, so ist doch festzuhalten, daß unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  im RBSN immer gemeinsam auftreten, wobei die  $\alpha$ -Phase die stärker verzerrte und geringfügig weniger dichte Phase darstellt.

Der experimentelle Befund, daß die Umwandlung von reinem  $\alpha$ - in  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  praktisch unmöglich ist /116/, wird auf die Art und Stärke der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bindung zurückgeführt /101/. Auch die Umwandlung von reinem amorphem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  in  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  wird erst bei sehr hohen Temperaturen möglich. Unterhalb von  $1550^\circ\text{C}$  wird die Beweglichkeit der Atome, die für diese Umwandlungsprozesse erforderlich ist, vernachlässigbar gehalten /123/. Daten zur Selbstdiffusion in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sind bisher aus der Literatur nicht erhältlich. Eine einzelne, auf groben Näherungen basierende Angabe für die Si-Diffusion in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  gibt für  $1400^\circ\text{C}$  den Wert  $D = 1.5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$  an /124/. Dieser Wert stimmt gut mit dem Si-Selbstdiffusionskoeffizienten in SiC überein /124,125/. Die Aussagekraft dieser Werte ist jedoch wegen des Einflusses der Verunreinigungen stark beschränkt; durch den teilweisen Austausch von Stickstoff durch Fremdatome, z.B. Sauerstoff kann die Diffusion stark zunehmen /101/. Der Einbau von Fremd- atomen kann zur Erzeugung von zusätzlichen Leerstellen führen, durch die Transportmechanismen im Gitter zur Verfügung gestellt werden. Wegen des Mangels an Diffusionsdaten ist eine rechnerische Vorausbestimmung der Kriech- beständigkeit von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  gegenüber einer Verformung durch Leerstellendiffusion nicht möglich, wenn auch erwartet werden kann, daß der geringen Atombeweglich- keit eine hohe Kriechfestigkeit des reinen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  entspricht.

Die Plastizität des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  aufgrund von Versetzungsprozessen ist bisher eben- falls kaum untersucht worden. Zwar sind in mehreren Arbeiten das Auftreten und die Bestimmungsstücke von Versetzungen in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  /126-130/, sowie von Gleit- systemen in ähnlichen Strukturen /131/ beschrieben worden, jedoch fehlen bisher quantitative Angaben über Art, Anzahl und Aktivierung der Gleitsysteme in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sowie über eventuell vorhandene verformungsbedingte Versetzungs- strukturen. In beiden  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Modifikationen sind Versetzungen gleichermaßen nachgewiesen worden /128/. Man geht jedoch allgemein davon aus, daß in der  $\beta$ -Phase höhere Versetzungsdichten als in der  $\alpha$ -Phase auftreten, was mit den unterschiedlichen Bildungsmechanismen der beiden Phasen erklärt wird /132/. Die Unterschiede in den Versetzungsdichten sind jedoch nicht zweifelsfrei nach- gewiesen; stark unterschiedliche Gefügestände von überwiegend  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ - haltigen Materialien (s.3.2) können die Untersuchungsergebnisse erheblich be- einträchtigen. Für die häufigsten Versetzungen und primären Gleitsysteme

wurden Burgersvektoren in  $[0001]$  und  $\{10\bar{1}0\}$  Gleitebenen bestimmt /126,127/. Seltener beobachtete Versetzungen eines anderen Typs konnten zunächst nicht eindeutig festgelegt werden. Eine ursprünglich zur Erklärung der elektronenmikroskopischen Beobachtungen vorgeschlagene Dissoziation der Versetzungen wurde aufgegeben, als der eindeutige Nachweis von Burgersvektoren in  $1/3 \langle 11\bar{2}3 \rangle$  gelang /129/.

Die Erzeugung der Versetzungen mit einem Burgersvektor in Richtung der c-Achse soll durch Bruchvorgänge bei Raumtemperatur möglich sein /127/. Daneben wird aufgrund von elektronenmikroskopischen Untersuchungen angenommen, daß während des Heißpreßvorgangs die Entstehung von Zellstrukturen möglich ist, die eine beträchtliche Versetzungsbewegung zumindest bei diesen hohen Temperaturen ( $1800^{\circ}\text{C}$ ) voraussetzt /126-128,130/. Die Versetzungsdichte wird jedoch, wenn überhaupt, als sehr klein angegeben und zeigt nach einer Kriechverformung keine merkbare Veränderung /128,133/. Eine Abschätzung für HPSN mit einer mittleren Korngröße von  $1 \mu\text{m}$  ergibt einen maximalen Verformungsbeitrag durch Versetzungen von  $7.6 \cdot 10^{-6}$ .

Die Spannung, die notwendig ist, um die Versetzungen zu bewegen, dürfte erheblich über der bei RBSN erreichbaren Bruchspannung liegen. Relativ große Beträge der Burgersvektoren und eine komplizierte, durch eine starke Lokalisierung der Bindungen bestimmte Struktur des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  erschweren die Bewegung der Versetzungen. Hinzu kommt, daß für eine beliebige makroskopische Verformung die Wirksamkeit von fünf unabhängigen Gleitsystemen erforderlich ist, was im Fall des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  auch die Einbeziehung von sekundären Gleitsystemen mit größeren kritischen Schubspannungen notwendig macht. Abschätzungen aufgrund von Mikrohärtewerten und Berechnungen auf der Basis von plastischen Verformungen in Prallversuchen ergeben Streckgrenzen, die auch bei  $1000^{\circ}\text{C}$  noch Werte über  $1000 \text{ MN/m}^2$  erreichen /134-136/. Es kann jedoch angenommen werden, daß aufgrund von hohen Spannungskonzentrationen in der Umgebung von Rißspitzen die für die Versetzungsbewegung notwendige Schubspannung lokal erreicht werden kann. Zumindest bei hohen Temperaturen ( $1400^{\circ}\text{C}$ ) werden solche plastischen Vorgänge bei Messungen der Bruchzähigkeit für das Ansteigen der Bruchflächenenergie mit steigender Temperatur verantwortlich gemacht /137/. Ein Beitrag von Versetzungsbewegungen zur makroskopischen Verformung wird jedoch aufgrund der nachgewiesenen Linearität zwischen Spannung und Dehnung bis zu Temperaturen von  $1800^{\circ}\text{C}$  ausgeschlossen /135,138/.

Entsprechend der geringen Bedeutung der Diffusion und der Versetzungsbewegungen dürfte reines  $\text{Si}_3\text{N}_4$  eine sehr große Kriechfestigkeit aufweisen. Erste Kriech-

versuche bei 1560°C mit grobkristallinem CVD-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, dessen Korngröße in der Größenordnung des Probenquerschnitts liegt, ergeben bei einer Spannung von 69 MN/m<sup>2</sup> im 3-Punkt-Biegeversuch eine nicht mehr bestimmbare Kriechgeschwindigkeit von  $\dot{\epsilon} < 1.6 \cdot 10^{-7} \text{ h}^{-1}$  /139/; (CVD = chemical vapour deposition).

### 3.2. Das Gefüge des RBSN

Die Interpretation des Kriechverhaltens und seiner Abhängigkeit von den Gefügeparametern des RBSN steht vor erheblichen Schwierigkeiten, die zum Teil nur durch den Einsatz neuer Untersuchungsmethoden überwunden werden können. Zum einen entziehen sich wichtige Gefügeparameter wie z.B. die Korngröße der quantitativen Analyse durch bewährte Methoden, zum anderen treten in dem Mehrphasensystem RBSN zahlreiche weitere Gefügeparameter auf, deren Einfluß auf das Kriechverhalten unbekannt ist. In den bisher bekannt gewordenen RBSN-Kriechuntersuchungen wurde auf quantitative Gefügeanalysen weitgehend verzichtet. Im vorliegenden Abschnitt wird eine Beschreibung des RBSN-Gefüges anhand von Gefügeparametern gegeben, die für die Kriechfestigkeit von Bedeutung sind.

Im typischen RBSN-Gefüge treten folgende Phasen auf:  $\alpha$ - und  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (<88%), unreaktiertes Si und Porosität (>12%). Die in Klammern angegebenen Grenzwerte entsprechen einem neuen, in der Literatur noch kaum berücksichtigten Material /140/. Üblicherweise wird Material mit zum Teil erheblich größerer Porosität hergestellt und untersucht. Die beiden Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Modifikationen können in verschiedenen Morphologien vorkommen /141/:

a) Fasern der  $\alpha$ -Phase in den Poren und an den Probenoberflächen, wo sie sehr lang (30  $\mu\text{m}$ ) sein können und oft SiO<sub>2</sub>-Glas und bis zu 10% Sauerstoff enthalten /142/. Die in den Poren enthaltenen Fasern zeigen typische Durchmesser von 0.05 bis 0.2  $\mu\text{m}$  und einen uneinheitlichen Aufbau /126/.

b)  $\alpha$ - "matte", sehr feinkörniges erstes Nitridierprodukt, das vor allem an den Kontaktstellen der Si-Teilchen und in den Bereichen der kleinsten Si-Partikel entsteht. Diese "Matrix" des RBSN kann entweder als Faserhaufwerk, das einem frühen Nitridierstadium entspricht, auftreten, oder die zunächst entstandenen Fasern können aufgrund von Dickenwachstum bei fortschreitender Nitridierreaktion oder nach Umkristallisation und Zusammenwachsen durch einen Gasphasentransport relativ dichte, mit extrem feiner Porosität versehene Bereiche bilden. Die typische Korngröße in diesen Bereichen ist



$< 0.5 \mu\text{m}$ . Durch Messungen der Verbreiterung der Röntgenbeugungslinien wurden scheinbare Kristallitgrößen im Bereich von  $0.05$  bis  $0.07 \mu\text{m}$  bestimmt /143/. Die Tatsache, daß für die  $\alpha$ - und  $\beta$  Phase kaum unterschiedliche Werte gefunden werden, legt die Erklärung nahe, daß beide Phasen durch einen ähnlichen Mechanismus der eine Gasphasenreaktion über  $\text{SiO}$  einschließt, gebildet werden. Aufgrund elektronenmikroskopischer Untersuchungen scheint die Annahme gerechtfertigt, daß größere  $\alpha$ - und  $\beta$ -Körner aus feinen, faser- oder bandartigen Kristalliten bestehen können /144/. "Schlierenerscheinungen" in elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden schon in sehr frühen Arbeiten mit einem lamellaren Aufbau der Körner in Verbindung gebracht /104/. Weitere Vorschläge, die Entstehung des extrem feinkörnigen RBSN-Gefüges zu erklären, werden unten diskutiert.

c) Größere  $\alpha$ -Körner, die von der  $\alpha$ -Matrix zu unterscheiden sind und eine Korngröße von ungefähr  $1 \mu\text{m}$  besitzen /126,145/ sowie  $\beta$ -Stengelkristalle, die oft aus ungestörtem Wachstum des Nitrids in  $\text{Si}$ -Körner oder in Poren hinein resultieren und zu größeren Körnern zusammenwachsen können.

d) Lamellares Gefüge aus  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{Si}$ , wobei  $\text{Si}$  in einer Hochdruck-Modifikation auftritt, deren Entstehung durch die bei der Nitridierung auftretenden Druckspannungen erklärt wird /141/. Darüberhinaus kann unreaktiertes  $\text{Si}$  aus großen  $\text{Si}$ -Partikeln, die nur unvollständig nitridiert werden konnten, auftreten.

Die Einstellung bestimmter RBSN-Gefügezustände, die sich sehr stark voneinander unterscheiden können, hängt von der Struktur des  $\text{Si}$ -Grünlings und von den Versuchsbedingungen des Nitridierprozesses ab. Die Formgebung des Grünlings kann durch verschiedene pulvermetallurgische Verfahren erfolgen: Matrizenkalt- und warmpressen, isostatisch pressen, spritzgießen, schlickergießen, strangpressen, flamspritzen und foliengießen. RBSN zeichnet sich durch den anschließenden Nitridierprozeß in der Weise aus, daß bei der Umwandlung von einem teilnitridierten, bearbeitungsfähigen Zustand zum vollnitridierten Endprodukt praktisch keine Änderung der äußeren Abmessungen auftritt. Dimensionsänderungen  $< 0.05\%$  können eingehalten werden /146/. Da jedoch die Nitridierung mit einem Volumenzuwachs in der festen Phase von etwa  $22\%$  verbunden ist, wird unmittelbar ersichtlich, daß die Nitridierung auch zu einem Wachsen des Nitrids in die Poren des Grünlings hinein und zu einer Porositätsverminderung führen muß. Diese Phänomene, vor allem die ausbleibende Dimensionsänderung sind Ausgangspunkt für eine Erklärung der Entstehung der  $\alpha$ -Matrix /132,147/, in der Nachdruck auf die experimentell

bestätigte Feststellung gelegt wird, daß die Nitridierung nicht an den Grenzflächen zwischen den festen Phasen abläuft. Statt dessen findet eine nach außen gerichtete Diffusion des Si durch die zunächst gebildete  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht statt, der eine Zunahme der Leerstellenkonzentration im verbleibenden Si-Korn entspricht. Die Leerstellen kondensieren zu Poren durch die zusätzlich innere Oberflächen an den Si- $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Grenzflächen geschaffen werden. An diesen Porenoberflächen findet die Nitridierreaktion zwischen dem eindiffundierten Stickstoff und gasförmigem Si oder SiO statt, so daß es zu einem mit der Reaktion verbundenen Porenwanderungsprozeß ins Innere der Si-Körner hinein kommt. Die sehr kleinen Korn- und Porengrößen des entstehenden  $\alpha$ -Gefüges werden so verständlich.

Aufgrund der experimentellen Stützung dieses Nitridiermodells müssen frühere Erklärungsversuche skeptisch beurteilt werden, nach denen der Stickstoff während des gesamten Reaktionsablaufs direkten Zugang zu der Grenzfläche Si- $\text{Si}_3\text{N}_4$  behält. Diese Zutrittsmöglichkeit wurde in der Bildung von Mikrorissen aufgrund hoher durch die Volumenzunahme bedingter Spannungen in den  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schichten gesehen, mit denen sich die Si-Körner im ersten Nitridierstadium überziehen /148/. Das periodische Aufreißen und Abblättern dieser Schichten, die lichtmikroskopisch nicht nachzuweisen sind, kann nach den neuen experimentellen Befunden nicht mehr für das submikroskopisch feine RBSN-Gefüge verantwortlich gemacht werden.

Zwei Arten von Poren treten im RBSN-Gefüge auf; Poren, die als Restporosität aus der Porosität des Grünlings abzuleiten sind und Poren, die mit der Größe der ursprünglichen Si-Partikel korrelieren. Die letzteren sind gewöhnlich sehr groß (der Si-Ausgangspartikelgröße vergleichbar), abgerundet und entstehen aufgrund des Aufschmelzens der Si-Körner beim Eindringen der Schmelze in die bereits bestehende  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Matrix. Die meisten Poren im RBSN sind jedoch sehr klein (0,1 bis 0,01  $\mu\text{m}$ ) und entstehen bei der Bildung der RBSN-Matrix aus der unvollständigen Auffüllung der Grünlingsporosität während der Nitridierung. Vor allem bei RBSN geringer Dichte können jedoch auch Poren von relativ großer Ausdehnung, die etwa der Ausgangsporengröße entspricht, auftreten. Diese Poren zeigen eine sehr unregelmäßige Gestalt mit stark wechselnden Querschnitten und einem ausgeprägten Verwinklungscharakter.

Aufgrund der unterschiedlichen Porositätsarten ist nicht nur ein Einfluß des Betrags der Porosität, sondern auch der Form, Größe und Größenverteilung der Poren auf das Kriechverhalten zu berücksichtigen. Bei RBSN-Proben vergleichbarer Qualität kann jedoch ein Einfluß der Porosität auf die Kriecheigenschaften erwartet werden, der den aus der Literatur bekannten Abhängigkeiten entspricht und nur den Betrag der Porosität berücksichtigt /149,150/.

Die Einflüsse der übrigen Gefügeparameter auf die RBSN-Kriecheigenschaften sind schwer abzuschätzen. Stark unterschiedliche Korngrößen und Kornformen, die vom Phasenverhältnis  $\alpha/\beta$  unabhängig sind, lassen die Festlegung einer eindeutigen Abhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit vom  $\alpha/\beta$ -Verhältnis ohne die Berücksichtigung dieser Gefügeparameter nicht zu. Die experimentelle Bestimmung dieser Parameter ist bisher jedoch nicht gelungen. Ob der beim Hochtemperaturkriechen oft beobachtete Anstieg der Kriechgeschwindigkeit mit abnehmender Korngröße auch beim extrem feinkörnigen RBSN auftritt, erscheint nach ersten Versuchen unsicher /8 e/. Aufgrund dieser Ergebnisse wird vielmehr vermutet, daß ein Anstieg der Kriechfestigkeit mit zunehmendem Anteil an feinkörniger Matrix auftritt, was andererseits auch zu Maximalwerten der RBSN-Festigkeit führt /151,152/.

Weiterhin ist die Frage zu stellen, inwieweit der bei der RBSN-Herstellung unter gewöhnlichen Bedingungen nicht vollständig auszuschaltende Sauerstoff sowohl unmittelbar durch die Bildung von Oxid- und Oxinitridphasen während der Nitridierung als auch durch die Beeinflussung des sich einzustellenden  $\alpha/\beta$ -Verhältnisses das RBSN-Kriechverhalten bestimmt. RBSN wird üblicherweise unter Bedingungen hergestellt, bei denen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  gegenüber  $\text{SiO}_2$  thermodynamisch instabil ist /153/. Bei  $1350^\circ\text{C}$  ist z.B. ein Sauerstoffpartialdruck  $\leq 10^{-14.6}$  Pa nötig, um das Stabilitätsgebiet des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zu erreichen /114/. In Nitridierexperimenten mit deutlich höheren Sauerstoffpartialdrücken tritt neben einer Behinderung des Reaktionsablaufs mit steigenden Sauerstoffpartialdrücken /154,155/ eine Zunahme des  $\alpha/\beta$ -Verhältnisses auf /143,153,156/. Die Begünstigung der  $\alpha$ -Phase wird mit der Bildung von  $\text{SiO}$  begründet, das über eine Gasphasenreaktion zur bevorzugten Bildung von  $\alpha$ -Fasern beiträgt. Sofern der Sauerstoffpartialdruck in der Nitridieratmosphäre eine passive Oxidation (s. 3.3) ermöglicht, kann auch mit dem Auftreten von  $\text{SiO}_2$  im nitridierten Gefüge gerechnet werden /143,155,157/.  $\text{Si}_2\text{ON}_2$  dürfte sich bevorzugt bilden, wenn der Sauerstoff in Form von  $\text{SiO}_2$  in die Reaktion eingebracht wird /158/. Eine Zwischenschicht zwischen äußeren Cristobalitschichten und dem Basismaterial wird nach Nitridierversuchen mit halbleiterreinem Silizium gefunden /159/. Die Stickstoff- und Sauerstoffgehalte ließen jedoch keine eindeutige Phasenanalyse zu.

Die Bestimmung des Einflusses der während der Nitridierung eingebrachten Sauerstoffgehalte bzw. Oxidphasen auf das Kriechverhalten von RBSN ist bisher nicht erfolgt. Diese Gehalte dürften zwar sehr klein sein, jedoch unter technischen Bedingungen nie vollständig fehlen. Die Interpretation ihres Einflusses erfolgt im Rahmen der Diskussion über den Einfluß der Oxidation auf das Kriechverhalten des RBSN.

Messungen zur Hochtemperaturfestigkeit von RBSN, bei dem eine Sauerstoffaufnahme während der Nitridierung festgestellt wurde, zeigen keinen eindeutigen Zusammenhang auf. Obwohl eine einzelne Probencharge einen für RBSN nicht erwarteten Abfall der Festigkeit bei 1350°C um 30% gegenüber der Raumtemperaturfestigkeit zeigte [143/], läßt der Vergleich mit einer anderen Probencharge, die gleiche Festigkeitswerte bei tiefen und hohen Temperaturen aufwies, keinen festigkeitsvermindernden Einfluß sauerstoffhaltiger Phasen erkennen, da der Gehalt an Sauerstoff und Mineralphasen bei beiden Chargen etwa gleich groß war. Die Einflüsse der Oxidation und der Oxidphasen auf die Festigkeit und das Kriechverhalten des RBSN werden im nächsten Abschnitt diskutiert.

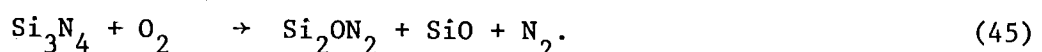
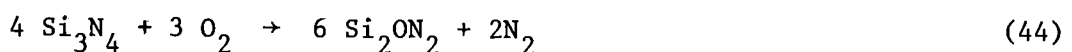
### 3.3. Oxidation des RBSN und ihre Bedeutung für mechanische Eigenschaften

Der bereits angedeutete Einfluß der Oxidation des RBSN wird in der Literatur sowohl im Sinne einer Verbesserung als auch einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften angegeben. Im folgenden sollen die Grundlagen der Oxidation kurz dargelegt und nachgewiesene Einflüsse auf die RBSN-Eigenschaften, soweit sie das Kriechverhalten mitbestimmen können, diskutiert werden.

Die Oxidation des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zu  $\text{SiO}_2$  ist mit einer relativ großen Reaktionsenergie von  $\sim 1700$  kJ/mol verbunden [8 g/]. Aufgrund der dadurch zum Ausdruck kommenden starken Oxidationsneigung des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tritt ab etwa 800°C eine meßbare Oxidationsgeschwindigkeit auf. Die Reaktion verläuft nach (42)



Weitere Reaktionen mit geringeren Reaktionsenergien, deren Angaben große Streuungen zeigen [119,160/ führen zur Bildung von  $\text{SiO}$  und  $\text{Si}_2\text{ON}_2$  nach folgenden Gleichungen:



Schließlich kann  $\text{Si}_3\text{N}_4$  auch mit schon gebildeten  $\text{SiO}_2$ -Schichten reagieren:



Die Bildung von  $\text{Si}_2\text{ON}_2$  ist bei sehr hohen Temperaturen /161/ und in Material, das schon von der Nitridierung her Oxinitridanteile enthält, möglich /162-164/. Das Auftreten einer  $\text{Si}_2\text{ON}_2$ -Zwischenschicht, die aufgrund der vorgeschlagenen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen /165/ zwischen dem Nitrid und den Oxidphasen zu erwarten ist, wurde experimentell jedoch nicht nachgewiesen /166/.

Mit der Bildung des Reaktionsproduktes  $\text{SiO}$  ist der Begriff der aktiven Oxidation verbunden. Da  $\text{SiO}$  unter den Oxidationsbedingungen gasförmig auftritt, läuft die Oxidation unbehindert und mit einem Massenverlust der festen Phase verbunden ab. Voraussetzung für die aktive Oxidation ist ein geringer Sauerstoffpartialdruck, der z.B. bei  $1400^\circ\text{C}$  unter  $P_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^2 \text{ Pa}$  liegen muß /157,160/. Dieser Wert hängt mit dem Gleichgewichtspartialdruck für  $\text{SiO}$ ,  $P_{\text{SiO}}$  zusammen, der sich entsprechend der Reaktion (46) an der Grenzfläche zwischen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{SiO}_2$  einstellt. Analog zu den bei der Oxidation von  $\text{Si}$  ermittelten Zusammenhängen /167/ besteht zwischen beiden Werten die Beziehung

$$P_{\text{O}_2} \approx 0.4 P_{\text{SiO}}, \quad (48)$$

durch die die Grenze zwischen passiver und aktiver Oxidation festgelegt wird.

Während bei der aktiven Oxidation nur gasförmig entweichende Reaktionsprodukte entstehen, tritt bei der Oxidation des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zu  $\text{SiO}_2$  ein Massengewinn von 28,6% und eine Volumenzunahme von etwa 82% in der festen Phase auf. Aufgrund dieser beträchtlichen Volumenzunahme ist die Oxidation geeignet, die poröse Struktur des RBSN zumindest in Oberflächennähe zu verdichten und Poren, die einen bestimmten Durchmesser nicht überschreiten, zu verschließen. Daraus ergibt sich die Erklärung der Zwei-Stufen-Oxidation des RBSN /168,169/. In der ersten Oxidationsstufe tritt der oxidative Angriff sowohl an der äußeren wie der inneren Oberfläche auf. Nach dem Verschließen der Poren beginnt das 2. Oxidationsstadium, das durch die Diffusion des Sauerstoffs durch die gebildete Oxidschicht bestimmt wird /169-171/. Wegen der wesentlich größeren zugänglichen Oberfläche ist die Oxidationsgeschwindigkeit des 1. Schritts erheblich größer als die des 2. Schritts. Die

Messung der kleineren Oxidationsgeschwindigkeit des zweiten Stadiums, die gewöhnlich nach einem thermogravimetrischen Verfahren erfolgt, kann jedoch durch Reaktionen entsprechend (43,),(45) und (46) beeinflusst werden. Diese Reaktionen sind für das Auftreten von negativen Gewichtsveränderungen in Oxidationsexperimenten /102, 172/ verantwortlich zu machen.

Die Oxidation führt während des ersten Oxidationsstadiums zu einer Belegung der inneren Oberflächen mit  $\text{SiO}_2$ . Daraus folgt eine Reduzierung der Porosität und der Porengrößen, die sich vor allem in den äußeren Bereichen der Proben bemerkbar macht /173/. Als Oxidationsprodukte an den Porenwänden werden sowohl amorphe  $\text{SiO}_2$ -Schichten /174/ als auch kristalline Phasen (Cristobalit) /175/ gefunden. Das Ausmaß der inneren Oxidation steigt mit zunehmender Porosität /8g, 176, 177/ und erreicht bei hohen Temperaturen ( $1400^\circ\text{C}$ ) geringere Werte als bei tieferen Temperaturen ( $1000^\circ\text{C}$ ) /168/. Der Grund dafür liegt in dem schnelleren Verschließen der Porenkanäle an der Probenoberfläche bei den höheren Temperaturen. Wenn man davon ausgeht, daß das Verhältnis der durch die Sauerstoffdiffusion bestimmten Oxidationsgeschwindigkeiten der inneren und äußeren Oxidation im betrachteten Temperaturbereich konstant ist, muß zur Erklärung der geringen inneren Oxidation und der schnellen Deckschichtbildung bei hohen Temperaturen ein weiterer Mechanismus, der für das Verschließen der Poren bei hohen Temperaturen verantwortlich ist, angegeben werden. Die Vorstellung einer bevorzugten Kristallisation an den "Kanten" der Poren /169/ versagt beim Versuch der kinetischen Begründung der Deckschichtbildung. Vielmehr kann aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen die Evidenz gewonnen werden, daß das an der Oberfläche entstandene Oxid bei hohen Temperaturen in die Poren hineinfließt, woraus auf die kleine Viskosität dieser Oxidphasen zu schließen ist /168/.

Der Einfluß der Oxidation auf die mechanischen Eigenschaften des RBSN ist in mehreren Arbeiten untersucht worden, die zum Teil Rückschlüsse auf die Art und die Eigenschaften der Oxidationsprodukte erlauben. Dabei ist zwischen den Einflüssen, die von den Deckschichten ausgehen und denen, die von der inneren Oxidation herrühren, zu unterscheiden. Sofern dichte Oxidschichten auf die Oberfläche aufwachsen, die keine Risse aufgrund der Cristobalitungswandlung bei ca  $250^\circ\text{C}$  aufweisen, ist eine erhebliche Festigkeitssteigerung festzustellen. Diese Steigerung kann den Wert überschreiten, der allein aufgrund der Reduzierung der kritischen Fehlergröße an der Oberfläche möglich ist, so daß auch eine Modifizierung der kritischen Fehler im Innern des Materials anzunehmen ist. Es ist bemerkenswert, daß dabei Festigkeitswerte

bis zu  $500 \text{ MN/m}^2$  (3 Punkt-Biegung) erreicht werden /175/. Die Modifizierung der inneren Gefügefehler wird bevorzugt in einer Abrundung der Poren durch Oxidschichten gesehen, was auch in Festigkeitstests verifiziert wurde, bei denen Deckschichten keinen Einfluß ausübten/168/. Daß die innere Oxidation jedoch nicht nur zur Auskleidung der Poren mit Oxidschichten führt, wird an Untersuchungen mit einem Material deutlich, in dem die Korngrenzen als Ausgangspunkt der Oxidation der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Körner ermittelt werden /163/.

Im Gegensatz zu diesen Arbeiten stehen Ergebnisse, die einen festigkeitsverschlechternden Einfluß der Oxidation nachweisen /178/. Der katastrophale Festigkeitsabfall nach dem Abkühlen oxidierteter Proben mit kristallinen Deckschichten ist aufgrund der relativ großen Volumenkontraktion des Cristobalits, die zu Rissen in den Oxidschichten führen kann, zu verstehen. Außerdem wird auch eine durch die Oxidation bewirkte Schädigung der Matrix festgestellt. Diese Schädigung wird in der Bildung von Cristobalitschichten auf den  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Körnern gesehen, wodurch die Matrix aufgrund der großen Volumenzunahme bei der Oxidation unter Zugspannungen gerät. Diese Zugspannungen bewirken eine Verminderung der aufbringbaren Spannung, die am kritischen Riß zum Bruch führt. Dagegen wird aufgrund experimenteller Befunde die Ansicht vertreten, daß zumindest ein Teil der Druckspannungen, die aufgrund der Oxidation in den Oxidschichten zu erwarten sind, während der Oxidation durch plastisches Fließen abgebaut werden können /168,175/. Eine makroskopische Plastizität von RBSN nach starker innerer Oxidation wird hingegen aufgrund des spröden Bruchverlaufs zumindest bis  $1400^\circ\text{C}$  ausgeschlossen /179/.

Die teilweise widersprüchlichen Angaben verschiedener Autoren ergeben keine eindeutige Klärung des Einflusses der Oxidation auf die mechanischen Eigenschaften des RBSN. In eigenen Untersuchungen, die der vorliegenden Arbeit vorausgingen, wurden jedoch im Vakuum erheblich höhere Kriechfestigkeiten als in Luft gemessen /204/. Es wurde festgestellt, daß die innere Oxidation während der Kriechversuche in Luft ein erhebliches Ausmaß erreichen kann /164,205/. Durch Beschichtung der Proben z.B. mit  $\text{SiC}$  kann die Anfälligkeit der Proben gegenüber der inneren Oxidation beträchtlich verringert werden, was zu einer deutlichen Erhöhung der Kriechfestigkeit führt /205/. Auf diesen Zusammenhang zwischen Oxidation und Kriechverhalten wurde bereits in mehreren Vorträgen und Aufsätzen hingewiesen /206,207,208/. Durch die vorliegende Arbeit soll das Verständnis des Kriechverhaltens und seiner Abhängigkeit von der Oxidation vertieft werden.

### 3.4. Kriechergebnisse, Literaturübersicht

Von den bisher veröffentlichten RBSN-Kriechdaten sind die wichtigsten Ergebnisse zusammen mit einigen angegebenen Werkstoffparametern in Tabelle 1 zusammengefaßt. In den Untersuchungsprogrammen wurden sehr unterschiedliche nach verschiedene Verfahren hergestellte Materialien getestet. Obwohl nur zum Teil angegeben, werden doch große Unterschiede hinsichtlich der Dichte, der Phasenanteile und der Verunreinigungsgehalte sichtbar. Die Testtemperaturen überdecken einen Bereich von 1000 bis 1480°C, die angewandten Spannungen liegen zwischen 8 und 400 MN/m<sup>2</sup>. Gewöhnlich werden die Kriechversuche unter 4-Punkt-Biegebeanspruchung im Umgebungsmedium Luft durchgeführt. Zug- und Druckkriechversuche werden seltener angewandt.

Die veröffentlichten Kriechkurven zeigen oft einen auffallend stark ausgeprägten Primärbereich; gelegentlich wird, auch über lange Zeiten, nur primäres Kriechen festgestellt /148,185,191/. In diesem Fall können die Kriechkurven besser durch ein Potenzgesetz der Form

$$\epsilon(t) = b \cdot t^{1-c} \quad (49)$$

und  $\dot{\epsilon}(t) = a \cdot t^{-c} \quad (50)$

(mit den Konstanten a, b, c und  $a = b(1-c)$ )

als durch einen exponentiellen Ansatz beschrieben werden /185/. Diese Tatsache und die sehr kleinen Kriechgeschwindigkeiten nach langen Versuchszeiten legen die Vermutung nahe, daß in den zitierten Versuchen kein ausgeprägter stationärer Kriechbereich zu erreichen ist. Logarithmisches Kriechen, dessen Zeitabhängigkeit sich mit (50) für den Grenzfall  $c = 1$  beschreiben läßt, entspricht in seiner Phänomenologie einem Erschöpfungskriechen, ohne daß dabei die Maximaldehnungen des primären Kriechbereichs erreicht werden. Diese Kriechkinetik wird bei relativ tiefen Temperaturen ( $T < 0,3 T_s$ ) beobachtet. Das Kriechverhalten wird dabei durch Verfestigungsprozesse bestimmt, da Erholungsvorgänge aufgrund der niederen Temperaturen nicht ablaufen können.

Die Kriechversuche mit angegebener stationärer Kriechgeschwindigkeit wurden allgemein nur bis zu relativ geringen Dehnungsbeträgen ausgedehnt. Mit Ausnahme der ersten überhaupt bekannt gewordenen RBSN-Kriechversuche /4,148,180/ zeigen alle veröffentlichten Kriechkurven  $\epsilon(t)$  größere Kriechdehnungen im primären als im sekundären Bereich. Das zum Teil starke Überwiegen der Primärkriechdehnung, die immer  $\lesssim 1\%$  und oft im Bereich  $10^{-2}\%$  angegeben wird,



Tabelle 1: Kriechergebnisse mit Versuchs- und Werkstoffparametern, Literaturübersicht

Form- geb. g.	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	$\alpha/\beta$	Verunreinigungen			Temp. [°C]	Spannung [MN/m <sup>2</sup> ]	Vers.- art	Vers.- dauer [h]	im prim. Bereich [h]	$\epsilon_p$ [°/oo]	$\dot{\epsilon}_s (\dot{\epsilon}_{min})$ [10 <sup>-6</sup> h <sup>-1</sup> ]	n	Q [kJ/mol]	Lit.- Stelle
			Ca	Al	Fe										
MP	2,1		mit 5% SiC		1000	30,9	4-Pkt.- Bieg.	192	30	0,96	16-29				/4,180/
					1000	46,3		115	5	0,37	35				
					1000	23,2		102	5,5	0,64	18,6				
	1000				61,8	42		4	0,74	50,5					
	1200				23,2	335		10	0,05	0,8					
	2,16														
IP	2,5		mit 5% SiC		1200	46,3		330	15	0,05	0,9				
					1200	92,7		141*	30	0,32	1,1-3,2				
					1200	23,2		485	35	0,37	0,32				
					1200	92,7		114	30	0,32	1,1				
MP					1000	46,3		140	20	0,13	<0,05				
					1000	61,8		190	20	0,13	<0,1				
					1000	92,7		190			1,1				
					1000	108,1		365	35	0,16	0,5				
SLG	2,30			n. 100h, 1200°C voroxid.	1000	30,9		47	8	0,74	69-106				
	2,35				1100	30,9		230	6	1,01	2,1				
	2,32				1200	30,9		118	2,5	0,48	1,1				
	2,30				1000	30,9		106	6	0,43	31,9				
	1,5 2,1 2,5				1200 1200 1200	23,2 23,2 23,2	4-Pkt.- Bieg.	55* 400 1000			tertiär				/181- 183/
	2,34				1482 1482	14	Druck	6 10	3 ohne Primärber.	1,8	250				/184/
	2,2	"α"			1200	15,4	4-Pkt.- Bieg.	140	15	0,1	0,8				/148/
						46,3		70*	25	0,3	2,8				
						115,8		ca 3*			(ca 400)				
		30,9			80	80		1	(11,3)						
		30,9			ca 3*				(ca 400)						
		15,4			20*	20		0,33	(10)						
		38,6			140	10		0,17	2,8						
2,6 2,2	"β"	1200	46,3	90*	50	0,44	5,8								

Fortsetzung: Tabelle 1

Form- geb. g.	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	$\alpha/\beta$	Verunreinigungen			Temp. [°C]	Spannung [MN/m <sup>2</sup> ]	Vers.- art	Vers.- dauer [h]	im prim. Bereich [h]	$\epsilon_p$ [°/oo]	$\dot{\epsilon}_s (\dot{\epsilon}_{\min})$ [10 <sup>-6</sup> h <sup>-1</sup> ]	n	Q [kJ/mol]	Lit.- Stelle
			Ca	Al	Fe										
			[Gew%]												
FS	2,6					1100 1150 1250	77	4-Pkt.- Bieg.	180 180 180	30	0,4 0,1 0,1	<1 <1 <1			/7/
IP	2,18 2,24 2,19 2,05 2,20 2,33 2,20 2,18 2,19 2,18 2,19 2,17 2,16 2,21	~1				1200   1250   1300   1350  1400	20,7 41,1 50,8 40,8 40,8 40,8 20,6 29,8 40,8 50,8 20,9 41,8 20,7 41,1	4-Pkt.- Bieg.	50 24 50 12 50 50 50 50 50 50 50 50 50 50 5*	50 24 50 12 50 50 50 50 50 50 50 50 50 50 50 tertiär	0,8 1,3 2,3 1,8 3,0 1,7 2,0 2,5 3,6 4,6 4,0 7,8 9,5	(3,6) (18) (12) (70) (31) (20,9) (15) (23) (33) (38) (42) (69) (108) (900)	B= 0,095- 0,125  $\dot{\epsilon} \sim e^{B\sigma}$	450- 702	/185/
	2,44					1260	137,8	4-Pkt.- Bieg.	260	<10	ca 1	~ 0			/186/
SPG	2,30	65/35	0,4	0,35- 0,48	0,50- 0,70	1093 1204	17,2 34,5 8,6 17,2 34,5	4-Pkt.- Bieg.	100	50	1,3	2,5 4,3 12 60 80	1,2		/8e,f,18, 19,187/
SPG	2,36		0,02 0,08	0,38- 0,60	0,66- 0,76	1204 1260	68,9 34,5 51,7 68,9		100	25	0,45	7 3 5,3 9	1,4-1,6	210	

Fortsetzung: Tabelle 1

Form- geb. [g/cm <sup>3</sup> ]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	α/β	Verunreinigungen			Temp. [°C]	Spannung [MN/m <sup>2</sup> ]	Vers.- art	Vers.- dauer [h]	im prim. Bereich [h]	ε <sub>p</sub> [°/∞]	ε̇ <sub>s</sub> (ε̇ <sub>min</sub> ) [10 <sup>-6</sup> h <sup>-1</sup> ]	n	Q [kJ/mol]	Lit.- Stelle		
			Ca	Al	Fe												
SPG nitr. in H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	2,35	65/35	0,02- 0,08	0,38- 0,60	0,66- 0,76	1204	34,5 68,9 103,3	4-Pkt. Bieg.	100	13	0,2	0,2 0,8 0,9 1,5 3,9 4,3 3,3 4,5	1,6-2,0	230	/8e,f,18, 19,187/		
						1260	68,9 103,3 137,8										
						1316	68,9										
						1370	68,9										
SPG nitr. in N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	2,34		0,01- 0,05	0,10- 0,23	0,60- 0,94	1280	68,9				0,7 1,2 2 3	1,6	210				
						1370	68,9 103,3 137,8										
SLG	2,72		mit 3% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			1260	68,9 117,1 137,8		65 45* 5*		~ 0 ~ 0 ~ 0						
SLG		75/25	0,1	0,5	0,7	1300	68,9 103,3 137,8	4-Pkt. Bieg.				8 14 20 30 34 60 100	1,40	523- 565	/188/		
						1350	68,9 86,1 103,3 137,8										
						170	100									11	1,45
SLG			0,04	0,5	0,7	1300	68,9 103,3 137,8				12 20 30 40 26 60 100	1,37	544- 561				
						1350	68,9 86,1 103,3 137,8										
						170	100	9	1,30- 1,45								

Fortsetzung: Tabelle 1

Form- geb. g.	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	α/β	Verunreinigungen			Temp. [°C]	Spannung [MN/m <sup>2</sup> ]	Vers.- art	Vers.- dauer [h]	im prim. Bereich [h]	ε <sub>p</sub> [°/∞]	ε̇ <sub>s</sub> (ε̇ <sub>min</sub> ) [10 <sup>-6</sup> h <sup>-1</sup> ]	n	Q [kJ/mol]	Lit.- Stelle
			Ca	Al	Fe										
SPG		65/35	0,06	0,5	0,65	1300	68,9 103,3 137,8	4-Pkt. Bieg.				4,5 8 10	1,32	507- 574	/188/
						1350	68,9 86,1 103,3 137,8					170			
	2,6					1277 1327 1350 1377	200 250 315 220 330 400 345 165 200 330	Druck				12 23 36 36 120 200 100 70 120 360	2,3	650	/189/
	Si-Pulver: < 10 μm " " : 10-37 μm " " : 37-63 μm					1300	70	4-Pkt. Bieg.	100 100 100	50 70 50	0,68 0,89 0,67	4 2 4			/190/
IP	2,2				1200	58,9 70,6	Zug	> 12 10,5	7		2,5	(85) 128			/191/

Erläuterungen:

Formgebung:

MP = matrizengepreßt  
 IP = isostatisch gepreßt  
 SLG= schlickergegossen  
 FS = flammgespritzt  
 SPG= spritzgegossen

α/β: "α" überwiegend α  
 "β" überwiegend β

Versuchsdauer: \* = Bruch der Probe

ist durch die lange Ausdehnung des Primärbereichs und die Tatsache bestimmt, daß die schließlich erreichten sekundären Kriechgeschwindigkeiten sehr kleine Werte bis zu  $< 10^{-6} \text{ h}^{-1}$  aufweisen. Abgesehen von den experimentellen Schwierigkeiten bei der Messung dieser kleinen Geschwindigkeiten dürfte auf aufgrund der geringen, im sekundären Bereich erreichten Kriechdehnungen die Frage offen bleiben, ob die Kriechgeschwindigkeit bei noch längeren Versuchszeiten nicht weiter abnimmt. Fehler in der Angabe von stationären Kriechgeschwindigkeiten können vor allem bei kleinen Spannungen aufgrund zu kurzer Meßzeiten erhebliche Werte annehmen /192,193/. Ein tertiärer Kriechbereich, dessen Auftreten die Messung einer minimalen Kriechgeschwindigkeit "nachträglich" absichert, wurde mit Ausnahme von Versuchen an Materialien mit extrem kleiner Dichte ( $1,5 \text{ g/cm}^3$ ) bei sehr hohen Temperaturen ( $1400^\circ\text{C}$ ) nicht erreicht.

Der stationäre Kriechbereich wird durch die Abhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit von Werkstoff- und Versuchsparametern nach (51) bestimmt.

$$\dot{\epsilon}_s = A \cdot \tau^{-m} \cdot \sigma^n \exp(-Q/RT) \quad (51)$$

A, m und n sind Konstanten, die übrigen Größen werden wie in Kapitel 2 verwendet. Die gemessenen stationären Kriechgeschwindigkeiten zeigen allgemein sehr kleine Werte.  $\dot{\epsilon}_s$ -Werte  $> 1 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$  werden nur im Druckversuch bei hohen Spannungen ( $400 \text{ MN/m}^2$ ) erreicht /189/.

Die Spannungsabhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit, ausgedrückt durch den Spannungsexponenten n, wird quantitativ nur in den neueren Arbeiten bestimmt. Dabei werden Werte von  $1.2 \leq n \leq 2.0$  im Druckversuch und bei einem deutlich höheren Spannungsniveau  $n = 2.3$  gefunden. Diese Werte für den Spannungsexponenten führen zu der Feststellung, daß der geschwindigkeitsbestimmende Kriechmechanismus kein rein viskoser Prozeß mit einer linearen  $\dot{\epsilon}$ - $\sigma$ -Beziehung ist. Desgleichen können Versetzungsbewegungen als kriechbestimmender Schritt ausgeschlossen werden. n-Werte, die geringfügig von 1 in Richtung 2 abweichen, weisen daraufhin, daß nicht-viskose Prozesse, die mit dem Korngrenzgleiten verbunden sind, zunehmenden Einfluß auf das Kriechen ausüben /194/. Entsprechend den Zusammenhängen, die in Kapitel 2.2 dargelegt werden, kommen dafür vor allem die Entstehung und Vergrößerung von Rissen und Poren in Betracht. Aufgrund der experimentellen Befunde wird für RBSN sowohl Korngrenzgleiten /188/ als auch Reißausbildung /189/, die zur Akkommodation des Gleitens notwendig ist, als Kriechmechanismus vorgeschlagen.

Zur Ermittlung der Spannungsabhängigkeit des Kriechens werden Spannungswechsel im stationären Bereich eines Kriechversuchs durchgeführt. Daneben werden auch Proben, die bei konstanter Temperatur aber verschiedenen Spannungen getestet wurden, miteinander verglichen. Beide Verfahren ergeben eine gute Übereinstimmung der ermittelten Spannungsabhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit /188,189/. Die Anwendung des zweiten Verfahrens im primären Kriechbereich, wobei jeweils Kriechgeschwindigkeiten bei gleicher Dehnung der verschiedenen Proben verglichen werden, führt zu einer Spannungsabhängigkeit, die besser nach einer Exponentialfunktion nach (52)

$$\dot{\epsilon}(\sigma) = B \exp(\beta\sigma) \quad (52)$$

als nach einem Potenzgesetz (51) beschrieben werden kann. Für  $\beta$  werden Werte zwischen 0.095 und 0.125  $\text{m}^2/\text{MN}$  gefunden/185/. Wird die Spannungsabhängigkeit mit denselben Werten dennoch entsprechend (51) bestimmt, so werden bei kleinen Spannungen  $n$ -Werte knapp über 2 ermittelt. Bei größeren Spannungen steigt der Spannungsexponent an. Offensichtlich werden jedoch bei diesem Verfahren unterschiedliche Gefügestände der einzelnen Proben in den Vergleich einbezogen.

Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der gemessenen Kriechgeschwindigkeiten werden Aktivierungsenergien für das Kriechen von RBSN ermittelt; die angegebenen Werte liegen zwischen 210 und 700 kJ/mol. Daneben sind jedoch auch Ergebnisse veröffentlicht worden, die bei 1000°C eine deutlich höhere Kriechgeschwindigkeit als bei 1200°C zeigen /180/. Dieses überraschende Ergebnis aus den ersten RBSN-Kriechversuchen wurde schon frühzeitig mit der unterschiedlichen Oxidation bei den Testtemperaturen in Verbindung gebracht. Die ermittelten Aktivierungsenergien sind mit den für HPSN bestimmten Werten vergleichbar. Daraus wird zunächst geschlossen, daß bei beiden Materialsorten im wesentlichen der gleiche Kriechmechanismus wirksam ist /189/. Ferner wird aus dem gleichsinnig wirkenden Einfluß des Ca-Gehaltes auf die Viskosität von  $\text{SiO}_2$  und auf die HPSN-Kriech Eigenschaften /133/ gefolgert, daß das Kriechverhalten der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Werkstoffe von der Viskosität der Korngrenzphasen abhängt.

Der Einfluß der Verunreinigungen, insbesondere von Ca und Al wird auch für das Kriechen von RBSN nachgewiesen /8f,19,188/. Eine Erhöhung des Ca-Gehaltes von 0.04 auf 0.1% ergibt eine Steigerung der Kriechgeschwindigkeit um den Faktor 2. Die mit steigendem Ca-Gehalt abnehmende Viskosität der Oxidphasen

an den Korngrenzen wird für diese Verringerung des Kriechwiderstandes verantwortlich gemacht. Darüberhinaus scheinen Ca-Anreicherungen an den Korngrenzen und ihr negativer Einfluß auf die Kriechfestigkeit auch durch die Nitridierbedingungen zu beeinflussen zu sein. Eine Zugabe von 1% H<sub>2</sub> zum N<sub>2</sub>-Nitridiergas ergibt eine Reduzierung der Kriechgeschwindigkeit gegenüber dem in 100% N<sub>2</sub> nitridierten RBSN um den Faktor 4 und verhindert das Absinken der Festigkeit in den höheren Temperaturbereichen /187/. Beides wird mit dem feineren Gefüge und der Tatsache erklärt, daß die in H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Mischungen nitridierten Proben nach den Kriechversuchen im Gegensatz zu den in 100% N<sub>2</sub> nitridierten Proben keine Anreicherungen von Ca und Al an den Korngrenzen aufweisen.

Ein zahlenmäßiger Nachweis über die Abhängigkeit des RBSN-Kriechens von Gefügeparametern wie der Korngröße ist bisher nicht erfolgt. Die Angabe von kleineren Kriechgeschwindigkeiten bei feinkörnigem RBSN /8e,19/ kann sich nicht auf gemessene Korngrößen stützen. Da gleichzeitig angenommen wird, daß die Kriechverformung im wesentlichen über die Verformung amorpher Korngrenzphasen erfolgt, sollte bei kleiner werdender Korngröße ein Ansteigen der Kriechgeschwindigkeit folgen. Die Begründung des gegenteiligen Befundes mit der zunehmenden intergranularen Kontaktfläche des feinkörnigen Materials erscheint nicht schlüssig, wenn die intergranularen Phasen die Verformungsträger darstellen. Eine, wenn auch nur tendenziell festgelegte Abhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit von der Ausgangspartikelgröße des Siliziums ergibt ebenfalls einen geringen Anstieg der Kriechgeschwindigkeit mit der Partikelgröße, die ihrerseits mit der Porengröße des nitridierten Körpers korreliert /190/. Der Einfluß der Porosität ist in mehreren Arbeiten nachgewiesen aber weder quantitativ beschrieben noch mechanistisch interpretiert worden.

Experimentelle Ergebnisse, nach denen die Kriechfestigkeit mit größer werdendem  $\alpha/\beta$ -Verhältnis ansteigt /148,188/, können nicht zweifelsfrei mit dem inhärenten Kriechverhalten der reinen Phasen erklärt werden. Abgesehen von der ohnehin geringen Bedeutung der Versetzungen in RBSN reichen die Angaben über das vergleichsweise seltene Auftreten von Versetzungen in der  $\alpha$ -Phase gegenüber der  $\beta$ -Phase /188/ nicht aus, die beobachtete Abhängigkeit des Kriechens vom  $\alpha/\beta$ -Verhältnis quantitativ zu begründen. Der Einfluß des  $\alpha/\beta$ -Verhältnisses dürfte am ehesten mit den Gefügeparametern wie der Korngröße erklärt werden, die für die beiden Phasen stark unterschiedlich sein können.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, daß das Kriechen von RBSN als eine gegenseitige Verschiebung von starren Körnern aufzufassen ist. Der Aufbau und die Eigenschaften der Korngrenzen, die diese Verschiebung ermöglichen, bestimmen das Kriechen des RBSN. Auch in den neueren Arbeiten wird jedoch das RBSN-Kriechverhalten ohne seine Abhängigkeit von den Gefügeänderungen, die während des Kriechens z.B. aufgrund der Oxidation zu erwarten sind, interpretiert. Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit sollen die Kenntnisse über das Kriechverhalten des RBSN erweitern und insbesondere den Einfluß oxidationsbedingter Gefügestände auf das Kriechen erklären.

#### 4. Experimentelle Angaben zu den eigenen Untersuchungen

##### 4.1. Vorbereitung und Charakterisierung der Proben

Für die Versuche wurde reaktionsgesintertes Siliziumnitrid industrieller Herstellung verwendet. Dabei wurde angestrebt, RBSN-Sorten möglichst unterschiedlicher Qualität in die Untersuchungen einzubeziehen. Der überwiegende Teil der Proben wurde von der Firma Annawerk, Rödental-Oeslau geliefert; daneben wurden auch Proben der Firmen Degussa Wolfgang, Rosenthal Technik, Selb und Norton International Worcester, untersucht. Die Anlieferung der Proben erfolgte in der Form prismatischer Biegestäbe, die noch die ursprünglichen Oberflächen aus der Nitridierglühung aufwiesen. Diese "as-nitrided" Oberflächen unterscheiden sich sowohl hinsichtlich der Farbe als auch des Aufbaus von dem Grundmaterial. Bild 17a zeigt das Netzwerk von  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Fasern, das der Oberfläche eine weißgraue Farbe gibt.

Die verwendeten Materialien repräsentieren durchaus verschiedene Stadien in der RBSN-Entwicklung der letzten vier Jahre; für die vorliegende Arbeit werden Kennziffern für die einzelnen Probenserien eingeführt. In Tabelle 2 sind das Verhältnis der Phasenanteile von  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  und die Ergebnisse der chemischen Analyse für fünf verschiedene Probengruppen angegeben, die im Verlauf der Arbeit immer wieder zitiert werden.

Tabelle 2: Verhältnis der Phasenanteile  $\alpha/\beta$  und chemische Zusammensetzung [%] der Proben im Anlieferungszustand

Material	$\alpha/\beta$	N	O	C	Ca	Fe	Al	Si <sup>*</sup>
1	88/12	35.97	2.51	2.15	0.11	0.57	0.02	58.70
2	91/ 9	38.55	1.28	1.71	0.05	0.49	0.11	57.81
3	95/ 5	37.75	1.62	1.40	0.09	0.78	< 0.01	58.35
4	65/35	38.85	0.74	0.26	0.01	0.22	0.22	59.70
5	80/20	38.0	0.95	0.20	0.12	0.32	0.38	60.03

\* Si wird als Rest auf 100% angegeben.



Die quantitative Bestimmung der kristallinen Phasenanteile wurde mit dem Röntgen-diffraktometer durchgeführt (CuK $\alpha$ -Strahlung). Dazu wurden die Flächen unter den entsprechenden Beugungslinien auf die an Standardproben gemessenen Flächen bezogen. Für  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> wurde der (201)-Reflex (d = 0.2893 nm), für  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> der (200)-Reflex (d = 0.331 nm) benutzt. Alle Proben zeigen größere Anteile an  $\alpha$  als an  $\beta$ -Phase. Röntgenographisch wurden keine Anteile von weiteren kristallinen Phasen gefunden. Die keramographische Untersuchung zeigte lediglich in den Probenserien 1 und 4 geringe Mengen an freiem Silizium. Der hohe Nitridierungsgrad wird auch durch die chemische Analyse bestätigt. Die nach dem Hei $\beta$ extraktionsverfahren ermittelten Gehalte an Stickstoff und Sauerstoff lassen vermuten, da $\beta$  ein geringer Teil des Siliziums als Oxid gebunden in den angelieferten Proben vorliegt. Röntgenographisch wurden diese Anteile nicht nachgewiesen, da sie unter der Nachweisgrenze liegen dürften. Der Nachweis könnte jedoch auch aufgrund der amorphen Struktur des Oxids verhindert worden sein. In allen Probenserien wurden beträchtliche Fe-Gehalte festgestellt. Ca- und Al-Gehalte zeigten allgemein kleinere Werte und größere Unterschiede zwischen den verschiedenen Probengruppen.

In Tabelle 3 sind die Formgebungsverfahren, die Dichte und eine mittlere Porengröße für die fünf betrachteten RBSN-Sorten angegeben.

Tabelle 3: Formgebung, Dichte und mittlerer Porendurchmesser der Proben im Anlieferungszustand

Material	Formgebung	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	mittlerer Porendurchmesser [ $\mu$ m]
1	isostatisch gepre $\beta$ t	2.38	0.24
2	isostatisch gepre $\beta$ t	2.22	0.20
3	isostatisch gepre $\beta$ t	2.14	0.16
4	isostatisch gepre $\beta$ t	2.56	0.07
5	schlickergegossen	2.45	0.068

Die Si-Grünlinge wurden durch isostatisches Pressen (Material 1-4) und im Schlickergu $\beta$ verfahren hergestellt. Nach der Nitridierung wurde die in Bild 17a gezeigte faserige Oberflächenschicht durch Schleifen entfernt. Vor der Dichtemessung mit der Auftriebsmethode erhielten die Proben einen Lacküberzug, um das Eindringen der Auftriebsflüssigkeit (Wasser) in die Poren zu verhindern. Die gemessenen Dichtewerte überdecken einen Bereich von etwa 67% (2,14 g/cm<sup>3</sup>) bis 81% (2,56 g/cm<sup>3</sup>) der theoretischen Dichte.

Die Porenvolumenverteilung (Bild 14) wurde mit einem Quecksilberporosimeter bestimmt. Dabei wird Quecksilber unter steigendem Druck in immer kleinere

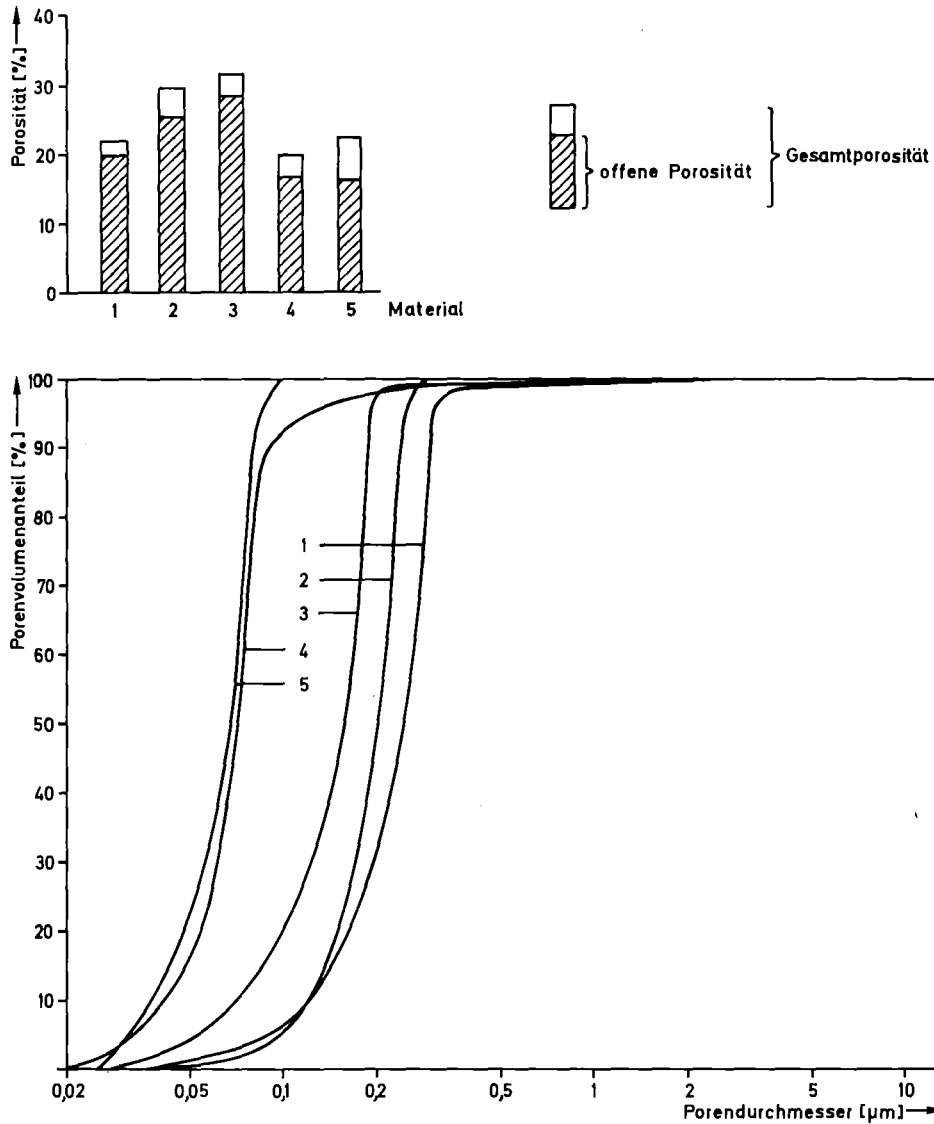


Bild 14: Porosität und Porenvolumenverteilung verschiedener Probenserien

Poren eingepreßt. Nach Gleichung 53 besteht zwischen dem Kehrwert des Quecksilberdrucks,  $1/p$ , und dem Durchmesser der Poren  $D$ , die jeweils mit Quecksilber gefüllt werden, ein linearer Zusammenhang, wenn angenommen wird, daß die Oberflächenspannung des Quecksilbers,  $\sigma$ , und der Kontaktwinkel zwischen Quecksilber und Probe,  $\theta$ , konstant sind. Beide Parameter hängen in Wirklichkeit vom Druck und von der Probenzusammensetzung ab /195/; in der vorliegenden Arbeit werden folgende Mittelwerte benutzt:

$$\sigma = 480 \text{ mN/m}; \theta = 141,3^\circ$$

$$D = - \frac{4}{p} \sigma \cos\theta \quad (53)$$

Weiter ist zu berücksichtigen, daß die beschriebene Methode nicht die Realstruktur der Poren wiedergibt. Gleichung (53) baut auf der Annahme zylindrischer Poren mit kreisförmigem Querschnitt auf. Das Auftreten von unregel-

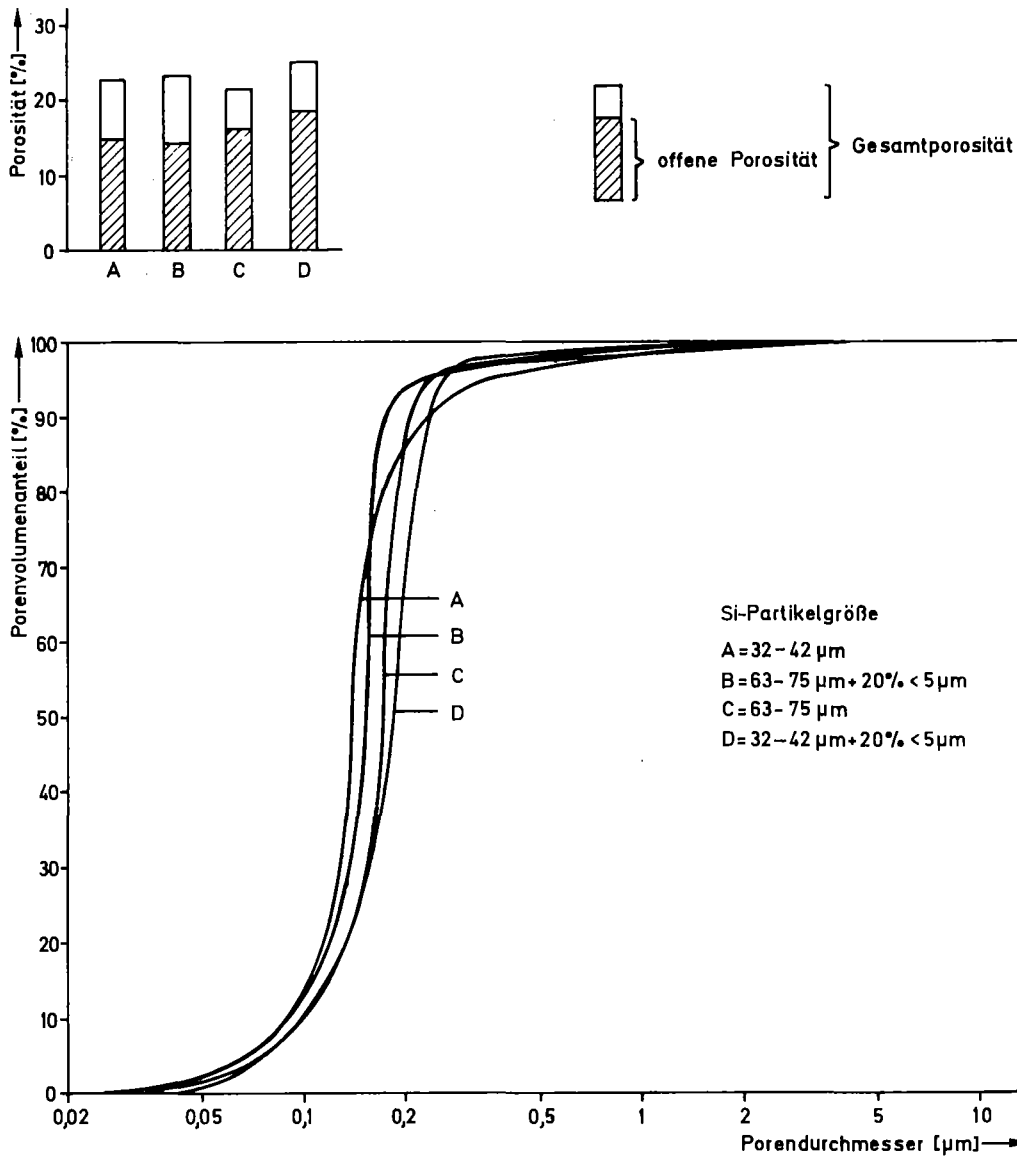


Bild 15: Porosität und Porenvolumenverteilung von Proben mit verschiedenen Si-Ausgangspartikelgrößen

mäßig geformten Poren (z.B. flaschenförmig mit engem Porenhals oder teilweise gefüllt mit Whiskern) führt dazu, daß die gemessenen Porendurchmesser bei zu kleinen Werten angegeben werden. Außerdem kann während des Meßverfahrens eine Strukturveränderung durch teilweise Zerstörung des ursprünglichen Gefüges aufgrund des Quecksilberdruckes eintreten /195/. Die Quecksilberporosimetrie wurde trotzdem als ein sehr hilfreiches Verfahren angewendet, da gerade die ermittelten engsten Porenquerschnitte für einige Eigenschaften des RBSN wie z.B. für das Oxidationsverhalten von großer Bedeutung sind.

Die Porenvolumenverteilungen der Materialien 1-5 sind in Bild 14 dargestellt. Das jeweils einem Porendurchmesser zuzuordnende Porenvolumen wird auf das maximale, durch die Quecksilberporosimetrie erfaßte Volumen bezogen, so daß

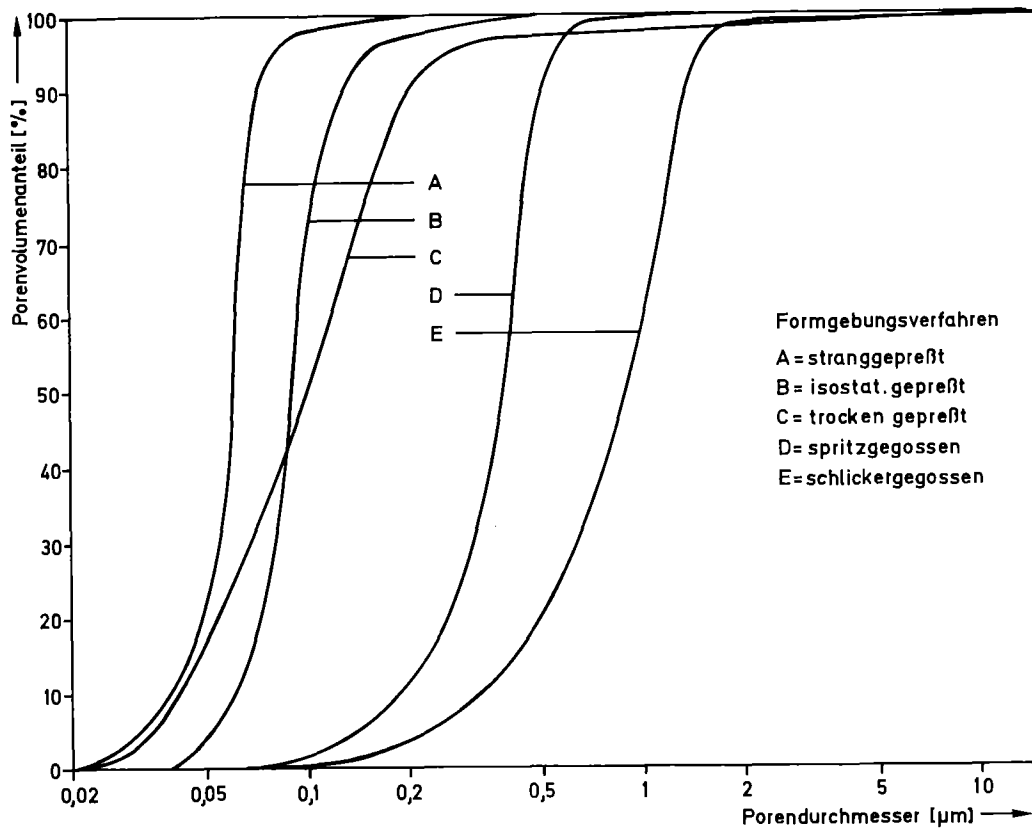
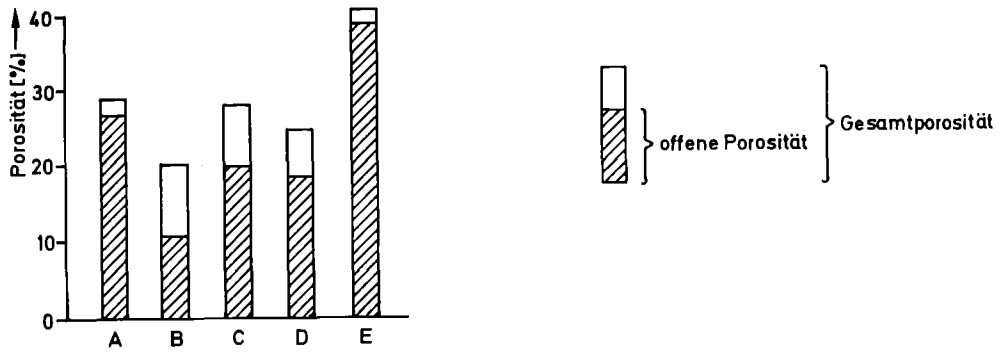


Bild 16: Porosität und Porenvolumenverteilung von Proben verschiedener Formgebungsverfahren

Summenkurven bestimmt werden können. Die Maximalwerte können als Näherungswerte für die offene Porosität aufgefaßt werden, die zusätzlich in Bild 14 eingetragen sind. Die Verteilungskurven zeigen, daß die Porosität der Materialien 4 und 5 aus sehr kleinen Poren besteht. Der zugehörige 50%-Wert (50% des zugänglichen Porenvolumens liegt bei Porengrößen vor, die kleiner als dieser Wert sind) ist um den Faktor 3,5 kleiner als der Wert des Materials 1. Dieser 50%-Wert ist als mittlerer Porendurchmesser in die Tabelle 3 aufgenommen. Das Fehlen von sehr großen Poren ( $> 1\mu\text{m}$ ) fällt besonders bei den Materialien 5 und 2 auf. Die Erklärung der unterschiedlichen Porenverteilungen liegt im Herstellungsprozeß des Materials begründet. Einflüsse von Parametern wie Partikelgröße des Ausgangspulvers, Dichte des Grünlings, Temperatur-Zeitprogramm und Auftreten von flüssigen Phasen beim Reaktionssintern sind für die

Unterschiede verantwortlich. Die Porenvolumenverteilungen von Materialien stark unterschiedlicher Ausgangspartikelgrößen und mit unterschiedlichen Formgebungsverfahren hergestellt sind in Bild 15 bzw. Bild 16 dargestellt. Die relativ geringen Unterschiede in Bild 15 weisen daraufhin, daß der Einfluß der Ausgangspartikelgröße auf die Porengröße des Endproduktes durch andere Herstellungsparameter praktisch zum Verschwinden gebracht werden kann. Das ist insbesondere beim Auftreten von flüssigen Phasen in einem frühen Stadium des Reaktionssinterprozesses zu erwarten. Dadurch werden gleichzeitig auch die relativ kleinen Werte der offenen Porosität erklärbar, die bei diesen Materialien nur etwa 70% der Gesamtporosität ausmachen. Aus den Bildern 14-16 wird weiter deutlich, daß große Anteile an offener Porosität erwartungsgemäß bei Materialien kleiner Dichte gefunden werden.

Wegen der extrem kleinen Poren- und Korngröße des RBSN sind mit den üblichen keramographischen Untersuchungsverfahren nur unzureichende Erkenntnisse über den Gefügebau zu erhalten. Deswegen wurden verstärkt rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen zur Materialcharakterisierung durchgeführt. Bild 17b-e zeigt beispielhaft die Gefügeunterschiede zwischen zwei RBSN-Sorten unterschiedlicher Qualität in licht- und rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Anschliffen und Bruchflächen. Abgesehen von der unterschiedlichen Dichte werden die deutlich größeren Poren und das unregelmäßige, mit Whiskern versehene Gefüge des Materials 3 deutlich, während das Material 5 eine sehr feine, gleichmäßige Struktur aufweist.

#### 4.2. Kriechen im 4-Punkt-Biegeversuch

##### 4.2.1. Kriterien und Meßgrößen des Biegeversuchs

Die Kriechversuche wurden aus folgenden Gründen als 4-Punkt-Biegeversuche durchgeführt. Die verwendeten prismatischen Biegestäbe sind wesentlich einfacher und kostengünstiger herzustellen als z.B. zylindrische Zugproben mit unterschiedlichen Querschnitten. Auch ein möglichst fehlerfreies Aufbringen der Last erscheint im Biegeversuch einfacher als im Zugversuch, da aufgrund der schwierigen Bearbeitbarkeit der keramischen Proben die Vermeidung überlagerter Biegemomente bei der Einspannung von Zugproben einen großen Aufwand erfordert. Im Biegeversuch kann weiter eine sehr hohe Empfindlichkeit der Verformungsmessung besonders bei der Verwendung sehr dünner Proben erreicht werden, was beim Kriechen von wenig duktilen Keramiken von erheblichem Vorteil ist.

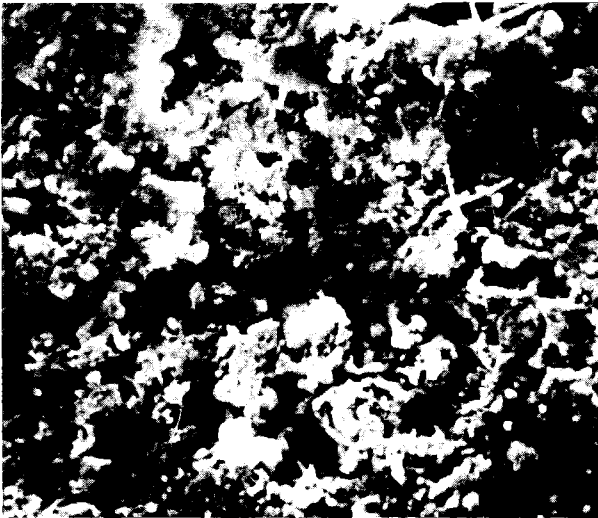
Die Berechnung der Spannungsverteilung in der Biegeprobe gestaltet sich vergleichsweise schwierig. Während in einer Zugprobe unter idealen Bedingungen



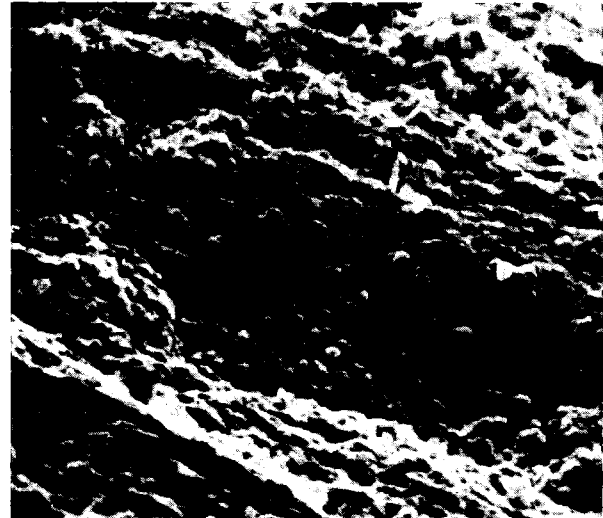
a) REM-Aufnahme 2100:1

Bild 17: Gefüge verschiedener Proben-  
serien im Anlieferungszustand

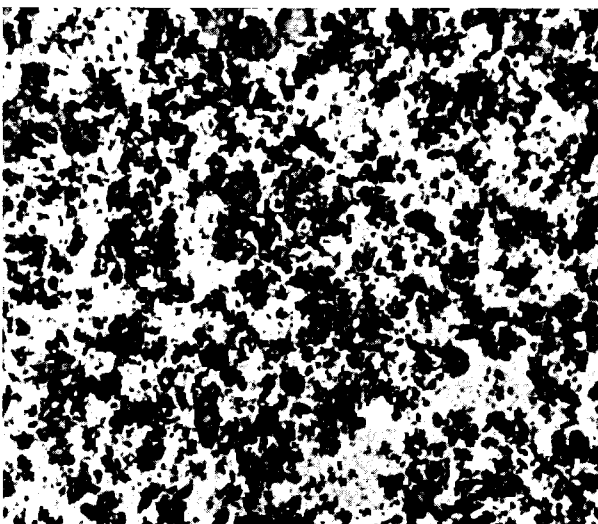
- a) Oberfläche, Probenserie 3
- b) Bruchfläche, Probenserie 3
- c) Bruchfläche, Probenserie 5
- d) Anschliff, Probenserie 3
- e) Anschliff, Probenserie 5



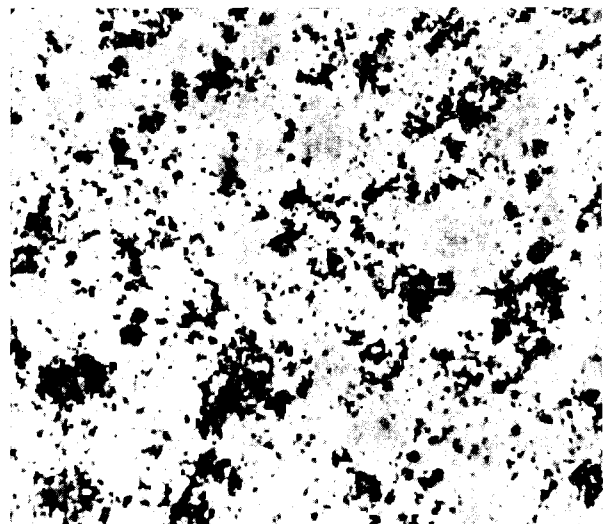
b) REM-Aufnahme 2850:1



c) REM-Aufnahme 4600:1



d) Schliffbild 500:1



e) Schliffbild 500:1

eine gleichförmige Spannungsverteilung über den Probenquerschnitt angegeben werden kann, ist in einer Biegeprobe zunächst nur die Konstanz des aufgetragenen Biegemoments gegeben, dem die Probe durch eine - oft in-stationäre - Spannungsverteilung entspricht. Zwar sind die für den elastischen Fall gültigen Beziehungen zur Spannungs- und Dehnungsbestimmung bekannt, eine exakte Lösung für den elastisch-plastischen Fall, um den es sich beim Kriechen immer handelt, liegt für die Biegeprobe jedoch nicht vor. Trotzdem werden auch im Kriechversuch die für den elastischen Fall gültigen Beziehungen verwendet, wenn wie in der vorliegenden Arbeit nur kleine Durchbiegungen erreicht werden. Dann ergibt sich aufgrund eines aufgetragenen Biegemomentes  $M = P \cdot l_a$  eine Spannung  $\sigma$  in einer Probenschicht mit dem Abstand  $y$  von der neutralen Faser (Bild 18)

$$\sigma(y) = \frac{M}{J} \cdot y. \quad (54)$$

$P$  = Einzelkraft

$l_a$  = Abstand zwischen Last- und Auflagerpunkt

$J$  = äquatoriales Flächenträgheitsmoment bezüglich der Probenquerachse

$b$  = Breite der Probe

$h$  = Höhe der Probe

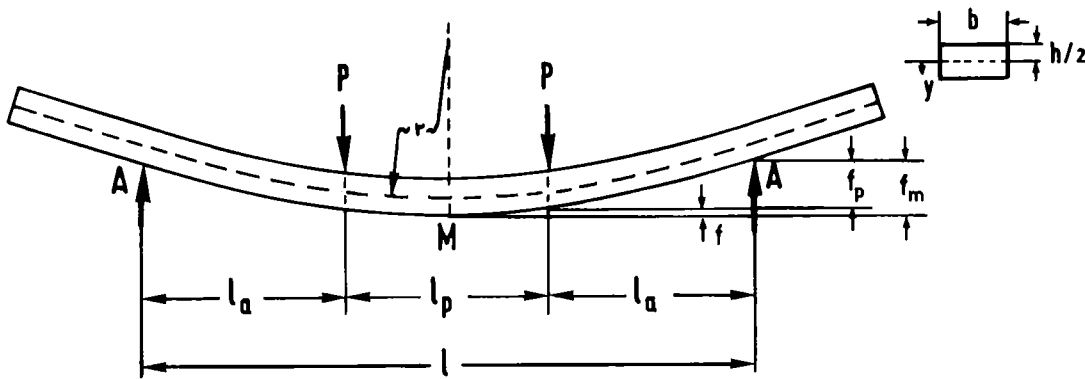


Bild 18: Versuchsanordnung und Meßgrößen im 4-Punkt-Biegeversuch

Die Spannung erreicht ihren Maximalwert

$$\sigma_{\max} = \frac{6 P l_a}{b h^2} \quad (55)$$

in der äußeren Faser des Biegebalkens  $y = h/2$ , wobei angenommen wird, daß bei einem symmetrischen Probenquerschnitt (mit  $J = bh^3/12$ ) die neutrale Faser in Probenmitte liegt (Bild 18). Während des Kriechversuchs relaxiert diese Maximalspannung, wenn der elastische Bereich überschritten wird und das Kriechver-

halten nicht Newton-viskoser Natur ( $n = 1$  im  $\dot{\epsilon} \sim \sigma^n$ -Gesetz) ist. Aus der Bernoulli'schen Hypothese, nach der ebene Probenquerschnitte eben und senkrecht zur Achse ausgerichtet bleiben, folgt, daß mit einer linearen Dehnungsverteilung über den Balkenquerschnitt

$$\epsilon = y/r \quad (56)$$

gerechnet werden kann

( $r$  = Krümmungsradius).

Damit diese Bedingung einzuhalten ist, wird sich bei einem gültigen Kriechgesetz  $\dot{\epsilon} \sim \sigma^n$  und  $n > 1$  eine neue Spannungsverteilung einstellen, die die Linearität  $\sigma \sim y$  aus (54) nicht mehr aufweist. Nach Timoshenko /196/ ergibt sich als neue, stationäre Spannungsverteilung

$$\sigma = \frac{6 P l a}{b h^2} \cdot \frac{2n+1}{3n} \left(\frac{2y}{h}\right)^{1/n} \quad (57)$$

Für die äußere Faser bedeutet der Faktor  $(2n+1)/3n$  bei  $n = 2$  eine Spannungsreduzierung um 17% gegenüber der elastizitätstheoretisch berechneten Randfaserspannung. Daraus folgt, daß unter Annahme des Norton'schen Kriechgesetzes die Kriechgeschwindigkeit einer Biegeprobe, die ursprünglich bis zur gleichen nominellen Spannung wie eine Zugprobe belastet wurde, schließlich nur 69% der Kriechgeschwindigkeit der Zugprobe erreicht. Bei höheren Spannungsexponenten wird der Unterschied noch größer, die Kriechgeschwindigkeit im Biegeversuch fällt bei  $n = 4$  auf 32% der Geschwindigkeit im Zugversuch ab.

Diese Berechnung berücksichtigt nur stationäre Verhältnisse und geht von der Annahme aus, daß sich die Lage der neutralen Faser während des Kriechens nicht ändert. Keramische Stoffe zeigen jedoch sehr oft unterschiedliches Kriechverhalten unter Zug- und Druckspannung, wodurch diese Annahme ihre Gültigkeit verliert. In einer erweiterten Ableitung /8g/, die auch primäres Kriechen berücksichtigt, wird dem Rechnung getragen. Das Kriechverhalten wird durch

$$\epsilon = A \sigma + B \sigma^n t^m \quad (58)$$

beschrieben, wobei eine Zeitabhängigkeit nach  $m < 1$  und nichtviskoses Kriechen mit  $n > 1$  angenommen werden. Zwei Grenzfälle können betrachtet werden: a) die Probe zeigt unter Zug- und Druckspannung gleiches Kriechverhalten, b) der Druckbereich der Biegeprobe verformt sich während des Kriechversuchs nur elastisch. Im ersten Fall erfolgt nach der Belastung



eine schnelle Relaxation der "elastischen Spannungen" in den Außenfasern, gefolgt von einem langsamen weiteren Abfall. Für  $n = 2$  und  $m = 0,5$  nähert sich das Verhältnis der Kriechgeschwindigkeiten einer Zugprobe und einer Biegeprobe einem Wert von etwa 1.7:1, wenn beide Proben ursprünglich bis zur gleichen nominellen Spannung belastet wurden. Unter den gleichen Voraussetzungen erfolgt im zweiten Fall eine schnelle Spannungsrelaxation auf der Zugseite, während auf der Druckseite der Biegeprobe eine Spannungssteigerung entsprechend einem Anstieg der elastischen Verformung auftritt. Der entsprechende Vergleich der Kriechgeschwindigkeiten von Zug- und Biegeproben ergibt hier ein Verhältnis von etwa 7.4:1. Reale keramische Systeme werden ein Verhalten zwischen diesen beiden Grenzfällen zeigen.

Die Dehnung der äußeren Zugfaser zwischen den beiden Lastpunkten (P,P, Bild 18) kann mit (56) und der geometrischen Beziehung zwischen der Durchbiegung  $f$  und dem Biegeradius des kreisbogenförmigen verformten mittleren Probenteils

$$f = \frac{l^2}{8r} \quad (59)$$

als

$$\epsilon = \frac{4h}{l^2} f \quad (60)$$

bestimmt werden. Da in den Kriechexperimenten jedoch die Gesamtdurchbiegung  $f_m$  gemessen wird, ist die rechnerische Ermittlung von  $f$  erforderlich. Wenn nur elastische Verformungen zugelassen werden, stellt sich im Fall  $l_a = l_p$  ein Verhältnis

$$f / f_m = 0.13 \quad (61)$$

ein. Dieses Verhältnis wird oft auf plastische Verformungen übertragen /79,197/ wodurch dann die Kriechdehnung der äußeren Zugfaser im Mittelteil der Probe mit dem gemessenen  $f_m$  nach (60) berechnet werden kann. Die Durchbiegung  $f_p = f_m - f$  zwischen Last- und Auflagerpunkt (P,A in Bild 18) ist bei plastischer Verformung jedoch nur in zwei Fällen einfach festzulegen /198/:

- bei ideal-plastischem Verhalten,  $n = 0$ , tritt zwischen den beiden Auflagern eine kreisförmige Durchbiegung mit konstantem Krümmungsradius in allen Probenabschnitten auf,
- bei  $n = \infty$  bleibt der Probenabschnitt zwischen Last- und Auflagerpunkt gerade. Beide Fälle sind unrealistisch, geben aber die Grenzen an, zwischen denen das Verhalten realer Systeme zu finden ist. Bei  $1 \leq n \leq \infty$  ist der Biegeradius zwischen P und A nicht mehr konstant, sondern ändert sich allmählich von  $r$  (Krümmungsradius des Porenmittelteils) in Richtung Unendlich (Gerade

des unbelasteten Probenendes). Wegen der n-Abhängigkeit der Krümmung des Probenteils PA wird auch die Dehnung von n abhängen, wenn der Dehnungsrechnung die Durchbiegung  $f_p$  zu Grunde gelegt wird:

$$\epsilon = \frac{2 h (n + 2)}{2 l_a [1 + l_p (n + 1)]} \cdot f_p \quad (62).$$

Für  $n = 2$  wird nach (62) eine Dehnung ermittelt, die um etwa 11% größer ist als die auf elastizitätstheoretischer Grundlage berechnete Dehnung. Dieser Unterschied nimmt mit steigenden n-Werten zu und erreicht z.B. bei  $n = 4$  einen Wert von 25%. Der Fehler bei der Dehnungsberechnung nach (60) und (61) hält sich bei kleinen Spannungsexponenten in vergleichsweise engen Grenzen. Spannung und Dehnung der äußeren Zugfaser werden in der vorliegenden Arbeit auf elastizitätstheoretischer Grundlage berechnet, da erwartet wird, daß die Spannungsabhängigkeit der RBSN-Kriechgeschwindigkeit im untersuchten Bereich durch kleine Spannungsexponenten charakterisiert wird.

#### 4.2.2. Versuchstechnik

Die Oberflächen der Proben wurden vor den Kriechversuchen einheitlich durch Feinstschleifen auf einer metallgebundenen Diamantscheibe vorbereitet. Die Oberflächenrauigkeit war nach dem Schleifen mit den Porendurchmessern vergleichbar. In den Abweichungen von der Planparallelität der Zug- und Druckoberflächen wurden Toleranzen  $< 0.01$  mm eingehalten.

Die Kriechversuche wurden in zwei verschiedenen Anlagen durchgeführt. In einer Vakuumkriechanlage (für prinzipielle Beschreibung s. /197/) wurden Proben der Abmessungen  $30 \times 6 \times 2$  mm getestet. Abweichend von den Angaben in /197/ betrug der Abstand  $l_p = l_a = 6.5$  mm (Bild 18). Die Belastung der Proben wurde durch ein hydraulisches System erreicht, dessen Druck direkt auf zwei einzelne Belastungsstempel wirkt. Die Abdichtung des evakuierten Rezipienten gegenüber dem hydraulischen System erfolgt im Bereich dieser Belastungsstempel durch flexible Metallbälge. Nach Erneuerung dieser Metallbälge wurden jeweils Eichmessungen durchgeführt, um den effektiven Querschnitt des Stempel-Balg-Verbunds festzulegen, der von dem hydraulischen Druck beaufschlagt wird. In diesen Eichversuchen wurde die Kraft  $2 P$  (Bild 18, (55)) mittels eines Miniaturkraftaufnehmers gemessen, der zusammen mit einer probeähnlichen Halteeinrichtung an Stelle der Probe eingebaut wurde. Durch diese Eichmessungen konnte gleichzeitig der Einfluß einer Federkraft der Metallbälge auf die Prüfkraft festgelegt werden, wodurch ihre Kompensation während des Kriechversuchs möglich wurde. Mit diesen Messungen am Ort der später eingebauten Probe wurde die meßtechnische Grundlage

zur verbesserten Bestimmung der Kräfte gelegt, die während des Kriechversuchs an der Probe auftreten. Die Ermittlung der Kräfte im Kriechversuch erfolgte unter Berücksichtigung der Eichergebnisse durch Messung des Drucks im hydraulischen System mit Hilfe eines angeschlossenen Röhrenmanometers verbesserter Genauigkeit und eines induktiven Druckaufnehmers. Eine Genauigkeit der Kraftmessung und -regelung von etwa 1% der Maximalkraft wurde in den Versuchen eingehalten.

Die Temperatur wurde gewöhnlich mit einem W/Re-Thermoelement in der Nähe der Probe gemessen. Die zusätzlich geschaffene Möglichkeit, gleichzeitig ein zweites Thermoelement in der Nähe der Probe einzurichten, gestattete es, die Temperaturmessung und den Verlauf der Temperatur über die Probenlänge zu kontrollieren. Die Meß- und Regelgenauigkeit der Versuchstemperatur lag bei  $\pm 3^{\circ}\text{C}$ . Eine weitere Kontrolle der Temperatur vor allem über mehrere Versuche und längere Zeiten hinweg wurde durch die Registrierung der elektrischen Leistungsaufnahme der Heizeinrichtung ermöglicht (W-Widerstandsheizung). Mit Ausnahme einiger Versuche unter Schutzgasatmosphäre wurden alle Versuche im Hochvakuum unter einem Druck im Bereich von  $10^{-4}\text{Pa}$  durchgeführt. Während die Leistungsaufnahme in Versuchen unter Vakuum bei gleicher Temperatur konstant blieb, erforderten die Versuche unter Schutzgasatmosphären aufgrund der gesteigerten Wärmeabfuhr aus dem Rezipienten eine erheblich größere elektrische Heizleistung.

Die in 4.2.1 erwähnte Gesamtdurchbiegung  $f_m$  wurde von 2 Fühlern direkt an der Probe kontinuierlich aufgenommen. Die Meßfühler bestehen wie die Last- und Auflagerrollen aus Wolfram. Über ein Hebelsystem wird das Durchbiegungssignal von der Probe zu einem induktiven Wegaufnehmer geführt, der außerhalb des Rezipienten angebracht ist. Dieser über eine Strecke von etwa 1 mm linear arbeitende Differentialtransformator (LVDT) hat eine Empfindlichkeit von 200 mV/mm. Sein Ausgangssignal wird durch einen Kompensationsschreiber kontinuierlich registriert und ermöglicht so nach (60) und (61) die Ermittlung von  $\varepsilon(t)$ -Kurven.

In einer zweiten Anlage (für prinzipielle Beschreibung s. /185/) wurden Kriechversuche an Luft durchgeführt. Die verwendeten Proben waren 70 mm lang und z.B. 15 mm breit; die Höhe der Proben variierte von 6 bis 1 mm. Auch für diese Anlage gilt  $l_p = l_a$  (Bild 18) jedoch mit einem Wert  $l_p = 20\text{ mm}$ . Die Belastung der Proben erfolgt statisch durch das Gewicht eines Haubenofens, das je nach der einzustellenden Last zu einem Teil durch Gegengewichte kompensiert wird. Die Notwendigkeit für eine Lastregelung entfällt bei dieser Anordnung, vielmehr bewegt sich der Ofen entsprechend der auftretenden Durchbiegung aufgrund

seines teilkompensierten Gewichts, das eine konstante resultierende Kraft auf die Probe ausübt. Diese Bewegung ist mit der Reibung eines Wälzlagers in der Ofenaufhängung verbunden. Eichmessungen mit dem oben beschriebenen Kraftaufnehmer bestätigen, daß die auftretenden Reibungskräfte vernachlässigbar sind. Die durch die Reibung bedingten Lastschwankungen machen weniger als 0.5% der maximal verwendeten Last aus.

Für die Beheizung des Ofens wurde ein SiC-Heizelement verwendet. Die große thermische Trägheit des Haubenofens ließ keine größeren Aufheizgeschwindigkeiten als  $0.5^{\circ}/\text{sec}$  zu. Zur Temperaturmessung und -regelung wurden 2 Pt/Rh-Thermoelemente in der Nähe der Probe, bzw. in der Nähe des Heizleiters eingebaut. Nach jeweils einigen Versuchen wurden die Thermoelemente erneuert. Die Genauigkeit der Temperaturmessung und -konstanthaltung entsprach den Verhältnissen an der Vakuumkriechanlage.

Auch für die Messung der Durchbiegung wurden induktive Wegaufnehmer gleicher Empfindlichkeit wie in der Vakuumkriechanlage benutzt. Zur Abnahme des Meßwertes  $f_m$  an der Probe und zur Transferierung in kalte Bereiche der Anlage wurden hier allerdings Fühler und Stäbe aus keramischen Materialien ( $\text{SiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) verwendet, wie überhaupt der gesamte konstruktive Aufbau der Belastungs- und Auflagereinrichtung im heißen Bereich aus keramischen Werkstoffen ( $\text{RBSN}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) gefertigt war.

Nach Beendigung des Kriechversuchs wurde die Durchbiegung der Proben mit Hilfe einer Feinmeßuhr im kalten Zustand nachgemessen. Mit einer Durchbiegung von  $1 \mu\text{m}$ , die von der Feinmeßuhr noch aufzulösen ist, kann eine Dehnung der in der Luftanlage getesteten Proben (mit 4mm Probenhöhe) von  $5 \cdot 10^{-6}$  nachgewiesen werden. Diese Auflösung der Dehnungsmessung ist jedoch nicht realistisch, da die vorgegebene Rauigkeit und Welligkeit der Probenoberflächen, vor allem nach den Kriechversuchen, mit deutlich höheren Werten in die Durchbiegungsmessung eingeht.

#### 4.3. Oxidationsversuche und Analyse oxidierten Proben

Um den in den eigenen Arbeiten beobachteten Oxidationseinfluß auf das Kriechen zu untersuchen, wurde eine Reihe von Proben vor dem Kriechversuch einer Voroxidationsbehandlung unterworfen. Diese Glühungen wurden sowohl in der Luftkriechanlage als auch in gewöhnlichen Kammeröfen durchgeführt, was im letzteren Fall zur Folge hat, daß die Proben zwischen Voroxidationsglühung und Kriechversuch auf Raumtemperatur abgekühlt wurden. Dabei konnten jedoch die Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten in größerem Umfang als in der Luftkriechanlage variiert werden.

Wegen der vermuteten Bedeutung der Oxidation wurde auf die Charakterisierung oxidierter Proben vor und nach dem Kriechversuch besonderer Wert gelegt. Neben licht- und elektronenmikroskopischen Untersuchungen und Messungen zur Gewichts- und Porositätsveränderung wurde die Bestimmung des Sauerstoffanteils und des Gehalts an oxidischen Phasen mit vier verschiedenen Analysenverfahren durchgeführt. Die Notwendigkeit mehrerer Methoden ergab sich aus der Aufgabe, nicht nur Gesamtgehalte sondern auch Profile von Sauerstoff und Oxidphasen über den Probenquerschnitt zu messen.

Wie in Abschnitt 4.1. bereits erwähnt, wurden die Gehalte an Sauerstoff und Stickstoff nach einem Heißextraktionsverfahren bestimmt. Bei der Anwendung dieser Methode für oxidierte Proben wurden vor der Zerkleinerung repräsentativer Probenabschnitte die Oberflächenoxidschichten durch Schleifen entfernt. Infolgedessen werden durch diese Analyse integrale Mittelwerte der Sauerstoff- und Stickstoffgehalte des Probeninnern erhalten. Um Gradienten dieser Gehalte feststellen zu können, wurden zusätzlich die Elektronenstrahlmikroanalyse und eine Rückstreuungsmethode von  $\alpha$ -Teilchen angewandt. Die dabei verwendeten Proben wurden in folgender Weise präpariert. Nach dem in Bild 19 dargestellten Schema wurden aus den getesteten Biegestäben Proben für die Analysen mit einer Diamantblattsäge herausgeschnitten. Nachdem sich durch Mikrosondenuntersuchungen herausgestellt hatte, daß die Kontamination von Anschliffen mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , die durch Polieren mit Tonerde hergestellt wurden, nicht vollständig beseitigt werden kann, wurde für das Polieren der extrem feinkörnigen und feinporösen Gefüge nach dem Schleifen auf SiC-Scheiben nur noch Diamantpaste verwendet. Für die Mikrosondenproben (Bild 19a) wurde eine Querschnittsfläche des herausgesägten Probenteils geschliffen und poliert. Zur Analyse des Sauerstoffprofils wurde der Elektronenstrahl auf dieser Fläche schrittweise in einer Richtung senkrecht zur Zugseite der Biegeprobe bewegt. Der Elektronenstrahl wurde in dieser Richtung auf  $1 \mu\text{m}$  fokussiert, um eine Auflösung der Meßpunkte von mindestens  $2 \mu\text{m}$  zu erreichen. Die Ausdehnung der Meßfläche senkrecht zu dieser Richtung wurde dagegen groß gewählt ( $100 \mu\text{m}$ ), um lokale Gefügeinhomogenitäten in ihrer Auswirkung auf das Analyseergebnis zu beschränken. Durch den Vergleich der gemessenen Intensitäten mit den Werten von Standardproben, deren Präparation in entsprechender Weise vorgenommen wurde, konnten quantitative Angaben über die Stickstoff- und Sauerstoffgradienten in Kriechproben erhalten werden.

Mit einer um den Faktor  $10^4$  größeren Meßfläche wurden dazu vergleichende Messungen mit der Rückstreuung von  $\alpha$ -Teilchen [199,200] durchgeführt. Entsprechend Bild 19b wurden aus den Biegestäben keilförmige Proben durch Sägen und Schleifen hergestellt. Bei einer Meßfläche von  $1 \times 1 \text{ mm}$  konnten auf der

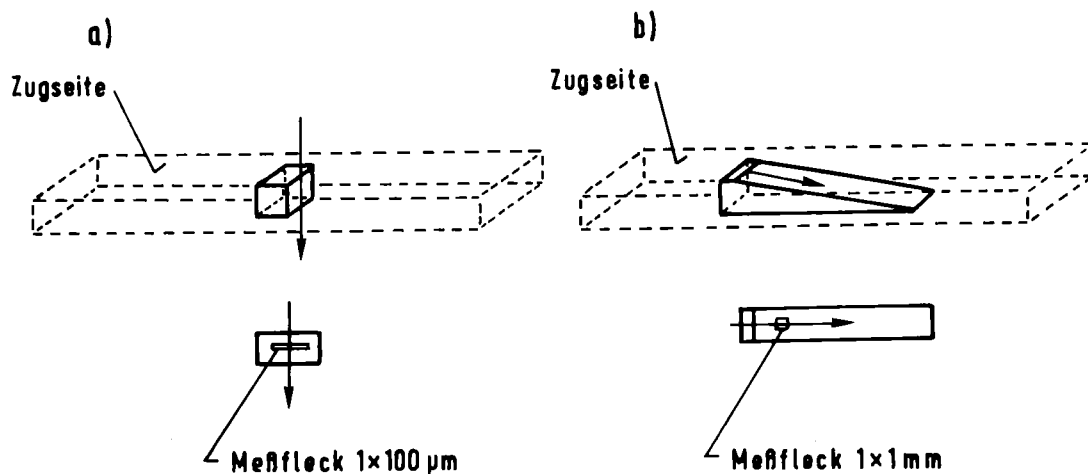


Bild 19: Proben für die Sauerstoffanalyse  
a) für die Mikrosonde, b) für die Rückstreumethode

schrägen Probenoberfläche ausreichend viele Messpunkte niedergebracht werden, um Profile der O- und N-Gehalte über den Querschnitt der Biegeprobe zu erhalten. Bei dieser Meßmethode wird ein monoenergetischer Strahl von  $\alpha$ -Teilchen (2 MeV) an den Atomen der Probenoberfläche gestreut. Die Energie der rückgestreuten Teilchen hängt von der Masse der Targetatome ab, so daß aus dem gemessenen Energiespektrum Art und Konzentration der Atome in der Probe bestimmt werden können.

Schließlich wurden mit dem Röntgendiffraktometer die Anteile an kristallinen Phasen nach dem Kriechen bestimmt. Dazu wurde jeweils ein Teil aus dem am stärksten beanspruchten Bereich der Kriechproben, wie in Bild 19a gezeigt, herausgesägt. Durch schrittweises Abschleifen und Analysieren dieser Proben konnte die Verteilung der kristallinen Phasen über den Probenquerschnitt bestimmt werden. Für die quantitative Analyse des bei der Oxidation von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  entstehenden Cristobalits wurden der (101)-Reflex ( $d = 0.405 \text{ nm}$ ) benutzt und die jeweils ermittelten Flächen unter der Beugungslinie mit den an Standardproben bestimmten Werten verglichen. Bei allen Analysen wurde der Einfluß der Verunreinigungen durch Korrekturrechnungen berücksichtigt. Differenzen zwischen den so ermittelten kristallinen Phasenanteilen und den Ergebnissen der Gesamtanalysen ermöglichen so auf indirektem Weg Aussagen über das Auftreten amorpher Phasenanteile. Da jedoch dabei die Fehler der Einzelmessungen, die mit etwa 5% des jeweiligen Meßwertes angegeben werden können, addiert werden müssen, sind von dieser Methode nur relativ grobe Näherungsangaben über die Gehalte an amorphen Phasen zu erwarten.

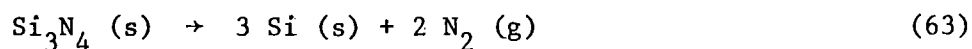
## 5. Versuchsergebnisse

Um den Einfluß wichtiger Versuchs- und Werkstoffparameter auf das Kriechen von RBSN zu untersuchen, wurden zahlreiche Kriechversuche bei Temperaturen zwischen 1000 und 1500°C in einem Spannungsbereich von 30 bis 130 MN/m<sup>2</sup> in Luft und Vakuum durchgeführt. Dabei wurden Proben unterschiedlicher Gefügestände und nach verschiedenen Vorbehandlungen getestet. Die Temperatur- und Spannungsabhängigkeit des Kriechens wurde durch Temperatur- und Lastwechselexperimente bestimmt. Weitere Kriechexperimente dienten der Ermittlung des  $\epsilon(t)$ -Kurvenverlaufs und seiner Abhängigkeit von der während des Kriechens stattfindenden Oxidation der Kriechprobe.

### 5.1. Abhängigkeit des Kriechens vom Umgebungsmedium

Um den Einfluß der Atmosphäre während des Kriechens zu bestimmen, werden zunächst einige Kriechexperimente in Luft und Vakuum einander gegenübergestellt. Die Proben wurden nach dem Schleifen ohne weitere Vorbehandlung bei konstanter Temperatur und Spannung getestet. Während der Kriechversuche im Vakuum trat ein erheblicher Massenverlust der Proben auf. Die auf die Ausgangsproben bezogenen Verluste, die nach den Kriechversuchen bei 1400°C gemessen wurden, sind für einige Proben der Serien 2 und 3 als Streuband in Bild 20 dargestellt. Nach einer anfänglich höheren Verlustrate stellt sich über den betrachteten Zeitraum eine Verlustrate von etwa  $10^{-2} \text{ h}^{-1}$  ein. Drei Prozesse werden für diesen Massenverlust verantwortlich gemacht. Zu Beginn der Versuche kann die Verflüchtigung von adsorbierten Gasen, Wasser und die Zersetzung leicht flüchtiger Verunreinigungsphasen zu der Verlustrate beitragen. Aufgrund der großen inneren Oberfläche der Proben kann dieser Beitrag auch durch sorgfältiges Reinigen und Trocknen nicht völlig ausgeschaltet werden. Weitere Beiträge zum Massenverlust gehen auf die aktive Oxidation mit dem Restsauerstoff der Atmosphäre und auf die Zersetzung des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zurück.

Der Hauptanteil des Massenverlustes wird durch die Zersetzung des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  entsprechend



verursacht.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zeigt keinen Schmelzpunkt, sondern dissoziiert direkt in die elementaren Bestandteile, ohne gasförmige Si-N-Verbindungen zu bilden /201/. Der Stickstoffpartialdruck erreicht aufgrund der Zersetzung z.B. bei 1400°C einen Gleichgewichtswert von etwa 85 Pa /202/. Im Kriechversuch unter dynamischen Vakuumbedingungen (etwa  $10^{-4}$  Pa) wird der Stickstoffpartialdruck um einige Größenordnungen unterhalb des Gleichgewichtswertes gehalten, so daß die Zer-

setzungsreaktion durch den freiwerdenden Stickstoff nicht behindert wird. In Glühversuchen unter Vakuum und Schutzgasatmosphären /203/ wurde gezeigt, daß die Zersetzung im ersten Reaktionsstadium einer Reaktion erster Ordnung entspricht

$$\ln \frac{1}{1 - \alpha} = k_1 t, \quad (64)$$

mit  $\alpha$  = Anteil des Ausgangsmaterials, der zum Zeitpunkt  $t$  zersetzt ist. Nach längeren Versuchszeiten nähert sich der Reaktionsablauf einem Gesetz

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = k_2 t. \quad (65)$$

Dieses Zeitgesetz entspricht einem Reaktionsmodell, in dem das Reaktionsprodukt als Schicht auf einem festen Reaktionspartner aufwächst, der in der Form kugelförmiger Partikel vorliegt. Dadurch werden Diffusionsvorgänge durch diese Schicht für den Reaktionsfortgang geschwindigkeitsbestimmend. Mit den Geschwindigkeitskonstanten  $k_1 = 3.9 \cdot 10^7 \exp(-Q_1/RT) \text{ s}^{-1}$  und  $k_2 = 2.6 \cdot 10^{16} \exp(-Q_2/RT) \text{ s}^{-1}$  (mit  $Q_1 = 389 \text{ kJ/mol}$ ,  $Q_2 = 779 \text{ kJ/mol}$ ) /203/ ergeben sich die in Bild 20 dargestellten Kurven.

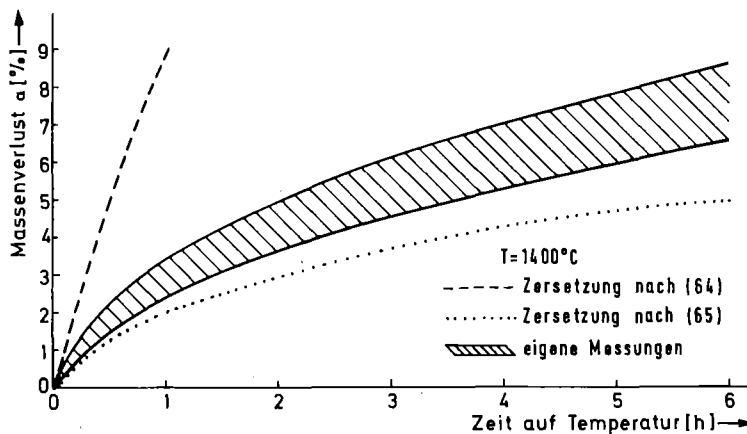


Bild 20: Massenverlust von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Proben im Hochvakuum

Diese Ergebnisse wurden durch Messungen an  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver mit einer mittleren Korngröße von etwa  $8 \mu\text{m}$  und einer spezifischen Oberfläche von etwa  $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$  erhalten. Obwohl die eigenen Versuche mit kompakten Proben durchgeführt wurden, ist ein Vergleich der Ergebnisse nach Bild 20 in grober Näherung möglich, da beide Materialsorten einen ähnlichen Wert für die spezifische Oberfläche aufweisen. Für die eigenen Proben wurde mit dem vereinfachten BET-Verfahren ein Wert von  $1.72 \text{ m}^2/\text{g}$  ermittelt. Der Streubereich der eigenen Ergebnisse in Bild 20 erklärt sich aufgrund der Tatsache, daß den Messungen unterschiedliche Proben zu Grunde liegen. Trotzdem kann festgestellt werden, daß der gemessene Reaktionsablauf mit der Kinetik eines diffusionsgesteuerten Prozesses ver-



gleichbar ist. Danach bestimmt die Stickstoffdiffusion durch die sich bildende Siliziumschicht die Zersetzungsgeschwindigkeit. In den eigenen Experimenten wurde an Vakuum-Kriechproben das Auftreten von freiem Silizium sowohl an der Oberfläche als auch im Innern der Proben röntgenographisch nachgewiesen. Auch durch die lichtmikroskopische Untersuchung von Anschliffen konnte das durch die Vakuumglühung bedingte Auftreten von Si-Anreicherungen bestätigt werden (Bild 21, vgl. Bild 17b).

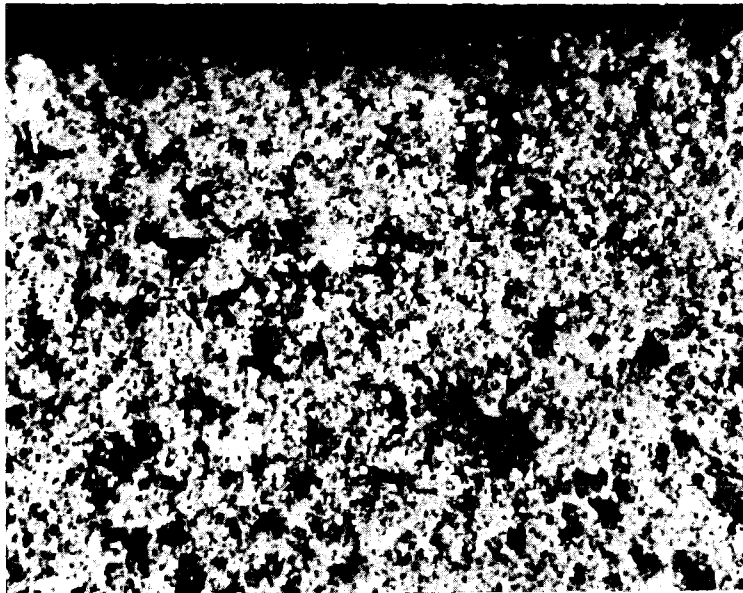


Bild 21: Gefüge einer Probe nach Kriechversuch im Vakuum ( $1400^{\circ}\text{C}$ ,  $70 \text{ MM/m}^2$ , 6 h;  $\Delta m = -8.6\%$ ). Lichtmikroskopische Aufnahme eines Anschliffs. 500:1

Da Silizium bei den Versuchstemperaturen einen erheblichen Dampfdruck aufweist, wird der gravimetrisch bestimmte Massenverlust gegenüber (65) aufgrund der Abdampfung von Silizium geringfügig erhöht sein. Gleichzeitig kann die aktive Oxidation von Si und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mit dem Restsauerstoff (s. 3.3) zu einer Beschleunigung der Verlustrate beitragen.

Versuche, die Zersetzung des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  während des Kriechens zu verhindern, brachten keinen vollen Erfolg. Die Verwendung einer  $\text{N}_2$ -Schutzgasatmosphäre (z.B.  $10^4 \text{ Pa}$ ) ergab keine wesentliche Verringerung der Verlustrate, obwohl der von außen aufgebraachte  $\text{N}_2$ -Druck den aus der Literatur bekannten Wert für den Gleichgewichtsdruck um etwa 2 Größenordnungen überstieg. Neben der Zersetzung leicht flüchtiger Phasen und der aktiven Oxidation des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  entsprechend (43) kann auch das Abdampfen von Silizium zum Massenverlust beitragen. Durch die Wiederkondensation an kälteren Stellen der Apparatur wird die Einstellung des Gleichgewichtspartialdrucks des Siliziums verhindert. In weiteren Versuchen wurden einige Proben vor dem Kriechen mit einer dichten Oberflächenschicht überzogen, um die Proben als abgeschlossenes, quasi-stabiles System betrachten zu können.

Die Gasphasenabscheidung von TiN, das eine wesentlich höhere Stabilität als  $\text{Si}_3\text{N}_4$  aufweist, erwies sich als geeignet für die Beschichtung; die Verbundproben versagten jedoch im Kriechversuch durch Abblättern der Deckschichten, was durch den Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und TiN und durch eine ungenügende Haftfestigkeit gegenüber einem Innendruck der Proben erklärt werden muß. Schließlich wurden auch Proben getestet, die zuvor mit SiC (aus der Gasphase abgeschieden) oder mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (durch Bestäubung) beschichtet worden waren. In allen Fällen wurde jedoch ein ähnliches Versagen wie bei den TiN- $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Proben beobachtet.

Der instabile Probenzustand führte zu einer Unsicherheit bei der kontinuierlichen Durchbiegungsmessung. Während des Versuchs treten zwei Prozesse auf, die zur Form- und Dimensionsänderung der Kriechprobe führen. Beide Effekte werden (als  $f_m(t)$  = Durchbiegung aufgrund des Kriechens und  $f_q(t)$  = Änderung der Probenhöhe aufgrund der Zersetzung) von dem Durchbiegungsmesssystem erfaßt, können jedoch mit der verwendeten Versuchsanordnung meßtechnisch nicht getrennt werden. Das gemessene Wegsignal  $f_v(t) = f_m(t) - f_q(t)$  erreicht bei den extrem kleinen Kriechgeschwindigkeiten des RBSN im Vakuum aufgrund der unbekanntem Zeitabhängigkeiten von  $f_m$  und  $f_q$  und wegen  $f_m \approx f_q$  keine Werte, die die Ermittlung von  $f_m(t)$  erlauben. Infolgedessen wird die Auswertung der Vakuum-Kriechversuche auf die Ermittlung der tatsächlichen Durchbiegung, die nach Ende des Versuchs gemessen wird, beschränkt.

In Tabelle 4 sind die Kriechergebnisse einiger Proben der Serien 3 und 5 in Luft und Vakuum miteinander verglichen.

Tabelle 4: Vergleich von Kriechdehnungen in Luft und Vakuum

Material	Atmosphäre	Temperatur T [°C]	Spannung $\sigma$ [MN/m <sup>2</sup> ]	Anfangsdehnung $\epsilon_0$ [°/∞]	Kriechdehnung $\epsilon$ nach Versuchsdauer t	
					t [h]	$\epsilon$ [°/∞]
3	Vakuum	1300	70	0.84	3	0.24
3	Vakuum	1375	70	0.72	5	0.30
3	Vakuum	1375	100	1.05	4	0.56
3	Vakuum	1400	70	0.78	5	0.56
3	Luft	1300	40	0.52	5	0.68
3	Luft	1300	50	0.52	5	0.72
3	Luft	1300	70	0.65	5	0.85
3	Luft	1300	100	0.98	5	1.07
3	Luft	1400	70	0.69	5	1.67
5	Vakuum	1375	100	0.80	5	0.30
5	Luft	1300	70	0.47	5	0.15
5	Luft	1350	70	0.52	5	0.17
5	Luft	1400	70	0.25	5	0.17

Entsprechend der geringeren Dichte (s.Tabelle 3) wird für die Probenserie 3 eine geringere Kriechfestigkeit als für die Serie 5 gemessen. Auffallend ist, daß bei dem weniger kriechfesten Material in Luft eine Kriechdehnung gemessen wird, die um den Faktor 3 bis 4 größer ist als im Vakuum. Neben der geringen Dichte weist dieses Material eine breite Porengrößenverteilung bei vergleichsweise großen Poren auf (s.Bild 14). Bei RBSN-Proben, deren Gefüge noch größere Poren, bzw. eine noch ungleichmäßigere Verteilung der Porosität aufweisen, kann ein wesentlich stärkerer Atmosphäreinfluß als in Tabelle 4 gezeigt auftreten /204/. Dagegen ist das Material 5, das durch hohe Dichte, enge Porengrößenverteilung bei kleinen Poren und durch ein gleichmäßiges Gefüge ausgezeichnet ist, diesem Einfluß nicht unterworfen. Unterschiedliches Kriechverhalten in Luft und Vakuum tritt offensichtlich nur bei Proben auf, die aufgrund großer Poren die oxidationsbedingte Deckschichtbildung nicht abschließen können, bevor eine erhebliche innere Oxidation stattgefunden hat. Der gezeigte Abfall der Kriechfestigkeit an Luft ist mit dieser inneren Oxidation zu erklären. Die weiteren Untersuchungen stützen sich überwiegend auf Versuche an Luft, da im Vakuum-Versuch die Ermittlung der Kriechkinetik nicht möglich ist.

### 5.2. Vergleich des Kriechverhaltens verschiedener Probenserien

Bei der ersten Belastung in einem Kriechversuch an Luft zeigen die verschiedenen Probenserien stark unterschiedliches Kriechverhalten, wie aus Bild 22 hervorgeht. Bei beiden in den Vergleich einbezogenen Temperaturen kommt zunächst der

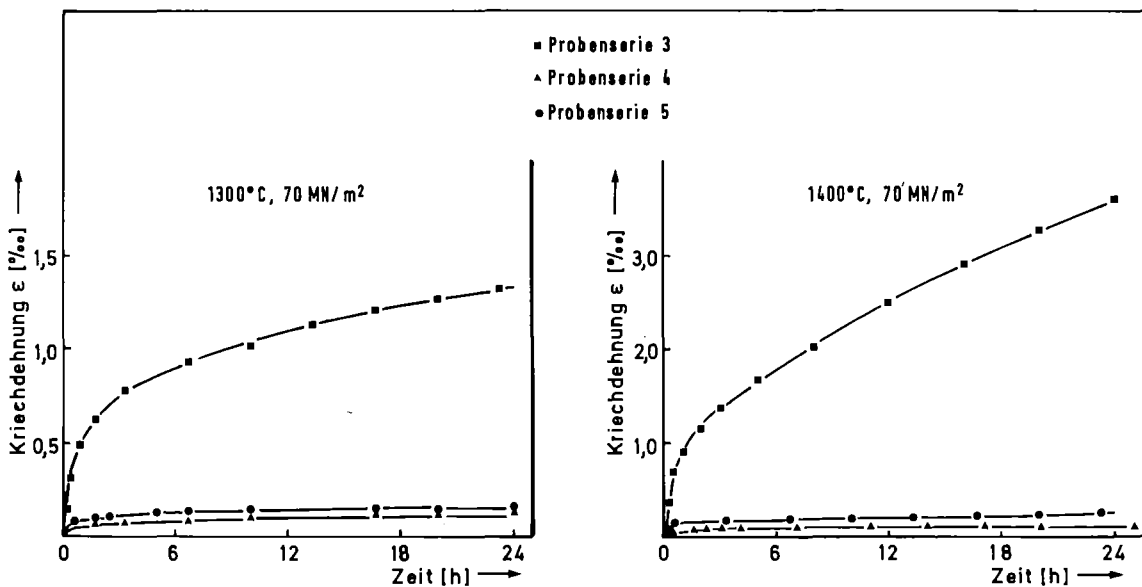


Bild 22: Kriechkurven verschiedener Probenserien an Luft

Einfluß der Porosität zum Ausdruck, der bei dem weniger dichten Material zu einer erheblichen Steigerung der Kriechgeschwindigkeit im Vergleich zu den dichteren Sorten führt. Während die relativ geringen Unterschiede zwischen den Kriechgeschwindigkeiten der Serien 4 und 5 noch mit der auch bei anderen Keramiken gefundenen Porositätsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit nach (66) /149/

$$\dot{\epsilon}_p / \dot{\epsilon}_d = 1 + 0.125 p^2 \quad (66)$$

( $\dot{\epsilon}_p, \dot{\epsilon}_d$  = Kriechgeschwindigkeit des porösen bzw. dichten Materials;  $p$  = Porosität in %) interpretiert werden können, legt die um etwa 2 Zehnerpotenzen größere Kriechgeschwindigkeit der Probenreihe 3 den Schluß nahe, daß für diesen erheblichen Anstieg der Kriechgeschwindigkeit zusätzlich der Einfluß eines weiteren, wichtigen Materialparameters verantwortlich ist. Die Werte der in Tabelle 2 aufgeführten Verunreinigungsgehalte und des Phasenverhältnisses  $\alpha/\beta$  korrelieren nicht eindeutig mit dem in Bild 22 dargestellten Kriechverhalten. Eine Entsprechung ist dagegen in den in Kapitel 4.1 dargelegten Unterschieden in der Porengröße und Porengrößenverteilung zu finden, deren Einfluß auf die Kriechgeschwindigkeit weniger physikalisch begründet als vielmehr aufgrund der Besonderheiten der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Oxidation chemisch bedingt ist. Die unterschiedliche Porositätsstruktur ist geeignet, die während des Kriechens stattfindende Oxidation (Deckschichtbildung und innere Oxidation) entscheidend zu beeinflussen und so auf das Kriechen Einfluß zu nehmen.

Um das von der Oxidation unbeeinflusste Kriechverhalten der verschiedenen Probenreihen zu vergleichen, sind Vakuum-Kriechergebnisse ausgewählter Chargen in Tabelle 5 zusammengestellt. Die Probenreihen zeigten sowohl untereinander als auch innerhalb einer Charge stark streuende Eigenschaftswerte. Bei zahlreichen Proben wurde festgestellt, daß die Biegefestigkeit kleiner war als die Biegespannung, unter der die Kriechproben getestet werden sollten. Auch der Eintritt des Probenbruches während des Kriechversuchs ist weniger auf einen Kriechbruch als auf das Phänomen einer zeitabhängigen Festigkeit zurückzuführen. Insgesamt konnten aus diesen Gründen und aufgrund der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Zersetzungserscheinungen nur kleine Kriechdehnungen erreicht werden. Obwohl für diesen Vergleich der Vakuum-Kriechergebnisse keine Kriechgeschwindigkeiten angegeben werden können, ist doch festzuhalten, daß zwischen den einzelnen Probenreihen keine ähnlich gravierenden Unterschiede in der Kriechfestigkeit vorliegen, wie sie entsprechend Bild 22 in den Versuchen an Luft festgestellt wurden. Die Unterschiede sind mit den verschiedenen Porositäten der Proben erklärbar, wobei sich vor allem

Tabelle 5: Kriechverhalten verschiedener Probenchargen im Vakuum

Material	Temperatur	Spannung	Anfangsdehnung	Kriechdehnung $\epsilon$ nach	
	T [°C]			$\sigma$ [MN/m <sup>2</sup> ]	$\epsilon_0$ [°/∞]
1	1200	50	0.35	3	≈ 0
1	1300	50	0.26	5,5	0.10
1	1300	62	Bruch beim Belasten		
1	1400	48	Bruch beim Belasten		
2	1300	35	0.26	4	0
2	1400	50	0.29	4	0.25
2	1400	67	0.46	4	0.35
2	1400	93	0.65	0,25	0.15
2	1400	93	0.64	4	0.54
2	1400	100	0.82	13	1.42
2	1400	133	0.84	Bruch nach 3.8 h	
2	1450	100	0.73	Bruch nach 2.5 h	
3	1375	70	0.72	5	0.30
3	1375	100	1.05	4	0.56
3	1400	70	0.78	5	0.56
3	1400	90	0.76	4	0.96
5	1375	100	0.80	5	0.30

bei der Probenserie 1 auch die Ungleichmäßigkeit des Gefüges mit einem Anteil großer Poren (> 1 µm) hinsichtlich eines geringen Festigkeitsniveaus auswirkt.

### 5.3. Kriechen nach thermisch-oxidativen Vorbehandlungen

Der beobachtete starke Einfluß der oxidierenden Atmosphäre auf das Kriechen ist durch gezielte Voroxidationsglühungen genauer untersucht worden. Die Glühzeiten und -temperaturen sind in Bild 23 zusammengestellt. Im Vergleich

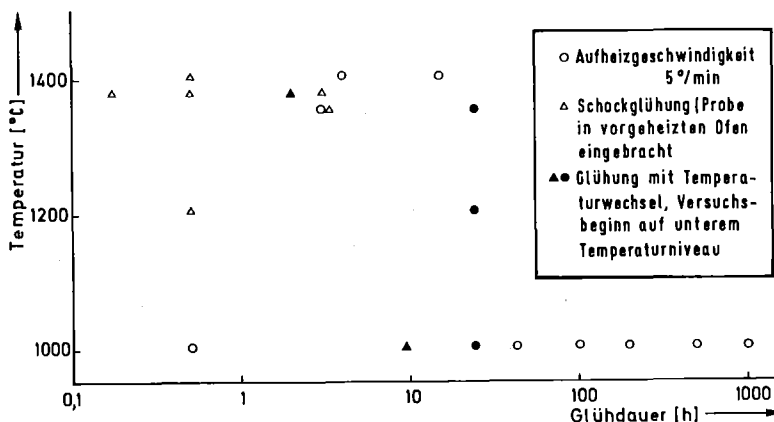


Bild 23: Parameterfeld der Voroxidationsglühungen

zu den unbehandelten Proben zeigten diese voroxidierten Proben im Vakuum-Kriechversuch kaum größere Stabilität gegen Zersetzung. Zusätzlich ist die Reaktion (46) des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mit  $\text{SiO}_2$  zu berücksichtigen, die zu einem gesteigerten

Massenverlust der Probe führt. Die bei Versuchsbeginn vorhandene  $\text{SiO}_2$ -Deckschicht stellt keine wirksame Barriere dar, die die Einstellung der Gleichgewichtspartialdrucke nach (46) und (63) ermöglichen würde. Vielmehr zeigt die Deckschicht nach dem Abkühlen von der Oxidationstemperatur Risse und Poren. Während des Kriechversuchs wird die Deckschicht aufgrund der geschilderten Reaktionen zerstört (s. Bild 24), was sich vor allem bei Temperaturen oberhalb  $1350^\circ\text{C}$  und nach längeren Zeiten ( $> 1 \text{ h}$ ) durch erhebliche Massenverluste bemerkbar macht. Die in Kapitel 5.1 erläuterten Meßschwierigkeiten treten auch hier auf, so daß sich die Auswertung der Kriechversuche wieder auf die Bestimmung der Anfangs- und Enddehnung beschränkt. Die Ergebnisse einiger wichtiger Vakuum-

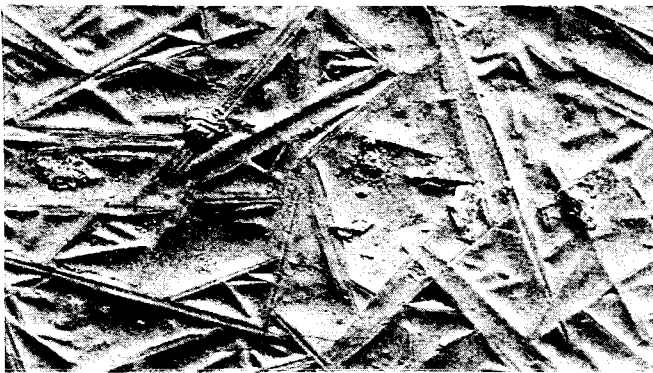


Bild 24: a) Oberfläche nach Voroxidation ( $1350^\circ\text{C}$ , 3 h), REM-Aufnahme, 205:1

a)



b) Voroxidierte Probe nach Vakuumkriechversuch, Makroaufnahme 3:1

b)

Kriechversuche voroxidierten Proben sind in Tabelle 6 aufgelistet und können in folgenden Punkten zusammengefaßt werden. Der Vergleich mit einigen, ebenfalls in Tabelle 6 aufgeführten Kriechergebnissen nicht vorbehandelter Proben zeigt, daß die Kriechfestigkeit durch eine Voroxidationsbehandlung deutlich verringert werden kann. Eine Zunahme der Kriechverformung unter vergleichbaren Bedingungen wird jedoch nur erreicht, wenn bestimmte Oxidationsbedingungen eingehalten werden. Durch lange Glühzeiten bei mittleren Temperaturen (z.B.  $1000^\circ\text{C}$ ) und durch langsames Aufheizen werden die größten Dehnungszunahmen erreicht. Vor allem die Probenserien, die große Poren aufweisen (1,3) zeigen nach Glühungen bei  $1000^\circ\text{C}$  eine starke Zunahme der Kriechdehnung. Die maximalen Unterschiede wurden an Proben gemessen, die mindestens eine um den Faktor 6 größere Dehnung als nicht voroxidierte Proben zeigten. Andererseits werden nach Schockglühungen, bei denen die Proben zur Oxidation in den auf Temperatur befindlichen Ofen eingebracht werden, keine eindeutigen Unterschiede im Kriechverhalten zwischen voroxidierten und nicht oxidierten Proben festgestellt.

Tabelle 6: Kriechverhalten voroxidiertes Proben im Vakuum

Material	Vorglühung		Kriechversuch				
	Temperatur [°C]	Dauer [h]	Temperatur [°C]	Spannung [MN/m <sup>2</sup> ]	Anfangs- dehnung $\epsilon_0$ [‰]	Kriechdehnung $\epsilon$ nach Versuchsdauer t t [h]   $\epsilon$ [‰]	
1	-	-	1300	50	0,26	5.5	0.10
1	1000	42	1300	30	0.21	5	0.58
2	-	-	1400	93	0.64	4	0.54
2	1000	42	1300	80	0.73	5	0.25
2	1000	42	1400	80	0.64	5	0.90
3	-	-	1375	70	0.72	5	0.30
3	1000	100	1400	70	0.90	5	1.40
3	1000	200	1400	70	0.95	4	0.81
3	1000,1200 1350	je 24	1300	70	0.66	5	0.86
3	1000,1200 1350	je 24	1375	70	0.77	5	0.88
3	1000,1200 1350	je 24	1375	81	0.79	9.75	1.52
3	1350 <sup>x</sup>	3	1300	70	0.70	5	0.38
3	1350 <sup>x</sup>	3	1375	70	0.80	5	0.25
3	1375 <sup>x</sup>	0.5	1375	70	0.68	5	0.59
3	1400	4	1300	70	0.61	5	0.66
3	1400	4	1375	70	0.72	5	1.22
3	1400	4	1400	70	0.79	5	1.38
3	1400	4	1450	70	0.95	Bruch nach 0.7 h	
3	1400	4	1450	40	0.54	5	2.52
5	-	-	1375	70	0.80	5	0.30
5	1375 <sup>x</sup>	3	1450	70	0.60	5	0.34

<sup>x</sup> Schockglüfung; Probe in vorgeheizten Ofen eingebracht

Die Untersuchung ähnlicher Abhängigkeiten in Kriechversuchen an Luft führte zu folgenden Ergebnissen. In den Bildern 25 und 26 sind die Kriechkurven der Probenreihe 3 nach verschiedenen Vorbehandlungen dargestellt. Da die Kriechkurven während der angegebenen Versuchsdauer keinen stationären Bereich erreichen, werden Kriechgeschwindigkeiten nach gleichen Kriechdehnungen miteinander verglichen. Aus Bild 25 und 26 wird deutlich, daß abhängig von den gewählten Glühbedingungen ein Unterschied von nahezu 2 Größenordnungen in den Kriechgeschwindigkeiten erreicht werden kann. Eine vergleichsweise große Kriechgeschwindigkeit ergibt sich nicht nur nach einer Langzeitglüfung bei 1000°C<sup>x</sup>, sondern auch bei einer relativ langsamen Aufheizgeschwindigkeit (2°/min) auf die Kriechtemperatur. Dagegen ist eine wesentlich höhere Kriechfestigkeit nach einer vorausgehenden Schockglüfung der Proben zu erreichen. Es bleibt allerdings anzumerken, daß auch die Kriechproben, die zunächst eine große Kriechgeschwindigkeit aufweisen, mit

<sup>x</sup>Proben, die noch längere Zeit voroxidiert wurden (1000°C, 1000 h), konnten im Kriechversuch nicht mehr getestet werden, da sie während des Belastens bei relativ kleinen Spannungen brachen.

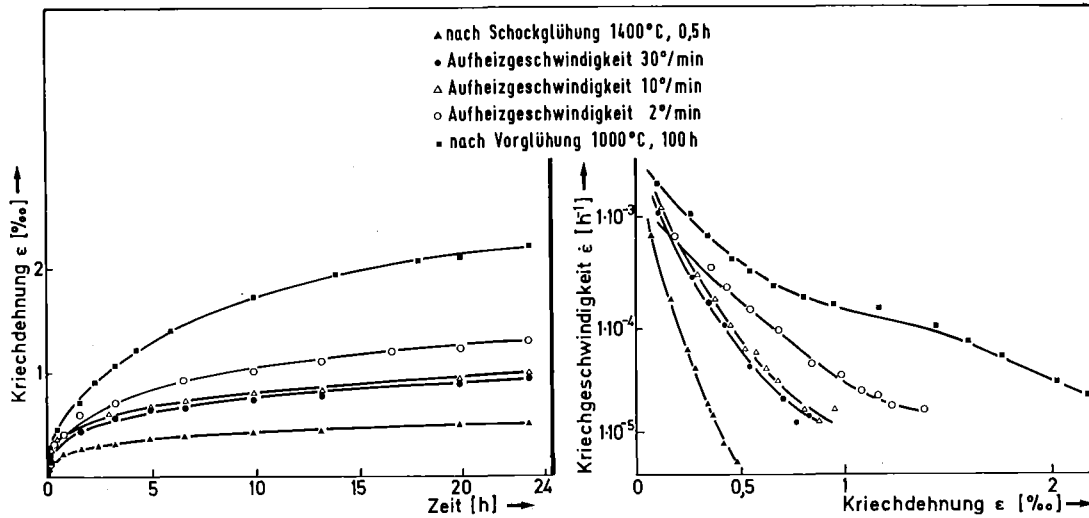


Bild 25: Kriechkurven der Probenreihe 3 bei 1300°C, 70 MN/m<sup>2</sup> nach verschiedenen Vorbehandlungen

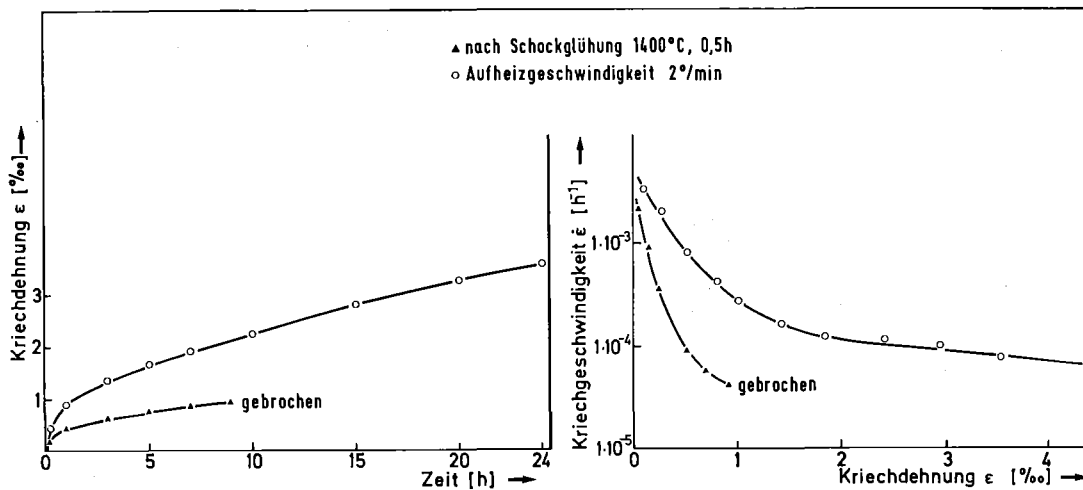


Bild 26: Kriechkurven der Probenreihe 3 bei 1400°C, 70 MN/m<sup>2</sup> nach verschiedenen Vorbehandlungen

fortschreitender Dehnung eine kontinuierliche Abnahme der Kriechgeschwindigkeit zeigen, so daß nur relativ geringe Unterschiede in den gemessenen minimalen Kriechgeschwindigkeiten auftreten.

Die Proben aus der Serie 4 zeigen nach den verschiedenen Vorbehandlungen weniger deutliche und uneinheitliche Unterschiede im Kriechverhalten (Bild 27). Bei allen Proben dieser Serie wurde eine Aufheizgeschwindigkeit von 2°/min eingehalten. Um den potentiellen Einfluß der inneren Oxidation auf das Kriechen deutlicher werden zu lassen, wurden bevorzugt sehr dünne Proben (Probenhöhe 1 mm) verwendet, die der inneren Oxidation stärker unterliegen dürften als die Proben mit größeren Probenquerschnitten. Eine Zunahme der Kriechgeschwindigkeit in



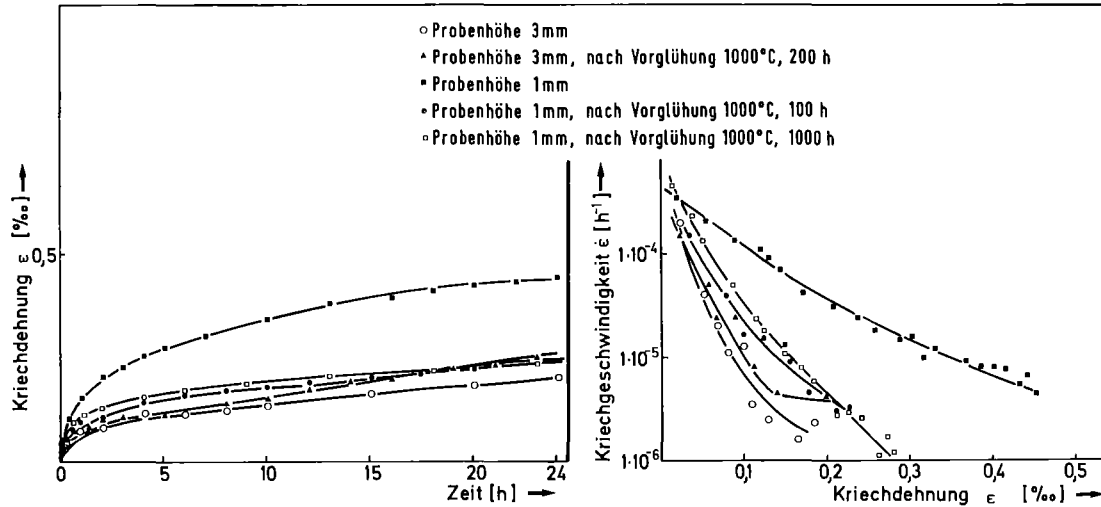


Bild 27: Kriechkurven der Probenserie 4 bei  $1400^{\circ}\text{C}$ ,  $100 \text{ MN/m}^2$  nach verschiedenen Vorbehandlungen

Abhängigkeit von sehr lang ausgedehnten Vorglühungen (1000 h) wurde nicht festgestellt. Die relativ geringe Kriechfestigkeit der nicht voroxidierten Probe (Probenhöhe 1mm) dürfte mit einer Vorschädigung der Probe zu erklären sein, die in einem späteren Versuchsstadium durch den Bruch dieser Probe zum Ausdruck kam.

#### 5.4. Untersuchungen zum Verlauf der Kriechkurve

Um feststellen zu können, ob die Abnahme der Kriechgeschwindigkeit mit fortschreitender Dehnung anhält, oder ob sich den in Bild 25-27 gezeigten Kurven ein stationärer Kriechbereich anschließt, wurden Kriechversuche bei konstanten Bedingungen bis 170 h und bei wechselnden Bedingungen bis zu 460 h ausgedehnt. Da vermutet werden kann, daß zumindest bei einem Teil der Proben kein primärer Kriechbereich mit anschließendem sekundären Kriechen, sondern ein "Erschöpfungskriechen" auftritt, sind einige Kriechkurven in den Bildern 28-31 in einer einfach-logarithmischen Darstellung  $\epsilon$  vs  $\log t$  aufgetragen. Die Abhängigkeit der Kriechdehnung vom Logarithmus der Zeit

$$\epsilon \sim \log t \quad (67)$$

wird als logarithmisches Kriechen bezeichnet und entspricht dem experimentellen Befund der fortschreitenden Abnahme der Kriechgeschwindigkeit mit der Versuchsdauer. Das Fehlen einer sekundären Kriechkomponente in jedem Stadium des Versuchs kommt in dem Ausdruck "Erschöpfungskriechen" zum Ausdruck, das gewöhnlich bei wesentlich kleineren Kriechdehnungen als im primären Kriechbereich erreichbar zur Kriechgeschwindigkeit Null führt. Der auf dieser Basis erwartete gerade Verlauf der

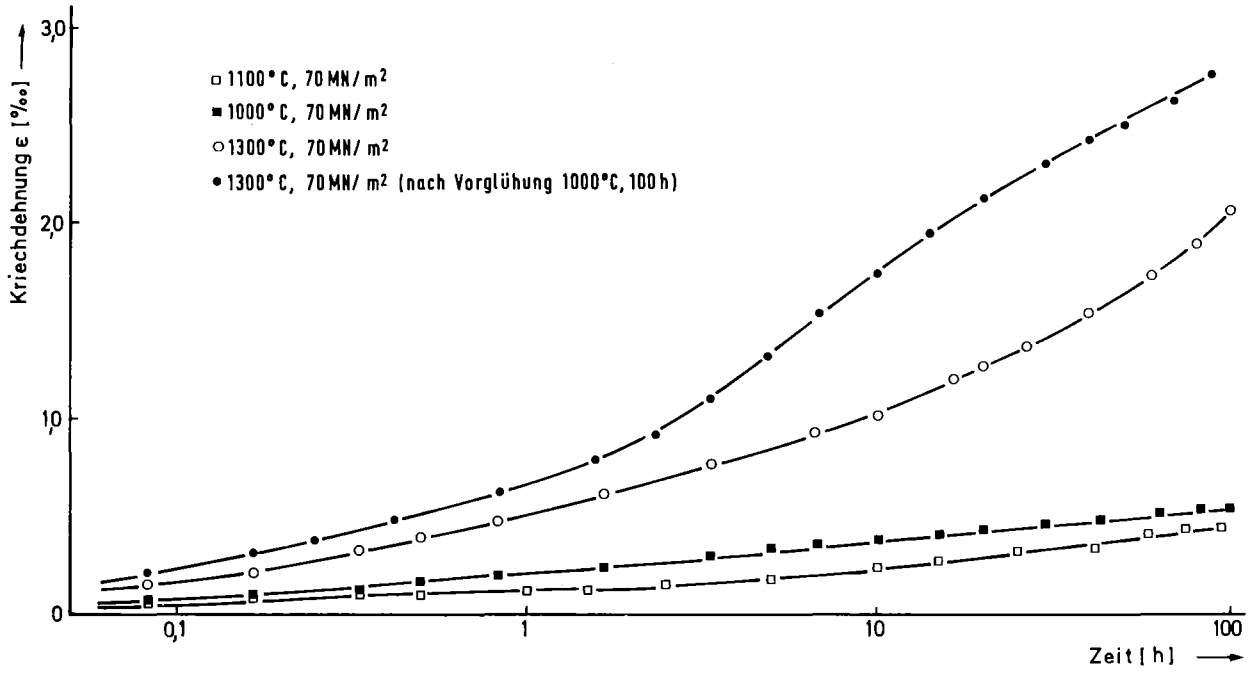


Bild 28: Kriechkurven in der  $\epsilon$  vs  $\log t$  - Auftragung (Probenserie 3)

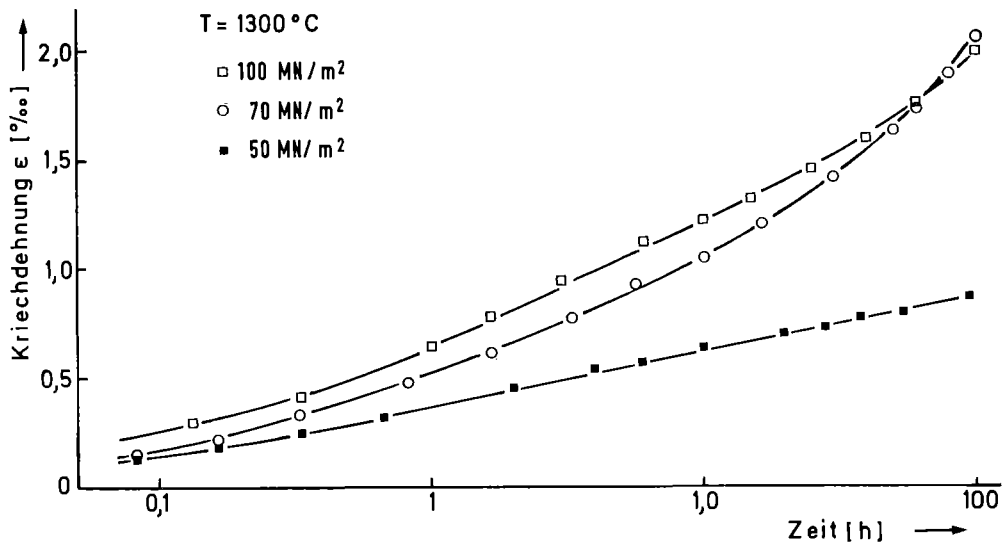


Bild 29: Kriechkurven in der  $\epsilon$  vs  $\log t$  - Auftragung (Probenserie 3)

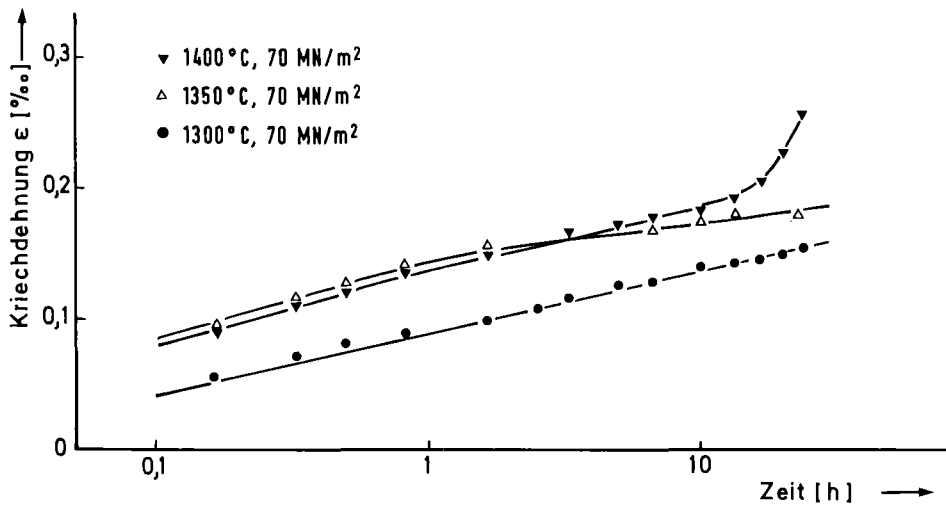


Bild 30: Kriechkurven in der  $\epsilon$  vs  $\log t$  - Auftragung (Probenserie 5)

Kriechkurven in den Bildern 28-31 ist zumindest andeutungsweise bei tiefen Temperaturen (Bild 28), bei geringen Spannungen (Bild 29), bei der Probenreihe 5 (Bild 30), nicht jedoch bei der Probenreihe 4 (Bild 31) zu erkennen.

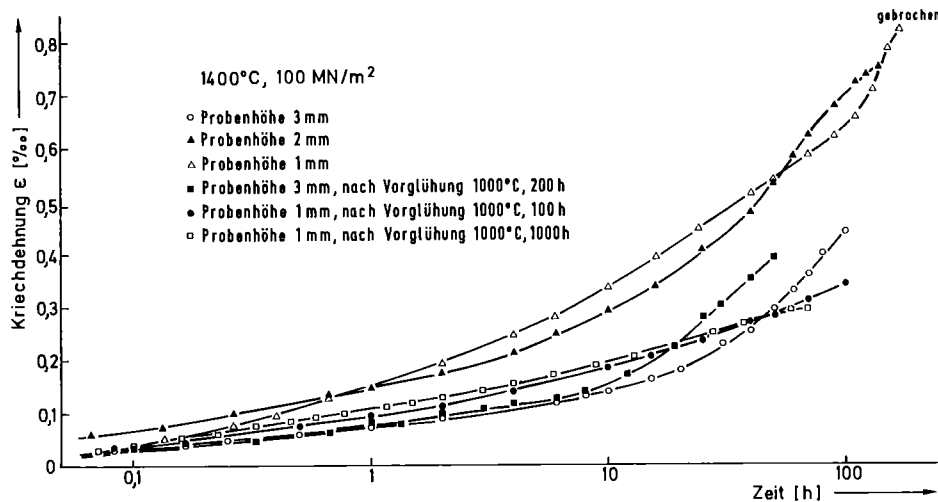


Bild 31: Kriechkurven in der  $\epsilon$  vs  $\log t$  - Auftragung (Probenreihe 4)

Die ermittelten Abweichungen der Kriechkurven von der Geraden sind gleichbedeutend mit einem langsameren Absinken der Kriechgeschwindigkeit, als es dem logarithmischen Kriechen entspricht. In den folgenden Bildern 32-35 sind die Kriechkurven des ersten Belastungsstadiums der Proben entsprechend der allgemeinen Zeitabhängigkeit des Übergangskriechens

$$\dot{\epsilon} = a \cdot t^{-c} \quad (50)$$

in einer doppeltlogarithmischen Darstellung aufgetragen. Als charakteristische Größen für den Verlauf des Übergangskriechbereichs werden dabei der Exponent  $c$  (Steigung der Geraden) und der Faktor  $a$  (Achsenabschnitt z.B. bei  $t = 1$  min) ermittelt. Beide Größen werden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt und sind zusammen mit den Versuchsparametern in den Tabellen 7-10 aufgelistet. Ein Exponent  $c = 1$  ist dabei gleichbedeutend mit einem Kurvenverlauf nach (67) und bezeichnet den Grenzfall des logarithmischen Kriechens.

Trotz der relativ großen Streuung der Meßwerte ist aus den Bildern 32-35 zu erkennen, daß die dargestellten Kriechkurven über die betrachtete Versuchsdauer keinen sekundären Kriechbereich zeigen und daß das gemessene Übergangskriechen einen Verlauf nach (50) aufweist. Während der ersten Belastungsphase nimmt die Kriechgeschwindigkeit über sehr lange Zeiten (z.B. 100 h)

ab und erreicht schließlich bei allen Versuchstemperaturen unter 1400°C Kriechgeschwindigkeiten im Bereich von  $10^{-6} \text{ h}^{-1}$ . Die Kriechgeschwindigkeiten nehmen

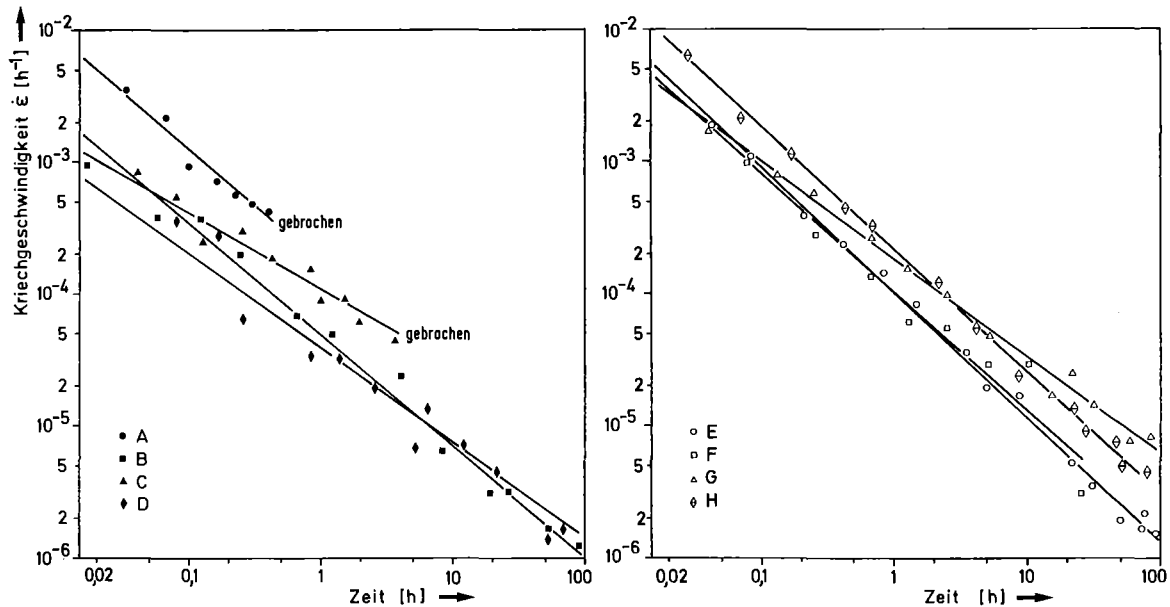


Bild 32: Kriechgeschwindigkeit im Übergangskriechbereich (s. Tabelle 7)

Tabelle 7: Versuchsangaben und Ergebnisse zum Übergangskriechen aus Bild 32

Probe	Mat.	Proben- höhe [mm]	Aufheizen [°/min]	Temp. [°C]	Spannung [MN/m <sup>2</sup> ]	a [10 <sup>-4</sup> h <sup>-1</sup> ]	c
A	3	4	1	1000	70	58.2	0.86
B	3	4	2	1000	70	16.8	0.85
C	3	4	10	1000	70	11.7	0.58
D	3	4	10	1100	70	7.0	0.72
E	3	4	2	1300	50	48.8	0.95
F	3	4	2	1300	70	40.6	0.90
G	3	4	2	1300	70	37.0	0.74
H	3	4	2	1300	100	92.8	0.92

während dieser Versuchsphase um etwa 3 Größenordnungen ab und lassen bei noch längeren Versuchszeiten aufgrund der ungenügenden Meßgenauigkeit keinen eindeutigen Schluß über ein weiteres Andauern des Übergangskriechbereichs zu. Die Abnahme der Kriechgeschwindigkeit erfolgt bei tiefen Versuchstemperaturen besonders schnell (große Werte für c), während der Verlauf in Abhängigkeit von der Spannung weniger eindeutig anzugeben ist. Vor allem bei hohen Temperaturen ist jedoch ein schnelleres Absinken der Kriechgeschwindigkeit bei kleineren Spannungen festzustellen. Eine hervorragende Stellung nimmt die Probenreihe 5 ein, die unabhängig von den Versuchsbedingungen immer eine in etwa dem logarithmischen Kriechen entsprechende Abnahme der Kriechgeschwindigkeit zeigt. Die Kriechgeschwindigkeiten der anderen Probenreihen nehmen demgegenüber mit kleineren Zeitexponenten c ab. Da jedoch die Anfangskriechgeschwindigkeiten

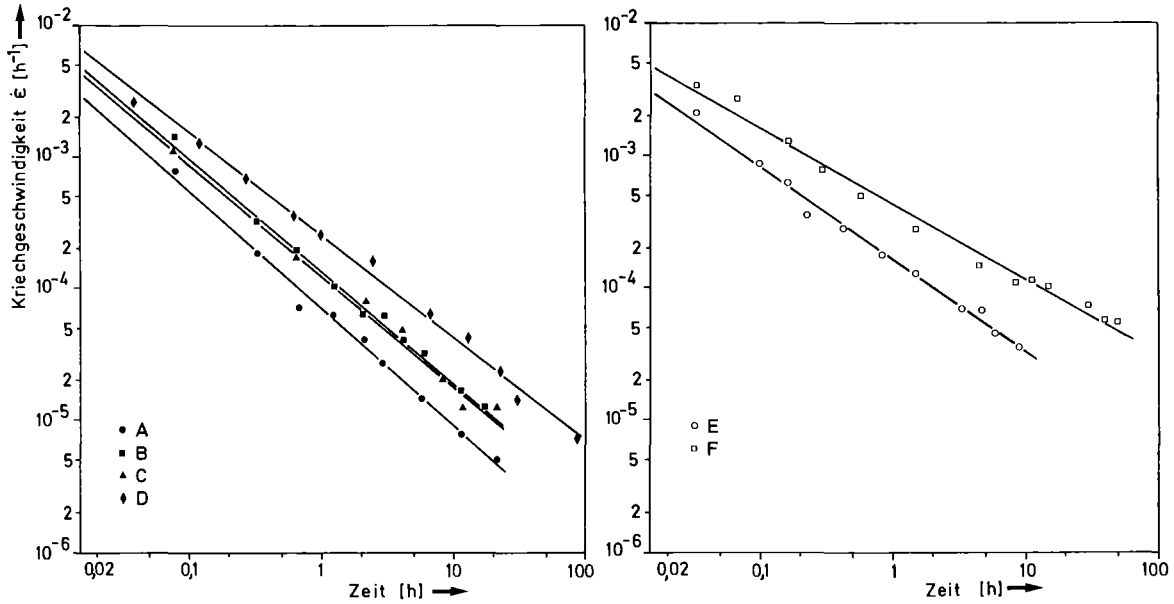


Bild 33: Kriechgeschwindigkeit im Übergangskriechbereich (s. Tabelle 8)

Tabelle 8: Versuchsangaben und Ergebnisse zum Übergangskriechen aus Bild 33

Probe	Mat.	Proben- höhe [mm]	Vorglühung		Kriechversuch				
			Temp. [°C]	Dauer [h]	Aufheizen [°/min]	Temp. [°C]	Spannung [MN/m <sup>2</sup> ]	<sup>a</sup> [10 <sup>-4</sup> h <sup>-1</sup> ]	<sup>c</sup>
A	3	4	1400*	0.5	20	1300	70	26.8	0.89
B	3	4	-	-	10	1300	70	47.4	0.86
C	3	4	-	-	30	1300	70	41.3	0.85
D	3	4	1000	100	1	1300	70	63.6	0.78
E	3	4	1400*	0.5	2	1400	70	27.6	0.69
F	3	4	-	-	2	1400	70	43.3	0.57

\*Schockglüfung, Proben in vorgeheizten Ofen eingebracht

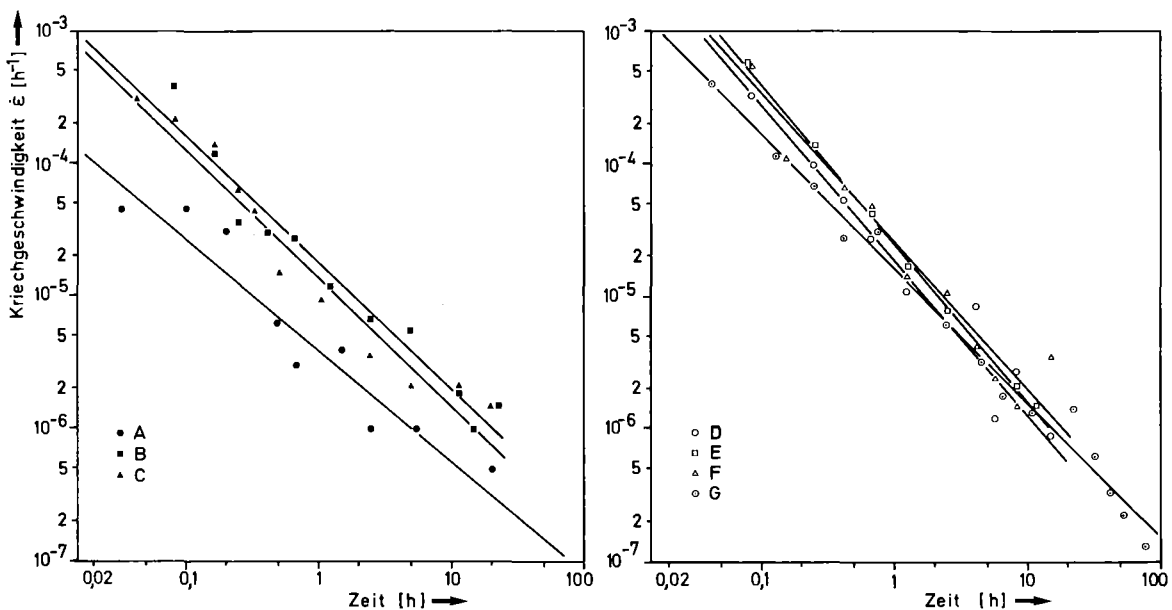


Bild 34: Kriechgeschwindigkeit im Übergangskriechbereich (s. Tabelle 9)

Tabelle 9: Versuchsangaben und Ergebnisse zum Übergangskriechen aus Bild 34

Probe	Mat.	Probenhöhe [mm]	Aufheizen [°/min]	Temp. [°C]	Kriechversuch		
					Spannung [MN/m <sup>2</sup> ]	<sup>a</sup> [10 <sup>-4</sup> h <sup>-1</sup> ]	c
A	4	1	2	1000	100	1.2	0.84
B	4	2	2	1300	70	9.2	0.95
C	4	4	2	1300	70	7.5	0.97
D	5	4	2	1300	70	17.8	1.16
E	5	4	2	1350	70	33.9	1.19
F	5	4	2	1400	70	24.5	1.10
G	5	1	2	1400	100	10.7	1.02

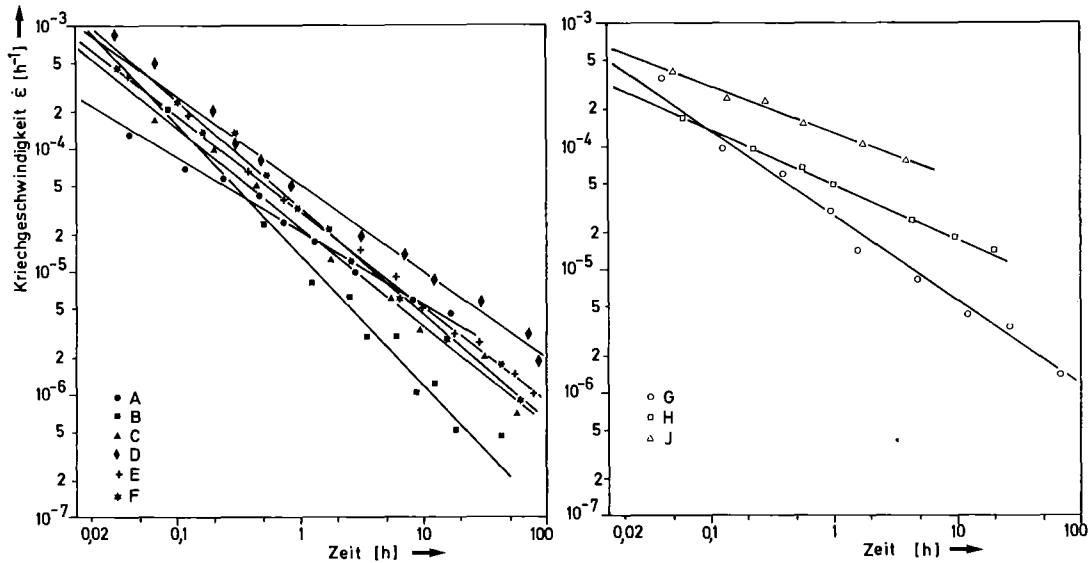


Bild 35: Kriechgeschwindigkeit im Übergangskriechbereich (s. Tabelle 10)

Tabelle 10: Versuchsangaben und Ergebnisse zum Übergangskriechen aus Bild 35

Probe	Mat.	Probenhöhe [mm]	Vorglühung			Kriechversuch			
			Temp. [°C]	Dauer [h]	Aufheizen [°/min]	Temp. [°C]	Spannung [MN/m <sup>2</sup> ]	<sup>a</sup> [10 <sup>-4</sup> h <sup>-1</sup> ]	c
A	4	2	-	-	2	1400	40	2.5	0.60
B	4	2	-	-	2	1400	70	10.0	1.06
C	4	1	1000	1000	2	1400	70	6.0	0.80
D	4	2	-	-	2	1400	100	9.6	0.71
E	4	1	1000	110	2	1400	100	7.2	0.78
F	4	1	1000	1000	2	1400	100	11.3	0.87
G	4	2	-	-	2	1450	40	4.6	0.69
H	4	2	-	-	2	1450	80	2.9	0.44
J	4	2	-	-	2	1500	100	5.8	0.37

(dem Faktor  $a$  entsprechend) der Probenserie 4 allgemein kleiner sind als die der übrigen Serien, können beide Materialien 4 und 5 in ihrer Kriechbeständigkeit miteinander verglichen werden. Die Probenserie 3 zeigt einen deutlich geringeren Kriechwiderstand als diese beiden Materialien.

Gezielte Voroxidationsbehandlungen üben in folgender Weise einen Einfluß auf den Übergangsbereich aus. Langzeitvoroxidierte Proben tendieren zu kleineren Zeitexponenten  $c$  und höheren Anfangskriechgeschwindigkeiten, während schockgeglühte Proben ein schnelleres Absinken der Kriechgeschwindigkeit von kleineren Anfangswerten, jeweils mit Standardversuchen verglichen, zeigen. Diese Abhängigkeiten gelten jedoch nur für die Probenserie 3, während beim Material 4 keine eindeutigen Einflüsse von Voroxidationsbehandlungen festzustellen sind. Einzelne Parallelversuche bei identischen Versuchsbedingungen (z.B.  $1000^{\circ}\text{C}$ ) sollen eine Einschätzung der Reproduzierbarkeit der Kriechversuche ermöglichen. Solche Vergleiche zeigen zum Teil erhebliche Unterschiede in Kriechgeschwindigkeit und Verlauf der Kriechkurve auf, die nur mit dem nicht einheitlichen Probenmaterial innerhalb einer Probenserie zu erklären sind. Ein besonders stark abweichendes Kriechverhalten einer einzelnen Probe kann jedoch meistens aufgrund eines besonders unregelmäßigen Gefügebbaus mit großen Poren oder schon in der Ausgangsprobe vorhandenen Rissen erklärt werden, was nach dem Kriechversuch z.B. durch den vorzeitigen Bruch der Probe (s. 5.7) oder durch einen außergewöhnlichen Grad an innerer Oxidation zu verifizieren ist.

#### 5.5. Das Kriechverhalten nach Spannungswechseln

Um die Spannungs- und Temperaturabhängigkeit des Kriechens entsprechend (51) zu bestimmen, wurden Spannungs- und Temperaturwechselversuche durchgeführt. Diese Wechselversuche wurden nur insoweit ausgewertet, als stationäre Kriechgeschwindigkeiten in den einzelnen Versuchsabschnitten angegeben werden konnten. Anhand des Versuchs, der in den Bildern 36 und 37 dargestellt ist, werden die Phänomene, die bei einem Spannungswechselversuch auftreten, diskutiert. Das erste Versuchsstadium mit einer Spannung von  $100 \text{ MN/m}^2$  besteht aus einem sehr ausgedehnten Primärkriechbereich, (mindestens 50 h, s.a. Bild 32, Probe H), der in einen stationären Kriechbereich mit der sehr kleinen Kriechgeschwindigkeit von  $\dot{\epsilon} = 6.1 \cdot 10^{-6} \text{ h}^{-1}$  übergeht. Nach 4 Temperaturwechseln (für Temperaturabhängigkeit des Kriechens s. 5.6), nach denen sich jeweils eine neue stationäre Kriechgeschwindigkeit einstellte, wurde ein Wert von  $5.0 \cdot 10^{-5} \text{ h}^{-1}$  erreicht (Punkt I in Bild 37). Nach einer Spannungsreduzierung auf  $50 \text{ MN/m}^2$  ergab sich etwa 22 h lang eine "negative" Kriechgeschwindigkeit; danach wurde über einen Zeitraum

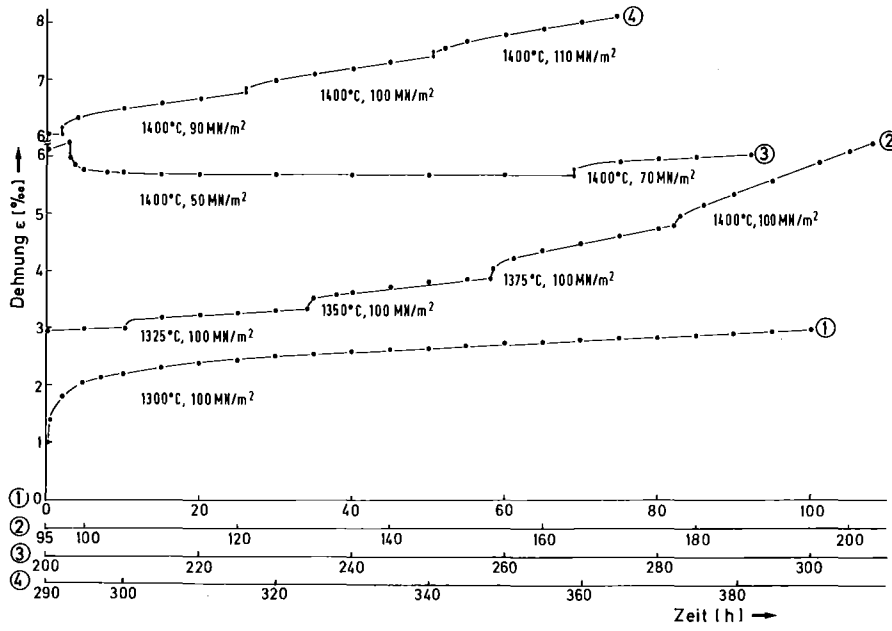


Bild 36: Kriechverhalten einer Probe (Serie 3) bei Temperatur- und Spannungswechseln

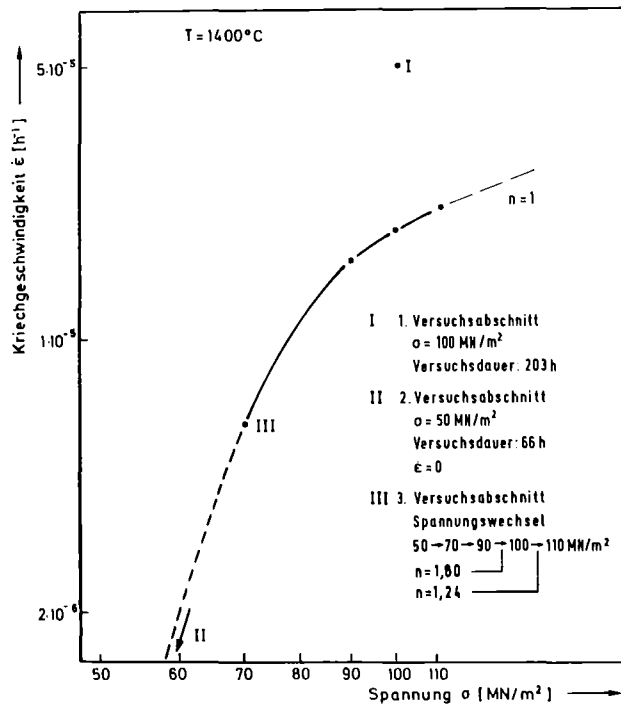


Bild 37: Spannungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit der Probe aus Bild 36



von 44 h eine "Kriechgeschwindigkeit Null" gemessen (2. Versuchsabschnitt in Bild 37). Abhängig von Versuchstemperatur und dem Betrag der Spannungsreduzierung wurden in mehreren Versuchen die Inkubationsperioden für das Einsetzen einer neuen "positiven" Kriechgeschwindigkeit bestimmt. Diese Versuchszeiten, in denen trotz einer aufgebrauchten Spannung keine Kriechgeschwindigkeit auftritt, nehmen mit größer werdenden Spannungsschritten sehr stark zu. In der Mehrzahl der Versuche wurde das Einsetzen einer neuen Kriechgeschwindigkeit erst bei einer erneuten Spannungserhöhung erreicht (s. Bild 36). Bei höheren Temperaturen ergaben sich dagegen kurze Inkubationszeiten. Bei einem Spannungswechsel von 100 auf 80 MN/m<sup>2</sup> wurde bei 1450°C eine Zeit bis zum Beginn der weiteren Kriechverformung von 40 min, bei 1500°C eine Zeit von 30 min gemessen. Dieses erholungstypische Kriechverhalten bestätigt die Vermutung, daß das Kriechen des RBSN nicht durch eine spannungsinduzierte Leerstellendiffusion bestimmt wird, da sich in diesem Fall nach dem Spannungswechsel spontan eine dem neuen Spannungsniveau entsprechende Kriechgeschwindigkeit einstellen sollte. Inwieweit jedoch die aus der Spannungsreduzierung folgende Umverteilung der Spannung über den Querschnitt der Biegeprobe zusätzlich zu Erholungsvorgängen dieses Verhalten mitverursacht (s. 6.1), ist aus den zur Verfügung stehenden Experimenten nicht zu ermitteln. Auf die Bestimmung von Erholungskenngrößen wurde deswegen verzichtet.

Die nachfolgenden Spannungswechsel (3. Versuchsabschnitt Bild 36,37) führen erst etwa ab Erreichen des früheren Spannungsniveaus zu Kriechgeschwindigkeiten, die die Ermittlung der eigentlichen Spannungsabhängigkeit des Kriechens gestatten. Bei kleineren Spannungen wird deutlich, daß nach der verfestigenden "Vorprägung" (100 MN/m<sup>2</sup>) keine vollständige "Erholung" eingetreten ist. Eine Bestimmung der Spannungsabhängigkeit des Kriechens ist nach einer Spannungsreduzierung nur im Bereich des vorherigen oberen Spannungsniveaus sinnvoll. Dabei werden im vorliegenden Fall Spannungsexponenten von 1,80 und 1,24 gemessen. Es ist jedoch daraufhinzuweisen, daß im 3. Versuchsabschnitt das vorherige Niveau der Kriechgeschwindigkeit auch bei der hohen Spannung (100 MN/m<sup>2</sup>) nicht mehr erreicht wird. Es wird vermutet, daß trotz der langen Ausdehnung des Versuchs und trotz des scheinbar stationären Verlaufs der Kriechkurve die Kriechprozesse weiter durch ein Übergangskriechen zu charakterisieren sind. Ähnliche Schlüsse sind auch aus dem Kriechversuch bei 1400°C in Bild 38 zu ziehen, bei dem die Kriechgeschwindigkeit nach dem 1. Versuchsabschnitt (40,80 MN/m<sup>2</sup>) und nach mehrfachen Spannungswechseln das vorherige Niveau im 2. Versuchsabschnitt (60,100 MN/m<sup>2</sup>) nicht mehr erreicht. In beiden Versuchsstadien werden jedoch Spannungsexponenten im Bereich 1.7 bis 1.8 bestimmt, die für beide Material-

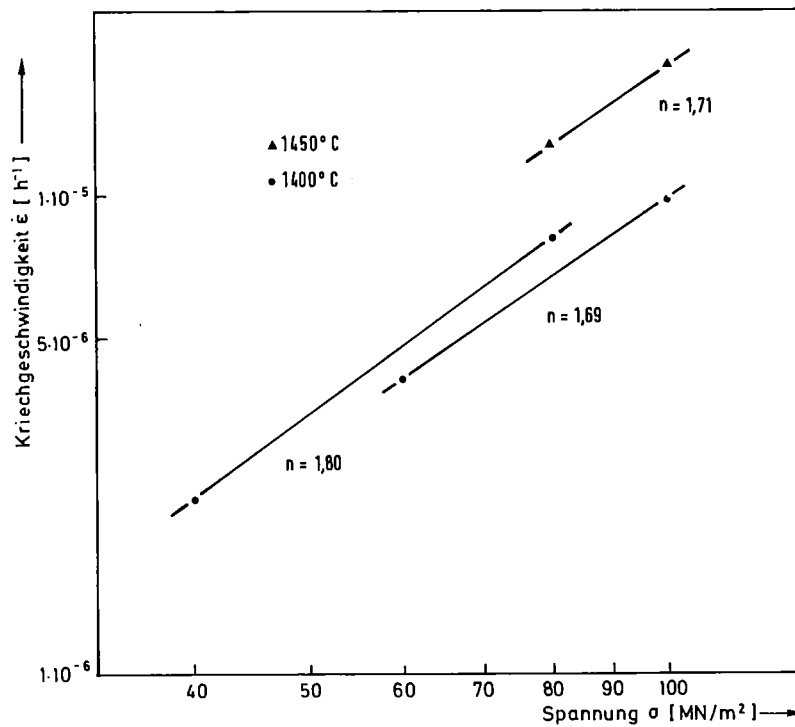


Bild 38: Spannungsabhängigkeit des Kriechens der Proben-  
serie 4

sorten (3 und 4) und von Vorbehandlungszuständen unabhängig im unter-  
suchten Temperaturbereich von  $1300\text{--}1500^\circ\text{C}$  für gültig erachtet werden. Spannungs-  
exponenten in diesem Bereich ( $1 < n \leq 2$ ) werden oft mit einer zunehmenden  
Bedeutung des Korngrenzengleitens für die Verformung in Verbindung gebracht  
/209/.

#### 5.6. Temperaturabhängigkeit des Kriechens

Die Temperaturwechsel des Versuchs, der in Bild 36 dargestellt ist, und ein  
weiterer Temperaturwechselversuch auf geringerem Spannungsniveau ( $70 \text{ MN}/\text{m}^2$ )  
sind mit den daraus berechneten Aktivierungsenergien des Kriechens in den  
Bildern 39 und 40 aufgetragen. Aus der Arrhenius-Darstellung (Bild 41) er-  
kennt man, daß die Aktivierungsenergie auf dem tieferen Spannungsniveau über  
den gesamten Temperaturbereich konstant ist. Berechnet nach der Methode  
der kleinsten Fehlerquadrate ergibt sich ein Mittelwert von  $Q = 362 \text{ kJ}/\text{mol}$ .  
Dieser Wert entspricht auch dem Versuchsablauf bei  $1300\text{--}1350^\circ\text{C}$  unter  $100 \text{ MN}/\text{m}^2$ .  
Bei höheren Temperaturen nimmt die Aktivierungsenergie bis auf  $643 \text{ kJ}/\text{mol}$  zu.  
Einzelne weitere Werte, die nach verschiedenen Vorbehandlungen gemessen wurden,  
sind in Tabelle 11 zusammengestellt. Diese Werte sind Einzelmessungen, die im  
Fall der beiden ersten Versuche auf dem Vergleich von Kriechgeschwindigkeiten  
verschiedener Proben beruhen. Aufgrund dieser Ergebnisse ist festzustellen, daß

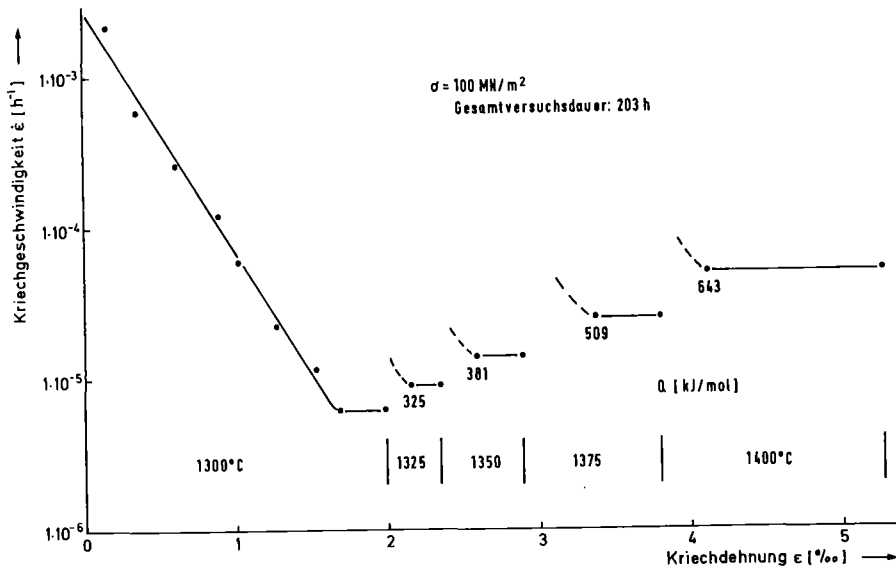


Bild 39: Temperaturwechselversuch (Probenserie 3, s. Bild 36)

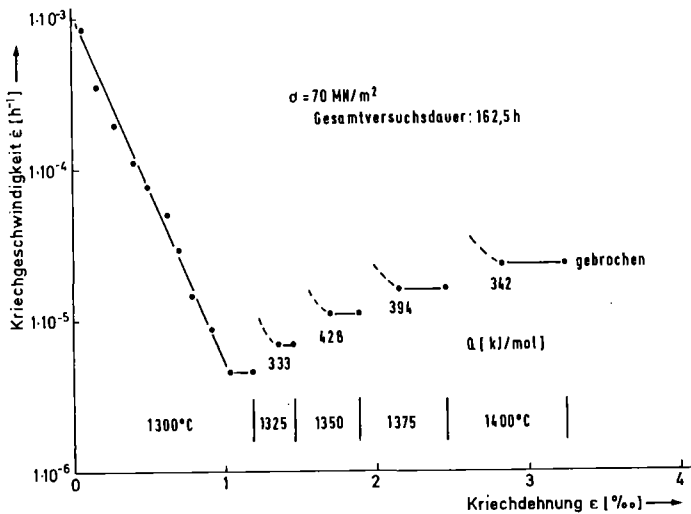


Bild 40: Temperaturwechselversuch (Probenserie 3)

die Temperaturabhängigkeit des Kriechens der Probenserie 3 von Vorbehandlungszuständen weitgehend unbeeinflusst ist. Im Bereich einer Versuchstemperatur von 1300–1350°C wird eine Aktivierungsenergie von etwa 360 kJ/mol gemessen die vorallem bei großen Spannungen mit noch höheren Temperaturen bis über 600 kJ/mol ansteigt.

Für die Probenserie 4 und 5 wurde folgende Temperaturabhängigkeit des Kriechens ermittelt. Versuchsparameter und Kriechergebnisse von Temperaturwechselversuchen sind in Tabelle 12 zusammengestellt, die gleichzeitig zur Erläuterung

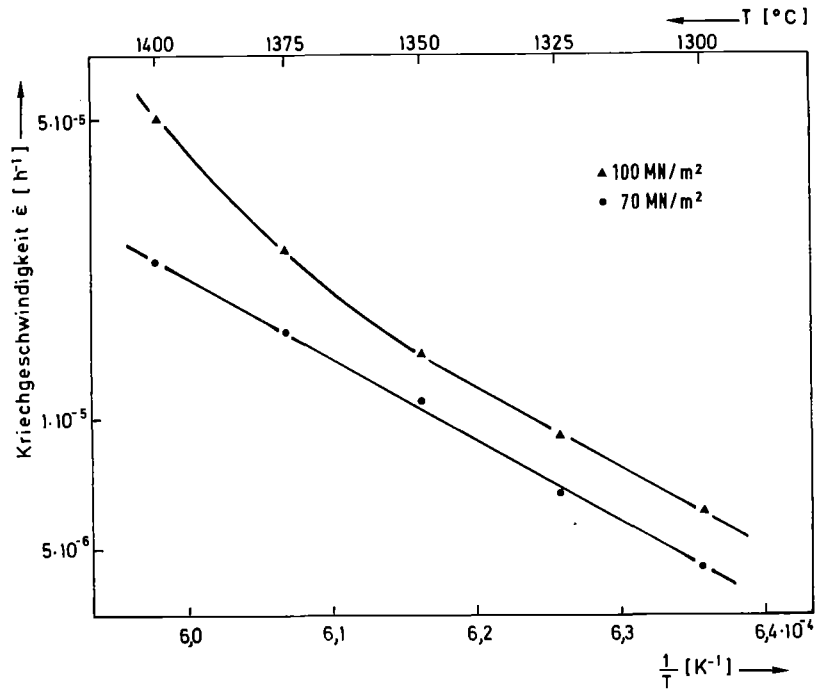


Bild 41: Temperaturabhängigkeit des Kriechens der Proben-  
serie 3

Tabelle 11: Parameter und Ergebnisse von Versuchen zur Bestimmung der  
Temperaturabhängigkeit des Kriechens der Probenreihe 3

Versuch	Vorbehandlung		Spannung [MN/m <sup>2</sup> ]	Kriechversuch	
	Temperatur [°C]	Dauer [h]		Temperatur- bereich [°C]	Aktivierungsenergie [kJ/mol]
1	1400*	0,5	70	1300-1400	420
2	-	-	70	1300-1400	407
3	(nach Kriechversuch 280 h bei 1300		90	1350-1375	330
4	1350, 50-90 MN/m <sup>2</sup> )		90	1375-1400	589

\* Schockglühung, Probe in den vorgeheizten Ofen eingebracht

der Arrhenius-Darstellung einiger Versuche in Bild 42 dient. Die Versuche wurden gewöhnlich auf dem tieferen Temperaturniveau bis etwa 100 h ausgedehnt, während für die anschließenden Temperaturwechsel meistens eine Versuchsdauer von 24 h gewählt wurde (s. Bild 36). Während dieser Versuchszeiten stellten sich in den meisten Fällen Kriechgeschwindigkeiten ein, die über einen ausreichend langen Zeitraum einen stationären Verlauf zeigten. Die Werte für die Aktivierungsenergie des Kriechens in Tabelle 12 entsprechen zum Teil Einzelmessungen, zum Teil wurden sie als Mittelwerte aus mehreren Temperaturwechseln (nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate) bestimmt. Sowohl für das Material 5 als auch auf dem unteren Spannungsniveau (70-80 MN/m<sup>2</sup>) für das Material 4

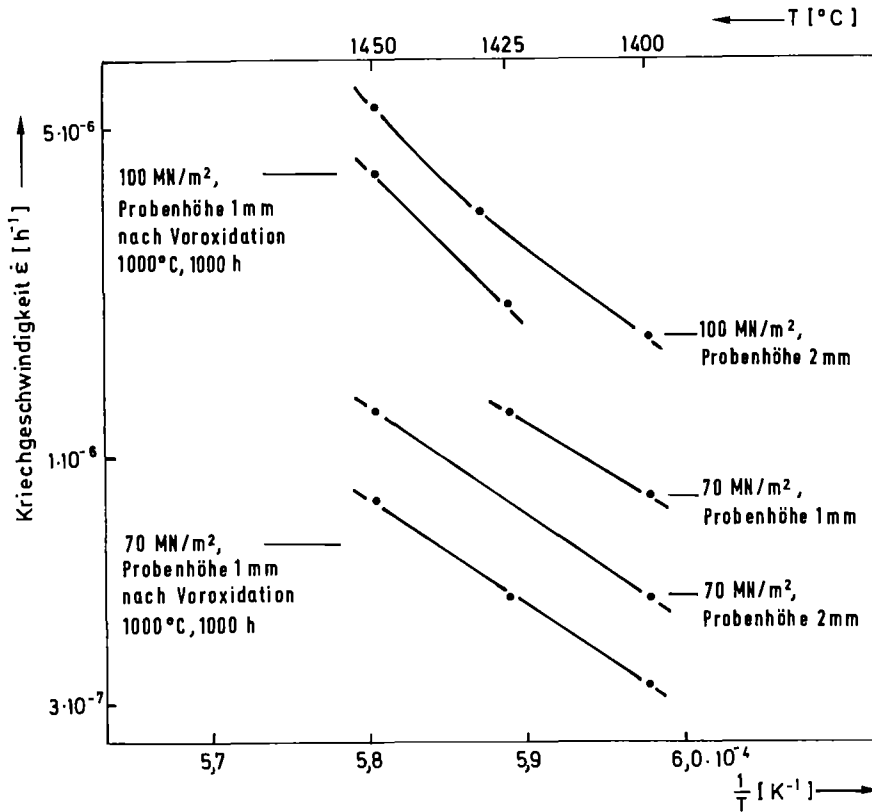


Bild 42: Temperaturabhängigkeit des Kriechens der Proben-  
serie 4

Tabelle 12: Parameter und Ergebnisse von Versuchen zur Bestimmung der Temperatur-  
abhängigkeit des Kriechens der Probenreihen 4 und 5

Material	Probenhöhe [mm]	Vorbehandlung		Kriechversuch		Aktivierungs- energie [kJ/mol]
		Temperatur [°C]	Dauer [h]	Spannung [MN/m <sup>2</sup> ]	Temperatur- bereich [°C]	
4	2	-	-	70	1400-1450	440
4	1	-	-	70	1400-1425	387
4	1	1000	1000	70	1400-1450	424
4	2	-	-	80	1450-1475	382
4	2	nach Kriechversuch 57 h bei 1450°C, 80-100 MN/m <sup>2</sup>		80	1450-1475	318
4	2	nach Kriechversuch 162 h, bei 1400°C 40-100 MN/m <sup>2</sup>		100	1400-1430	479
				100	1430-1450	623
4	1	1000	1000	100	1425-1450	627
5	1	-	-	100	1400-1450	376

wird eine Temperaturabhängigkeit des Kriechens beobachtet, die dem Verhalten  
des deutlich stärker kriechenden Materials 3 entspricht. Als Mittelwert aus  
7 Versuchen (bei 70-80 MN/m<sup>2</sup>) ergibt sich für das Material 4 eine Aktivierungs-  
energie von 390 kJ/mol, die den Werten für das Material 5 (376 kJ/mol, 1 Versuch)  
und für das Material 3 (368 kJ/mol, 9 Versuche) sehr nahe kommt. Mit höheren

Temperaturen und Spannungen wird auch für das Material 4 ein geringer Anstieg der Aktivierungsenergie beobachtet.

Die Temperaturwechselexperimente ergeben zusammenfassend folgendes Bild: Unabhängig von Materialsorte, Vorbehandlung und Kriechgeschwindigkeit der Proben ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit des Kriechens, die durch eine Aktivierungsenergie im Bereich von 360-390 kJ/mol charakterisiert ist. Große Spannungen sind vor allem bei hohen Temperaturen geeignet, die Aktivierungsenergie des Kriechens bis auf einen Wert von über 600 kJ/mol ansteigen zu lassen.

#### 5.7. Ergebnisse zur Kriechbruchdehnung

Um Informationen über die erreichbare Kriechdehnung zu erhalten, wurde eine repräsentative Anzahl von Versuchen mit Proben der Serien 3 und 4 bis zum Probenbruch ausgedehnt. Abhängig von den Versuchsparametern Probenvorbehandlung, Kriechspannung und Temperatur wurden dabei sehr unterschiedliche Werte gemessen. Die Bruchdehnungen lagen jedoch immer unter 1%. In Tabelle 13 sind die entsprechenden Versuchsdaten und -ergebnisse zusammengestellt. Zum Vergleich sind die Maximalwerte der Kriechdehnungen, die mit Proben der beiden Probenserien 3 und 4 ohne das Auftreten eines Kriechbruchs erreicht wurden, angegeben. Zusätzlich zu den Ergebnissen in Tabelle 13 ist zu bemerken, daß einige weitere Proben beim Abkühlen nach einer Vorglühung bei 1000°C allein aufgrund thermisch bedingter Spannungen gebrochen sind. Daß diese Voroxidationsglühungen einen Einfluß auf die Festigkeit ausüben, wird auch durch die Versuche in Tabelle 13 deutlich, bei denen der Probenbruch während der Belastung auftrat. Die Vermutung, daß die Festigkeit der Proben auch aufgrund des Kriechens abnimmt, konnte durch Versuche bestätigt werden, bei denen Proben nach einer relativ großen Kriechdehnung bei einer Spannungserhöhung auf ein mittleres Spannungsniveau gebrochen sind. Eine quantitative Ermittlung dieser Festigkeitsabnahme, die in der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt werden konnte, hat neben der Wirksamkeit eines Rißwachstumsmechanismus auch den eventuell festigkeitsmindernden Einfluß der Oxidation der Proben zu berücksichtigen.

Aus Tabelle 13 ist ersichtlich, daß die maximalen Kriechdehnungen des RBSN deutlich unter 1% liegen. Diese Feststellung gilt für die beiden sehr unterschiedlichen Probenserien 3 und 4 und wird auch durch die Literaturwerte (s. Tabelle 1) weitgehend bestätigt. Es ist jedoch ein deutlicher Unterschied zwischen den Werten für die Kriechbruchdehnung der Serien 3 und 4 festzustellen. Die Proben der Serie 4, die eine erheblich höhere Kriechfestigkeit als die Serie 3 aufweisen, versagen bereits nach wesentlich kleineren Kriechdehnungen

Tabelle 13: Versuchsparameter und erreichte Kriechdehnungen der Probenserien 3 und 4

Mat.	Probenhöhe [mm]	Vorglühung		Kriechversuch			Bemerkung
		Temp. [°C]	Dauer [h]	Temp. [°C]	Spannung [MN/m <sup>2</sup> ]	max Kriechdehnung [°/oo]	
3	4	-	-	1000	70	0.40	Bruch im Primärbereich
3	4	-	-	1000	70	0.45	Bruch im Primärbereich
3	4	-	-	960	6	-	Bruch während des Aufheizens
3	4	-	-	1150	70	1.20	Bruch während des Aufheizens
3	4	-	-	1300	100	0.24	Bruch im Primärbereich
3	4	-	-	1300-1400	50-90	5.62	Bruch im Sekundärbereich
3	4	-	-	1300-1400	70	4.8	Bruch bei Spannungserhöhung
3	4	1400*	0.5	1400	70	0.93	Bruch im Primärbereich
3	4	1000	1000	1300	ca 45	-	Bruch während Belastung
3	4	1000	1000	1400	ca 45	-	Bruch während Belastung
3	4	1000	100	1300	70	2.74	Versuch ohne Bruch beendet
3	4	-	-	1375-1400	70	5.43	Versuch ohne Bruch beendet
3	4	-	-	1300-1400	50-110	7.07	Versuch ohne Bruch beendet
4	1	-	-	1400	100	0.82	Bruch im Sekundärbereich
4	1	1000	100	1400	100***	0.30	Bruch im Primärbereich
4	1	1000	100	1400	100	0.34	Bruch im Sekundärbereich
4	2	-	-	1450-1475	80	2.12	Bruch im Sekundärbereich
4	2	-	-	1450-1475	80-100	1.85	Bruch im Sekundärbereich
4	2	-	-	1450	160	-	Bruch sofort nach Belastung
4	1	-	-	1400-1500	33-90	0.81	Bruch im Primärbereich
4	2	-	-	1500	80-100	1.23	Bruch im Primärbereich
4	2	-	-	1500	130	0.43	Bruch im Primärbereich
4	2	-	-	1450	40-100	2.03	Versuch ohne Bruch beendet
4	1	1000	1000	1400-1450	100	0.55	Versuch ohne Bruch beendet

\* Schockglüfung, Probe in vorgeheizten Ofen eingebracht

\*\*\* Spannung auch während Vorglüfung wirksam

(z.B. 0.1-0.2%) als die Proben der Serie 3, mit denen immerhin Dehnungen von z.B. 0.7% erreicht werden. Wenn jedoch diese Proben vor dem Kriechversuch einer schockartigen Voroxidationsbehandlung unterzogen werden, nimmt mit der Kriechgeschwindigkeit (s. 5.3) auch die Kriechbruchdehnung dieser Proben ab. Andererseits sind auch nach sehr langen Voroxidationsglühungen bei 1000°C die maximal erreichbaren Kriechdehnungen der Serie 4 gegenüber nicht vorbehandelten Proben keineswegs zu steigern, vielmehr scheint auch hier aufgrund der Voroxidation eher eine "Versprödung" eingetreten zu sein.

Erstaunlicherweise brechen die meisten Proben in einem Kriechbereich, in dem die Kriechgeschwindigkeit noch abnimmt. Der Kriechbruch in einem Versuchsabschnitt mit ansteigender Kriechgeschwindigkeit wird, wie auch in der Literatur, praktisch nie beobachtet. Diese Ergebnisse deuten daraufhin, daß die makroskopische Kriechverformung einer RBSN-Probe mit einem Rißwachstumsmechanismus verbunden ist, der schon im primären Kriechbereich zu einem Riß kritischer Länge und damit zum Versagen der Probe führen kann.

Schließlich wird darauf hingewiesen, daß eine Reihe von Proben bei mittleren Temperaturen (um 1000°C) nach sehr kleinen Kriechdehnungen gebrochen ist. Vor allem für die Probenserie 3 ist ein deutliches Abfallen der Kriechduktilität gegenüber den hohen Temperaturen (1300-1400°C) festzustellen. Andererseits ist zu berücksichtigen, daß gerade im mittleren Temperaturbereich eine relativ große Streuung des Kriechverhaltens (s. Bild 32) und der Kriechbruchdehnung gefunden wird. Offensichtlich besteht jedoch bei mittleren Temperaturen ein Zusammenhang zwischen einer relativ großen Kriechgeschwindigkeit und einer kleinen Kriechbruchdehnung und umgekehrt. Dieser Zusammenhang ist einer Erklärung aufgrund der Vorstellung zugänglich, daß die Kriechgeschwindigkeit durch einen Rißwachstumsmechanismus bestimmt wird, der in Abhängigkeit von der Größe, Form und Orientierung der vorhandenen Risse (oder Poren) sowohl die Kriechgeschwindigkeit als auch die erreichbare Kriechdehnung steuert (s. Kapitel 6).

Ein Vergleich der Kriechbruchdehnungen in Luft- und Vakuumversuchen ist wegen der erwähnten Meßprobleme und aufgrund der zusätzlichen Gefügeänderung durch die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Zersetzung in den Vakuumproben schwierig. Trotzdem ermöglicht ein Vergleich der Tabellen 5 und 13 folgende Feststellung: die im Vakuum erreichbaren Kriechdehnungen sind im allgemeinen kleiner als an Luft; sie können am ehesten mit den sehr kleinen Kriechbruchdehnungen des Materials 4 an Luft verglichen werden.



### 5.8. Abhängigkeit des Kriechens vom Probenvolumen

Parallele Kriechversuche, bei denen alle Versuchs- und Probenparameter außer der Probenhöhe konstant gehalten wurden, dienten der Ermittlung eines möglichen Einflusses des Probenquerschnitts auf das Kriechen. Da erwartet wurde, daß die von außen nach innen fortschreitende Oxidation des RBSN einen Einfluß auf das Kriechen ausübt, sollten Proben mit kleinerem Querschnitt diesem Einfluß eher unterliegen als Proben mit größerem Querschnitt. Gleichzeitig ist jedoch bei der Verwendung von Proben unterschiedlicher Probenhöhe und bei der Gültigkeit einer nichtlinearen Spannungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit aufgrund der sich einstellenden Spannungsverteilung ein unterschiedlicher Verlauf der Kriechkurven von Proben verschiedener Querschnitte zu erwarten. Wegen der gemessenen Spannungsexponenten, die von  $n = 1$  nicht stark verschieden sind, werden diese Einflüsse jedoch zunächst vernachlässigt.

Aus den Bildern 43 und 44 und den zugehörigen Tabellen 14 und 15 geht hervor,

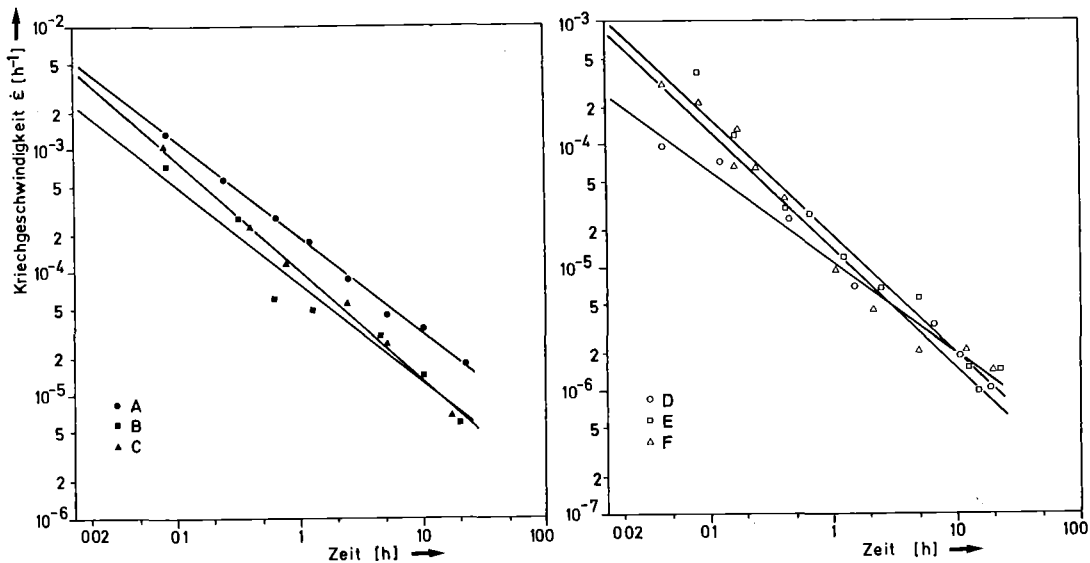


Bild 43: Kriechgeschwindigkeit im Übergangskriechbereich (s. Tabelle 14)

Tabelle 14: Versuchsangaben und Kriechergebnisse von Proben unterschiedlicher Probenhöhe entsprechend Bild 43

Probe	Mat.	Probenhöhe [mm]	Temp. [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Kriechversuch		
				Spannung [ $\text{MN}/\text{m}^2$ ]	a [ $10^{-4}\text{h}^{-1}$ ]	c
A	3	2	1300	70	51.1	0.80
B	3	2.5	1300	70	20.8	0.80
C	3	4	1300	70	40.6	0.90
D	4	1.5	1300	70	2.3	0.74
E	4	2	1300	70	9.2	0.95
F	4	4	1300	70	7.5	0.97

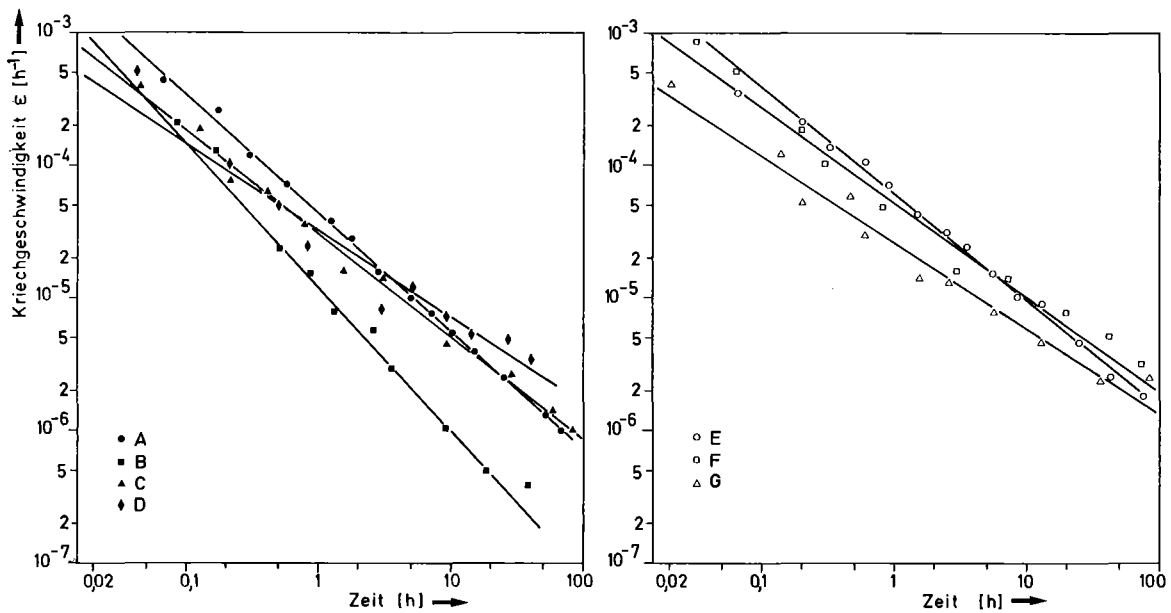


Bild 44: Kriechgeschwindigkeit im Übergangskriechbereich (s. Tabelle 15)

Tabelle 15: Versuchsangaben und Kriechergebnisse von Proben unterschiedlicher Probenhöhe entsprechend Bild 44

Probe	Mat.	Probenhöhe [mm]	Vorglühung		Kriechversuch			
			Temp. [°C]	Dauer [h]	Temp. [°C]	Spannung [MN/m <sup>2</sup> ]	a [10 <sup>-4</sup> h <sup>-1</sup> ]	c
A	4	1	-	-	1400	70	16.8	0.90
B	4	2	-	-	1400	70	10.0	1.06
C	4	1	1000	110	1400	100	7.2	0.78
D	4	3	1000	200	1400	100	4.6	0.65
E	4	1	-	-	1400	100	16.4	0.80
F	4	2	-	-	1400	100	9.6	0.71
G	4	3	-	-	1400	100	3.6	0.64

daß das Kriechverhalten von der Probenhöhe beeinflusst wird. Vor allem die Proben der Serie 4 zeigen mit abnehmender Probenhöhe einen Anstieg der Anfangskriechgeschwindigkeit (ausgedrückt durch den Faktor a in (50)). Eine Ausnahme wird lediglich bei der Probe D in Bild 43 festgestellt, die jedoch einen deutlich kleineren Zeitexponenten als die bei gleichen Versuchsbedingungen getesteten Proben aufweist. Eine eindeutige Abhängigkeit des Zeitexponenten von der Probenhöhe kann lediglich bei den Extremwerten der gewählten Versuchsbedingungen (1400°C, 100 MN/m<sup>2</sup>) angegeben werden. In diesen Versuchen ist neben der hohen Anfangsgeschwindigkeit auch ein großer Zeitexponent bei kleinen Probenhöhen zu erkennen. Die Ergebnisse bedeuten, daß sich die zu Beginn der Kriechversuche vorhandenen Unterschiede in der Kriechgeschwindigkeit mit fortschreitender Versuchsdauer ausgleichen. Das "Verschwinden" eines Volumeneffektes im Kriechbereich abnehmender Kriechgeschwindigkeit weist daraufhin, daß Ein-

flüsse der Probenhöhe auf die Kriechgeschwindigkeit mit den Vorgängen gekoppelt sind, die zu der gewöhnlich sehr großen Ausdehnung (z.B 100 h) des Übergangskriechbereichs führen. Eine Unterscheidung zwischen den zwei Phänomenen, die dafür verantwortlich sein können (innere Oxidation und Spannungsumverteilung), ist aufgrund der vorliegenden Ergebnisse vor allem wegen der fehlenden sekundären Kriechbereiche nicht exakt möglich. Weitere Versuche mit der Probenserie 3, die der inneren Oxidation besonders stark ausgesetzt ist (s. 5.10) zeigen jedoch, daß der Einfluß einer stärkeren inneren Oxidation bei kleinerer Probenhöhe zumindest bei dieser Probensorte deutlich ausgeprägt ist. Diese Ergebnisse werden auch aus Tabelle 16 deutlich, in der die Kriechdehnungen von Proben unterschiedlicher Probenhöhe bei gleichen Versuchsbedingungen verglichen werden. Da für diese Proben keine stationären

Tabelle 16: Vergleich der Kriechdehnungen von Proben unterschiedlicher Probenhöhe

Material	Probenhöhe [mm]	Vorglühung		Kriechversuch		
		Temp. [°C]	Dauer [h]	Temp. [°C]	Spannung [MN/m <sup>2</sup> ]	Kriechdehnung nach 20 h [°/oo]
3	2	-	-	1300	70	1.35
3	2.5	-	-	1300	70	0.61
3	4	-	-	1300	70	0.80
4	1.5	-	-	1300	70	0.08
4	2	-	-	1300	70	0.12
4	4	-	-	1300	70	0.12
4	1	-	-	1400	70	0.30
4	2	-	-	1400	70	0.09
4	1	-	-	1400	100	0.42
4	2	-	-	1400	100	0.37
4	3	-	-	1400	100	0.18
4	1	1000	110	1400	100	0.22
4	3	1000	200	1400	100	0.23

Kriechgeschwindigkeiten angegeben werden können, werden zum Vergleich der Proben unterschiedlicher Probenhöhe die Kriechdehnungen nach gleichen Versuchszeiten einander gegenübergestellt. Diese Angaben gestatten eine Charakterisierung der Querschnittsabhängigkeit des Kriechens in folgender Weise. Bei hohen Temperaturen (1400°C) erreichen dünne Proben nach 20 Stunden größere Kriechdehnungen als Proben mit größerer Probenhöhe. Bei 1300°C gilt für die Probenserie 4 der umgekehrte Zusammenhang der für die Serie 3 bei den großen Probenhöhen bis 2.5 mm ebenfalls zu erkennen ist. Dünnere Proben (< 2.5 mm) dieser wenig kriechfesten Serie weisen demgegenüber einen erheblichen Abfall der Kriechfestigkeit auf. Proben, die bei 1000°C voroxidiert wurden, zeigen keinen durch die Probenhöhe bedingten Einfluß.

Eine kriechbeschleunigende Wirkung der inneren Oxidation kann bei dünneren Proben der Serie 3 bei einer Probenhöhe  $< 2.5$  mm und allgemein bei einer Versuchstemperatur von  $1400^{\circ}\text{C}$  angenommen werden. Bei den übrigen Proben kommen überwiegend Effekte der Spannungsverteilung und evtl. Volumeneinflüsse, wie sie bei der Festigkeitsbestimmung keramischer Materialien berücksichtigt werden müssen, zur Geltung, die eine höhere Kriechfestigkeit der Proben mit kleinerer Probenhöhe bewirken.

### 5.9. Untersuchung des Oxidationsverhaltens im Kriechversuch

Um den Einfluß der Oxidation auf das Kriechen zu bestimmen, wurde das Oxidationsverhalten unter ähnlichen thermischen Bedingungen wie das Kriechen untersucht. Dazu wurden mit Proben der Serie 3 thermogravimetrische Untersuchungen durchgeführt. Um die Oxidationsbedingungen während des Kriechversuchs möglichst exakt zu simulieren, wurde mit der Thermowaage die Gewichtsveränderung aufgrund der Oxidation auch während des Aufheizens bestimmt. Diesem Versuchsabschnitt mit konstanter, auch im Kriechversuch verwendeter Aufheizgeschwindigkeit folgte ein isothermer Versuchsteil. Den so erhaltenen thermogravimetrischen Ergebnissen wurden in den Bildern 45 und 46 die Kriechkurven gegenübergestellt, die unter denselben thermischen Versuchsbedingungen aufgenommen wurden. Für den Versuch, der in Bild 45 dargestellt ist, wurde die Kriechprobe

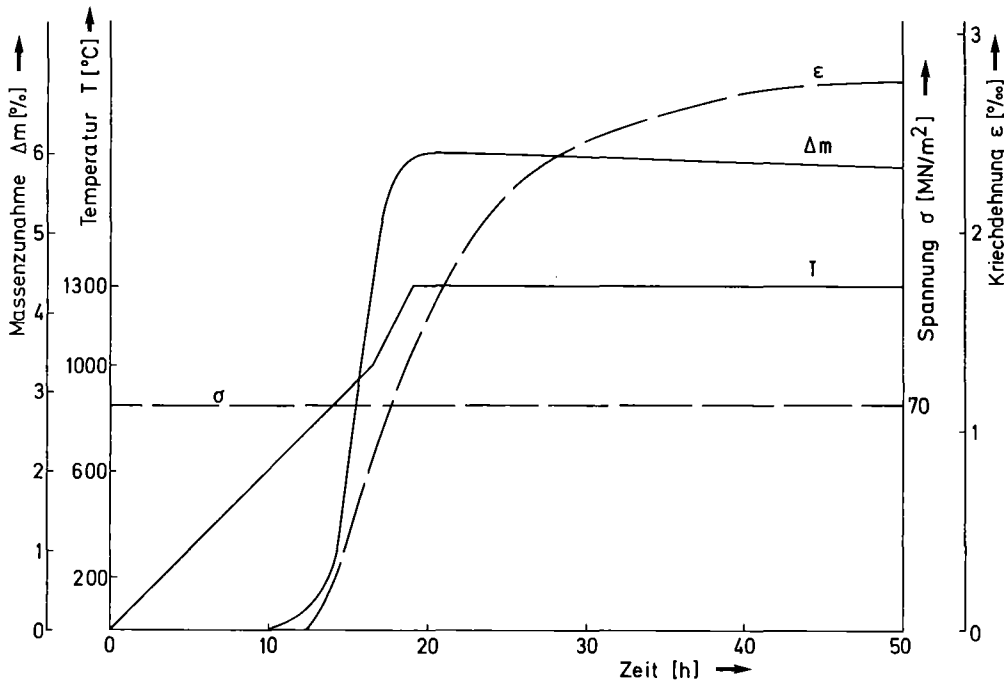


Bild 45: Oxidationsbedingte Massenzunahme und Kriechdehnung bei gleichen thermischen Versuchsbedingungen

bei Raumtemperatur mit einer während des Versuchsablaufs konstanten Last belastet.

Die thermogravimetrischen Ergebnisse zeigen, daß das verwendete Probenmaterial unter den gewählten Aufheizbedingungen ( $1^{\circ}/\text{min}$  bis  $1000^{\circ}\text{C}$ ,  $2^{\circ}/\text{min}$  bis  $1300^{\circ}\text{C}$ ) eine Massenzunahme aufgrund der Oxidation von etwa 6% erfährt, was einem oxidierten Anteil des Ausgangsmaterials von etwa 21% entspricht. Diese relativ starke Oxidation ist zum überwiegenden Teil auf innere Oxidationserscheinungen zurückzuführen. Es ist weiter festzustellen, daß die Oxidation, die bereits bei einer Temperatur zwischen  $600$  und  $700^{\circ}\text{C}$  einsetzt, nach der Aufheizphase im wesentlichen abgeschlossen ist. Die weiter fortschreitende Oxidation aufgrund von Diffusionsvorgängen durch die gebildete  $\text{SiO}_2$ -Schicht ist in ihrer Bedeutung für das Ausmaß der Oxidation gegenüber diesem ersten Reaktionsstadium zu vernachlässigen.

Ein Kriechversuch, der unter denselben thermischen Versuchsbedingungen durchgeführt wurde, zeigt, daß eine während der Aufheizphase belastete Probe bereits ab einer Temperatur zwischen  $700$  und  $800^{\circ}\text{C}$  zu kriechen beginnt. Die gute Übereinstimmung der Mindesttemperaturen für das Einsetzen der Oxidation und des Kriechens und das unerwartet niedere Niveau dieser Temperaturen fällt besonders auf. Die sich ergebende Kriechkurve zeigt im Vergleich zu den konventionell aufgenommenen Kriechkurven einen geänderten Verlauf. Nach einem Anfangsbereich, in dem sich die Kriechgeschwindigkeit im Bereich von  $10^{-4} \text{ h}^{-1}$  über mehrere Stunden kaum ändert, kommt es zu einem starken Absinken der Kriechgeschwindigkeit. Das Ende der Aufheizphase stellt dabei keine Unstetigkeit in der Kriechkurve dar. Aufgrund des ausgedehnten Bereichs hoher Kriechgeschwindigkeit zu Beginn des Versuchs erreicht diese Probe eine deutlich höhere Kriechdehnung als vergleichbare Proben, die nur im isothermen Versuchsabschnitt belastet waren.

In Bild 46 sind in konventionellen Versuchen erhaltene Kriechkurven eingetragen, die unter den angegebenen thermischen Versuchsbedingungen erhalten wurden, wobei die Belastung der Proben jedoch erst nach der üblichen Haltezeit von 5 h nach Erreichen der Versuchstemperatur erfolgte. In diesen Versuchen klingt die Kriechgeschwindigkeit, wie in Abschnitt 5.4 gezeigt, kontinuierlich und wesentlich schneller als im Versuch des Bildes 45 ab, wodurch die geringeren Kriechdehnungen dieser Proben trotz der höheren Anfangskriechgeschwindigkeiten erklärbar werden. Zusätzlich ist in Bild 46 ein weiterer Vergleich einer Oxidations- und einer Kriechkurve angegeben, wobei im Unterschied zur Vergleichskurve in Bild 45 eine Aufheizgeschwindigkeit von  $10^{\circ}/\text{min}$  ge-

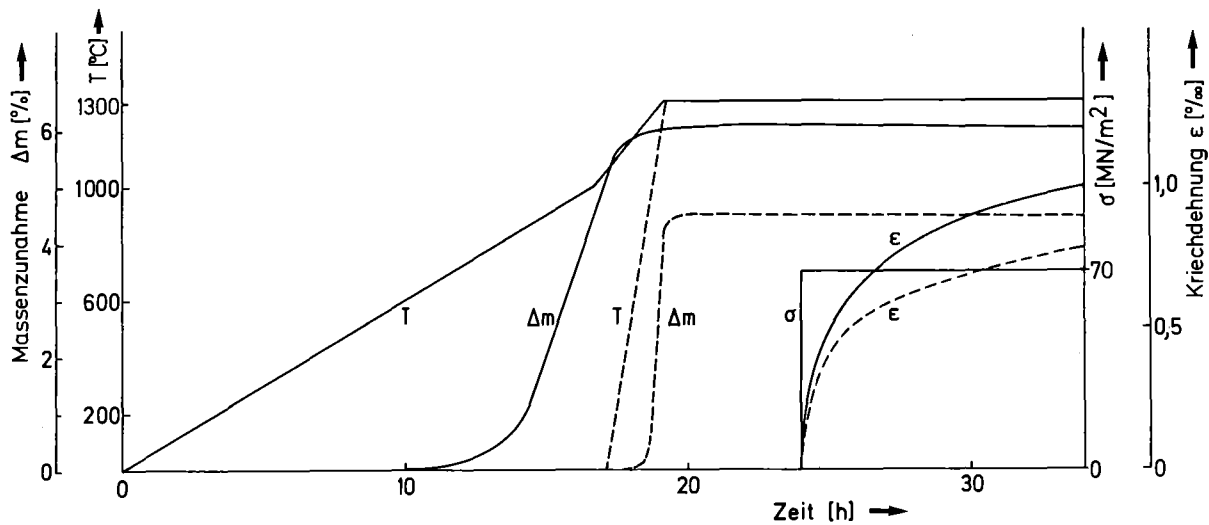


Bild 46: Oxidationsbedingte Massenzunahme und Kriechkurven bei unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten

wählt wurde. Die beiden Versuche mit unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten wurden in der Darstellung so zusammengestellt, daß der Zeitpunkt des Beginns der isothermen Versuchsabschnitte beider Versuche in einem Punkt zusammenfällt. Aus dieser Darstellung wird deutlich, daß die Oxidation bei der größeren Aufheizgeschwindigkeit schneller abläuft, jedoch zu einem geringeren Oxidationsgrad als bei der langsameren Aufheizgeschwindigkeit führt. In entsprechender Weise verläuft auch der Kriechversuch bei schneller Aufheizgeschwindigkeit; sowohl die Kriechgeschwindigkeit als auch die Kriechdehnung liegen bei kleineren Werten als im Kriechversuch mit langsamer Aufheizung. Es ist zu folgern, daß die Oxidation, bevorzugt die innere Oxidation einen ausschlaggebenden Einfluß auf das Kriechverhalten dieser Probenreihe 3 ausübt. Bei der Untersuchung der Proben nach den Kriechversuchen ist entsprechend den hier diskutierten Ergebnissen mit erheblichen oxidationsbedingten Gefügeveränderungen zu rechnen.

#### 5.10. Gefüge- und Phasenanalyse der Proben

In der vorliegenden Arbeit wurde besonderer Wert auf die Untersuchung der Prozesse gelegt, die während des Kriechversuchs zur Veränderung des Gefüges und der Zusammensetzung der Proben führen. Wie bei den Kriechversuchen wurden die erwarteten Veränderungen vor allem anhand von Proben der Serien 3 und 4 verfolgt. Die angewandten Analysenverfahren sind in Abschnitt 4.3 beschrieben. In Bild 47 sind die Ergebnisse der röntgenographischen und chemischen Analyse je einer Probe der Serien 3 und 4 einander gegenübergestellt. Die linke Bild-

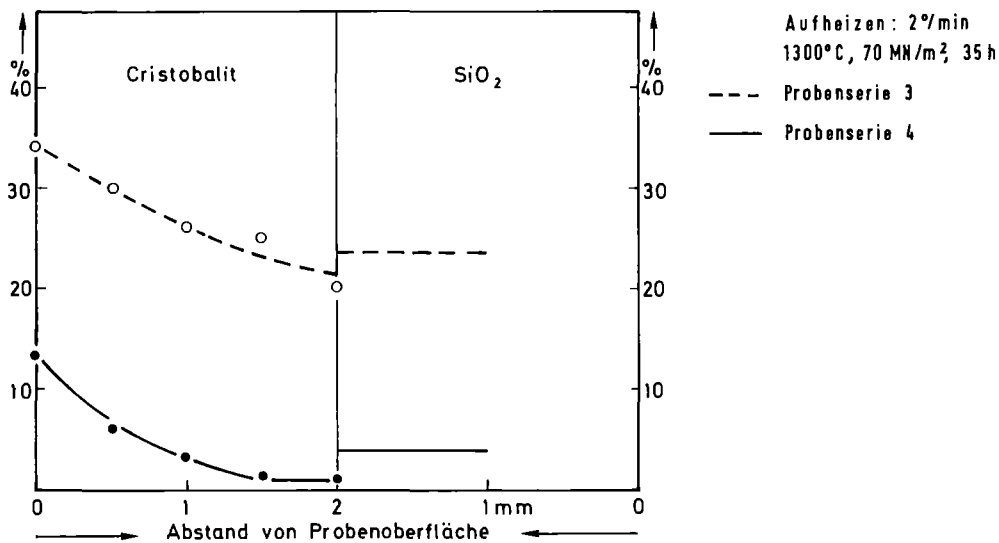


Bild 47: Cristobalitprofil und mittlerer SiO<sub>2</sub>-Gehalt in Kriechproben verschiedener Probenserien

hälfte zeigt die röntgenographisch bestimmten Cristobalitprofile, die durch stufenweises Abschleifen von der Zugseite der Kriechprobe bis zur Probenmitte gemessen wurden. Dabei entspricht der Wert im Abstand 0 von der Probenoberfläche einer Messung, die nach Abschleifen der Oxiddeckschicht (ca 20 µm) durchgeführt wurde. In allen Kriechproben wurde auf röntgenographischem Weg ausschließlich Cristobalit als Oxidationsprodukt festgestellt. Eine wesentliche Veränderung des  $\alpha/\beta$ -Verhältnisses während der Kriech- und Oxidationsversuche wurde nicht beobachtet. Auf der rechten Bildhälfte sind die Werte der auf SiO<sub>2</sub>-Gehalte umgerechneten Ergebnisse der chemischen Analyse des Sauerstoffs aufgetragen. Aus dieser Bildhälfte ist gleichzeitig ersichtlich, welche Schichtdicke durch Schleifen entfernt wurde, bevor repräsentative Probenabschnitte für die chemische Analyse zerkleinert wurden. Der angegebene Wert ist als mittlerer SiO<sub>2</sub>-Wert im betreffenden Probenabschnitt zu verstehen. Aus Bild 47 wird der extrem unterschiedliche Oxidationsverlauf der beiden Kriechproben unter identischen Kriechbedingungen deutlich. Während an der Probenoberfläche ein Unterschied im Cristobalitgehalt zwischen den beiden Probenserien um den Faktor 3 gemessen wird, steigt dieser Faktor zur Probenmitte hin bis auf den Wert 20 an. Die Ergebnisse der chemischen Analyse bestätigen die ausgeprägte innere Oxidation der Probenserie 3 im Vergleich zur geringen Oxidation der Serie 4. Die Übereinstimmung der Einzelmessungen des Cristobalitprofils mit dem Mittelwert des SiO<sub>2</sub>-Gehalts ist sehr gut, so daß damit gerechnet werden kann, daß nahezu der gesamte Sauerstoffgehalt als SiO<sub>2</sub> gebunden in der kristallinen Form als Cristobalit vorliegt. Mit diesen großen Unterschieden im Aus-

maß der inneren Oxidation ist das stark unterschiedliche Kriechverhalten der beiden Probenreihen zu erklären.

In den Bildern 48 bis 50 sind die Gehalte an Cristobalit und  $\text{SiO}_2$  in verschiedenen Kriechproben der Serie 3 dargestellt. Wie aus diesen Bildern hervorgeht, werden in Abhängigkeit von den Versuchparametern sehr unterschiedliche Gehalte gemessen. Eine Vorglühung bei  $1000^\circ\text{C}$  führt nach 100 h zu einem maximalen, über den Probenquerschnitt nahezu konstanten  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von etwa 30%. Der anschließende Kriechversuch bei  $1300^\circ\text{C}$  führt zu keiner wesentlichen Veränderung dieses Zustands (Bild 49). Demgegenüber sind durch schnelle Aufheizgeschwindigkeiten (10 und  $30^\circ/\text{min}$ ) sehr große Gradienten der Oxidationsprodukte mit sehr kleinen Cristobalitgehalten im Probeninnern zu erreichen. Durch eine schockartige Voroxidationsbehandlung, bei der die Proben in einen auf  $1400^\circ\text{C}$  vorgeheizten Ofen eingeführt werden, ist das Probeninnere von Oxidationsprodukten praktisch freizuhalten (Bild 48).

Diese Ergebnisse, die auch mit den thermogravimetrischen Untersuchungen in Bild 46 übereinstimmen, sind geeignet, das in Bild 25 dargestellte Kriechverhalten zu erklären: die Kriechgeschwindigkeiten der entsprechenden Proben nehmen mit größer werdenden Oxidgehalten im Probeninnern zu. Dabei ist zumindest während der Anfangsphase des isothermen Kriechversuchs mit einem weiteren Anstieg der Oxidkonzentration im Probeninnern zu rechnen, wie die Ergebnisse aus Bild 49 zeigen. In den Untersuchungen mit der Thermowaage (Bild 46) wurden demgegenüber bei diesen kleinen Aufheizgeschwindigkeiten nach der Aufheizphase praktisch keine Gewichtsveränderungen mehr beobachtet. Der Grund für dieses unterschiedliche Oxidationsverhalten in der Kriechapparatur und in der Thermowaage kann in der gleichzeitig zur Oxidation erfolgenden Verformung der Proben im Kriechversuch gesehen werden. Durch die Verformung reißen vor allem die Deckschichten an der Probenoberfläche immer wieder auf, so daß dem Sauerstoff neue Zugänge in das Innere der porösen Proben eröffnet werden.

Diese Erklärung für das Ansteigen der Oxidkonzentration während des isothermen Kriechversuchs im Vergleich zu der Konstanz der Oxidgehalte im isothermen Thermowaagenversuch wird auch durch die Versuche in Bild 50 gestützt, bei denen die konstante Biegespannung des isothermen Versuchsabschnitts auch schon während der Aufheizperiode wirksam war. In diesen Versuchen tritt während der isothermen Kriechphase keine Veränderung der Oxidkonzentration ein; der Cristobalitgehalt zeigt keinen ausgeprägten Gradienten, sondern einen nahezu konstanten Wert über den gesamten Probenquerschnitt. Offensichtlich ist bei diesen Versuchen die Ausbildung einer Oberflächenoxidschicht durch die Verformung behindert, so daß die Oxidation sowohl das Probenzentrum schneller



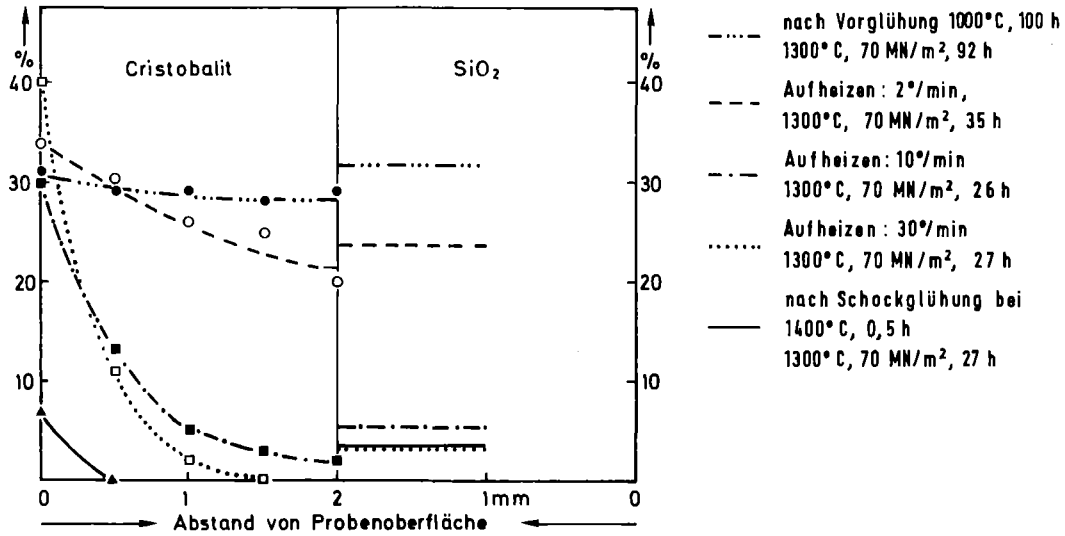


Bild 48: Cristobalitprofil und mittlerer SiO<sub>2</sub>-Gehalt in Kriechproben (1300°C, 70 MN/m<sup>2</sup>) der Serie 3 nach verschiedenen Vorbehandlungen

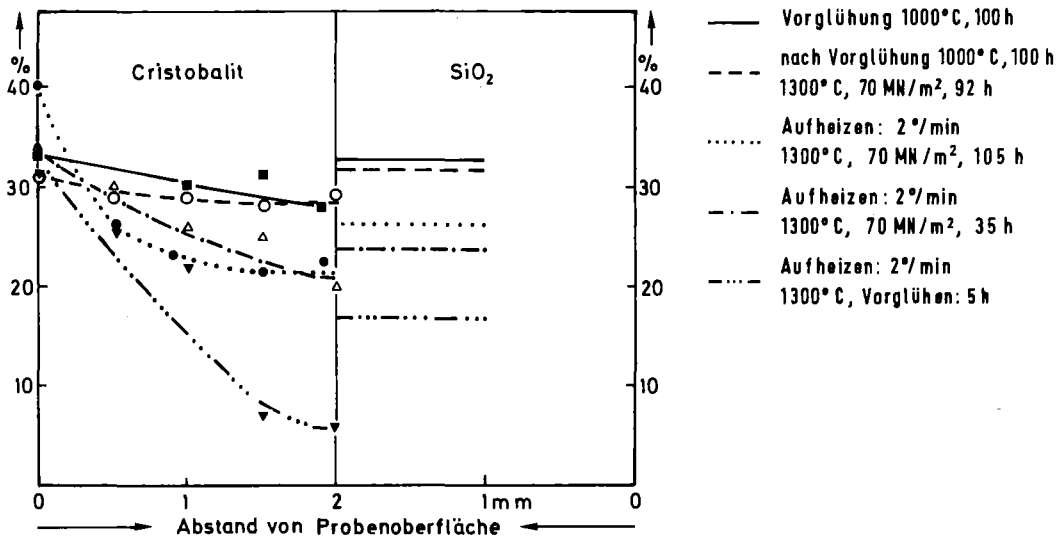


Bild 49: Cristobalitprofil und mittlerer SiO<sub>2</sub>-Gehalt in Kriechproben (1300°C, 70 MN/m<sup>2</sup>) der Serie 3 nach verschiedenen Vorbehandlungen und Glühzeiten

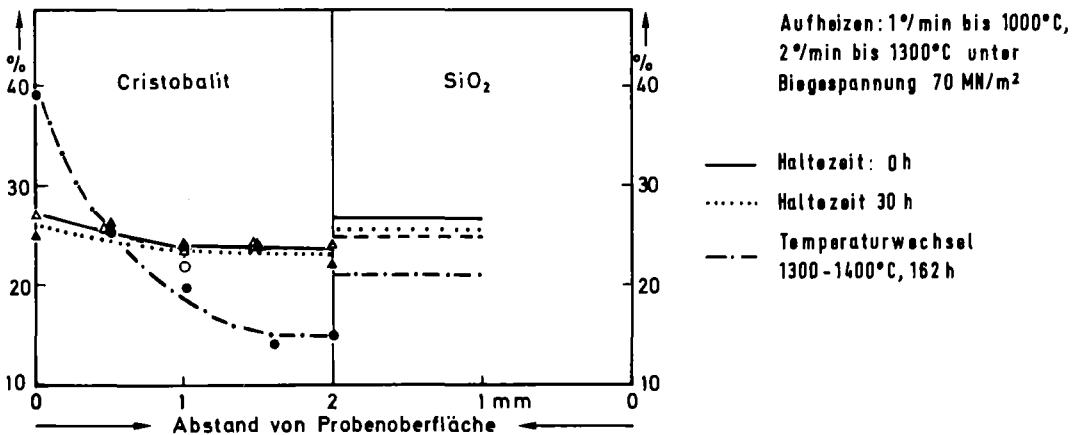


Bild 50: Cristobalitprofil und mittlerer SiO<sub>2</sub>-Gehalt in Kriechproben der Serie 3 nach verschiedenen Versuchszeiten

erreicht als auch zu insgesamt höheren Oxidationsgraden als bei einer unbelasteten Probe führt.

In Bild 50 ist zusätzlich ein Langzeitversuch, der auch höhere Temperaturen ( $1400^{\circ}\text{C}$ ) einschließt, aufgetragen. Gegenüber den kürzeren Versuchen bei  $1300^{\circ}\text{C}$  tritt in dieser Probe wieder ein Cristobalitgradient auf: das Ausmaß der Oxidation hat sich durch die langen Versuchszeiten in den Randbereichen der Probe erhöht, während die Oxidgehalte im Probeninnern unter die Werte der Proben mit kürzeren Versuchszeiten gesunken sind. Die Reaktionen des  $\text{SiO}_2$  mit  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und die Freisetzung von  $\text{SiO}$  dürften für diese Ergebnisse verantwortlich sein. Gewichtsverluste nach sehr langen Oxidationsglühungen sind vor allem bei  $1400^{\circ}\text{C}$  gemessen worden /210/, bedürfen jedoch noch einer kinetischen Klärung.

In den Bildern 51 bis 53 sind einige Analysenergebnisse von Kriechproben aus der Serie 4 aufgetragen. Wie bereits in Bild 47 gezeigt, werden in diesen Proben wesentlich geringere Oxidgehalte als in den Proben der Serie 3 gemessen; die maximal erreichten Werte der mittleren  $\text{SiO}_2$ -Gehalte beider Serien unterscheiden sich etwa um den Faktor 6. Während ausgeprägte Unterschiede in den Oxidgehalten der Probenreihe 3 erreichbar sind, werden in den Proben der Serie 4 nur geringfügig unterschiedliche Gehalte, jedoch immer große Gradienten der Cristobalitgehalte gemessen. Nur bei zwei Proben wird auch in der Probenmitte Cristobalit in sehr kleinen Mengen festgestellt; bei allen anderen Proben sind Cristobalitkonzentrationen zum Teil schon in einem Abstand von 0.1 mm von der Oberfläche nicht mehr nachzuweisen. Obwohl alle Proben der Serie 4 mit derselben Aufheizgeschwindigkeit ( $2^{\circ}/\text{min}$ ) auf Versuchstemperatur gebracht wurden, sind die Analysenergebnisse in den Bildern 51 bis 53 nicht in ähnlich eindeutiger Weise wie die der Probenreihe 3 den Versuchstemperaturen und -zeiten zuzuordnen. Folgende charakteristische Abhängigkeiten können jedoch festgehalten werden. Voroxidationsglühungen bei mittleren Temperaturen ( $1000^{\circ}\text{C}$ ) sind beim Material 4 nicht unbedingt geeignet, die innere Oxidation auch bis zur Probenmitte fortschreiten zu lassen (Bild 53). Glühungen bei besonders hohen Temperaturen (bis  $1500^{\circ}\text{C}$ ) führen zu den geringsten Eindringtiefen der inneren Oxidation (Bild 52). Da diese Ergebnisse auf Messungen an individuellen Proben beruhen, ist mit einer Streuung aufgrund unterschiedlicher Ausgangsproben zu rechnen, die bei den kleinen Oxidgehalten und den geringen Unterschieden die Festlegung von eindeutigen Abhängigkeiten zusätzlich erschwert.

Die auf der Basis der chemischen Sauerstoffanalysen berechneten mittleren  $\text{SiO}_2$ -Gehalte bestätigen im Prinzip die vergleichsweise unbedeutenden Unterschiede der Oxidationszustände verschiedener Proben; alle Proben der Serie weisen einen

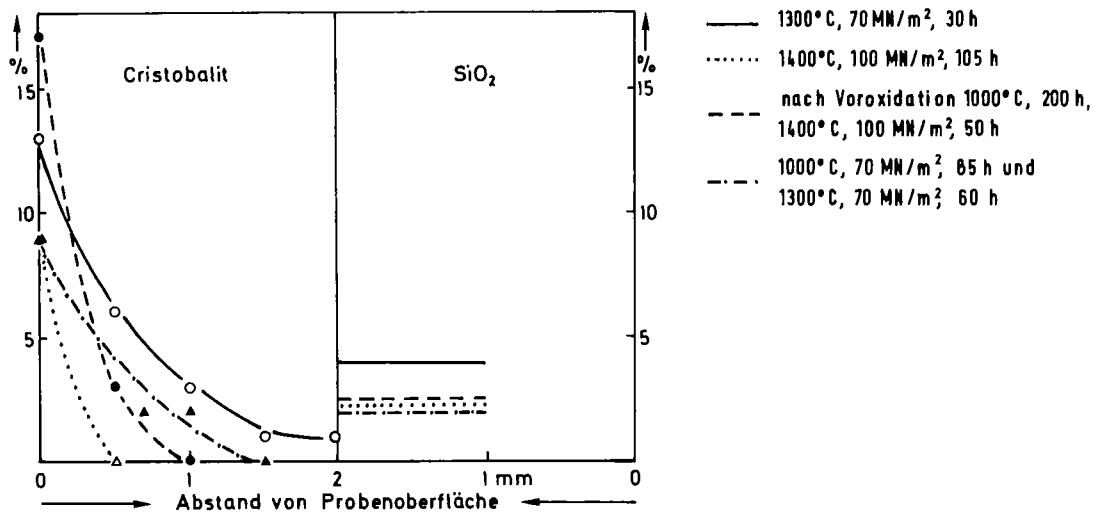


Bild 51: Cristobalitprofil und mittlerer SiO<sub>2</sub>-Gehalt in Kriechproben (Probenhöhe 4 mm) der Serie 4

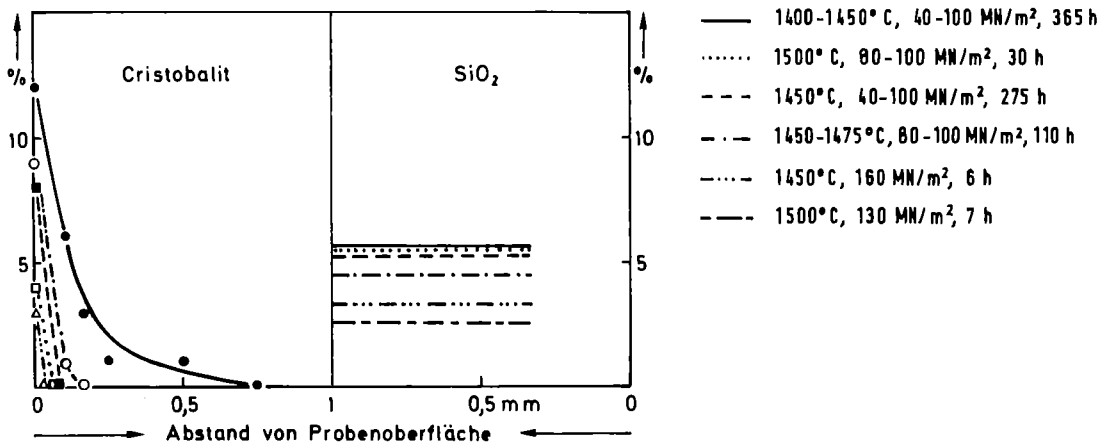


Bild 52: Cristobalitprofil und mittlerer SiO<sub>2</sub>-Gehalt in Kriechproben (Probenhöhe 2 mm, 1400-1500°C) der Serie 4

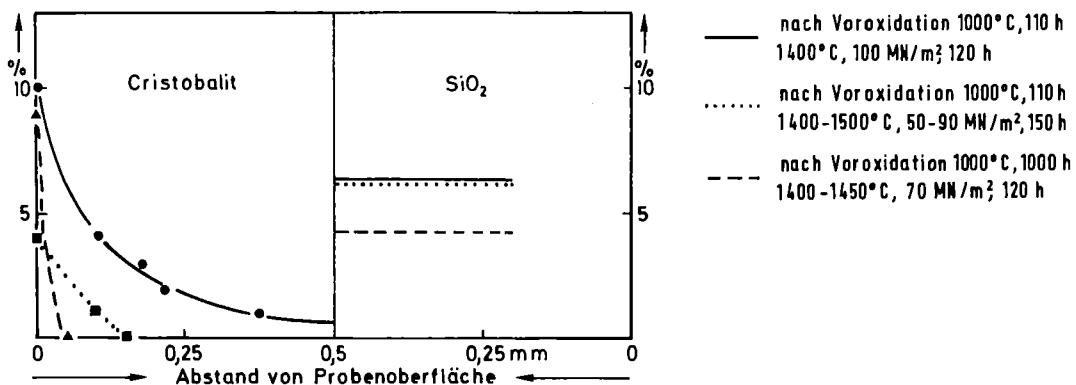
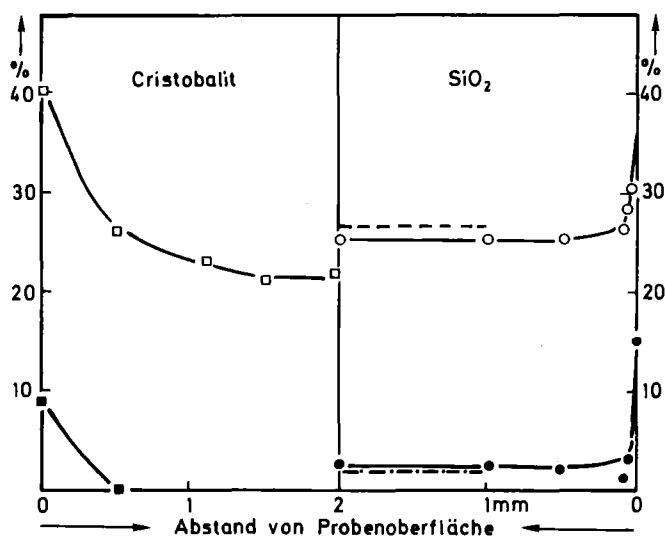


Bild 53: Cristobalitprofil und mittlerer SiO<sub>2</sub>-Gehalt in Kriechproben (Probenhöhe 1mm) der Serie 4 nach verschiedenen Vorglühungen

mittleren  $\text{SiO}_2$ -Gehalt im Probeninnern zwischen 2.0 und 6.3% auf. Für den Anlieferungszustand wird unter denselben Berechnungsvoraussetzungen ein Wert von 1.4% ermittelt (s. Tabelle 2). Die entsprechenden Werte für das Material 3 liegen zwischen den Extremgehalten 3.4 und 32.7% bei einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt im Anlieferungszustand von 3.0%. Da aufgrund der röntgenographischen Analysen gezeigt werden konnte, daß in RBSN-Kriechproben sehr große Cristobalitzkonzentrationsgradienten auftreten können, ist der Vergleich von mittleren  $\text{SiO}_2$ -Gehalten mit Cristobalitzprofilen nicht voll befriedigend. Vielmehr ist die Kenntnis von Sauerstoffprofilen über den gesamten Probenquerschnitt Voraussetzung für einen direkten Vergleich, der Aufschluß über den Gehalt und den Konzentrationsgradienten von eventuell auftretenden amorphen Oxidphasen geben soll. Die Bestimmung der Anteile amorpher Phasen ist für das Verständnis der Hochtemperaturplastizität der untersuchten Werkstoffe von besonderer Wichtigkeit, da das mit dem Glaszustand verbundene Erweichungsverhalten im interessierenden Hochtemperaturbereich das Verformungsverhalten der Proben entscheidend beeinflussen dürfte. Entsprechend den Ausführungen in Abschnitt 4.3 sind mit der Elektronenstrahlmikroanalyse und mit einer Rückstremethode von  $\alpha$ -Teilchen Versuche zur Bestimmung von Sauerstoffprofilen in Kriechproben durchgeführt worden. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Bildern 54 bis 56 dargestellt.

Die gute Übereinstimmung der Mikrosondenuntersuchungen mit den Ergebnissen der chemischen Analyse wird durch Bild 54 sowohl für einen hohen Oxidgehalt (Probenserie 3) als auch für einen sehr geringen Oxidationsgrad (Probenserie 4) dokumentiert. Dadurch wird bestätigt, daß für diese Proben die Bestimmung eines mittleren Sauerstoffgehalts aus pulverisierten Bereichen des Probenzentrums ein realistisches Bild des Sauerstoffgehalts der inneren Probenbereiche ergibt. Der Vergleich dieser Ergebnisse mit den röntgenographisch bestimmten Cristobalitzgehalten läßt weitgehende Schlüsse zu. Im Prinzip werden die stark unterschiedlichen Oxidgehalte der beiden Proben auch durch die Messung der Cristobalitzanteile bestätigt. Die geringfügig kleineren Gehalte an Cristobalitz im Vergleich zu den  $\text{SiO}_2$ -Gehalten lassen die Möglichkeit offen, daß geringe Mengen des chemisch bestimmten Sauerstoffgehalts in einer röntgenamorphen Struktur gebunden auftreten. Falls solche amorphen Gefügebestandteile vorhanden sind, ist ihr prozentualer Anteil jedoch sehr gering; weitergehende Aussagen sind nach dieser indirekten Methode nur mit relativ großen Fehler zu erhalten. Für die Proben aus Bild 54 kann ein vermuteter amorpher Phasenanteil zwischen 0 und 2 (Probenserie 4), bzw. 4% (Probenserie 3) als realistisch angenommen werden.

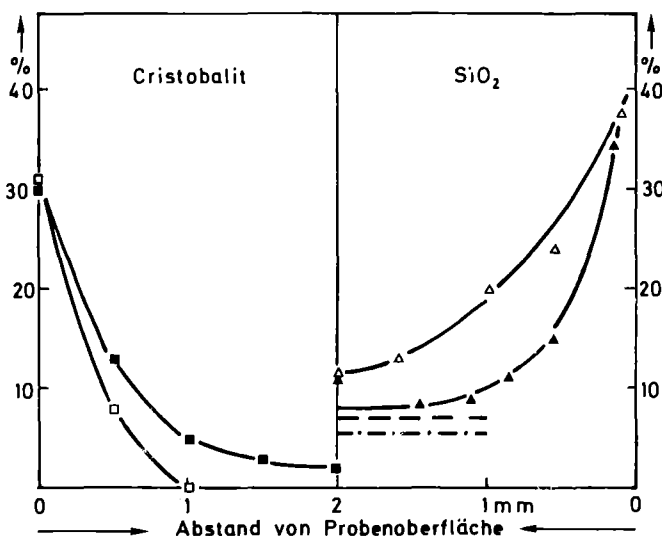


	Röntgen	EMA	chem. Analyse
1	□	○	-----
2	■	●	-----

1: aus Probenserie 3, Aufheizen:  
2°/min, 1300°C, 70 MN/m<sup>2</sup>, 105 h

2: aus Probenserie 4, Aufheizen:  
2°/min, 1400°C, 100 MN/m<sup>2</sup>, 105 h

Bild 54: Cristobalit- und SiO<sub>2</sub>-Profile

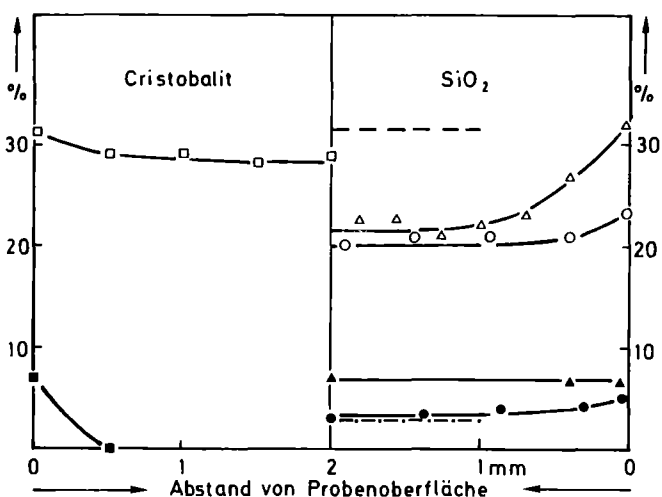


	Röntgen	α-RS	chem. Analyse
1	□	△	-----
2	■	▲	-----

1: aus Probenserie 3; Aufheizen:  
10°/min, 1300°C, Vorglühen: 2 h

2: aus Probenserie 3; Aufheizen:  
10°/min, 1300°C, 70 MN/m<sup>2</sup>, 26 h

Bild 55: Cristobalit- und SiO<sub>2</sub>-Profile in Kriechproben nach verschiedenen Versuchszeiten



	Röntgen	α-RS	EMA	chem. Analyse
1	□	△	○	-----
2	■	▲	●	-----

1: nach Vorglühen  
1000°C, 100 h  
1300°C, 70 MN/m<sup>2</sup>, 92 h

2: nach Schockglühen bei  
1400°C; 0,5 h  
1300°C, 70 MN/m<sup>2</sup>, 27 h

Bild 56: Cristobalit- und SiO<sub>2</sub>-Profile in Kriechproben nach verschiedenen Vorglühungen

In Bild 55 ist für zwei weitere Proben der Serie 3 ein Vergleich der Analysenverfahren angegeben, in den die  $\alpha$ -Rückstremethode einbezogen ist. Die Unterschiede im Gesamt-SiO<sub>2</sub>-Gehalt der beiden Proben, die verschiedene Stadien eines Kriechversuchs repräsentieren, ist relativ gering. Mit beiden Methoden für die Sauerstoffanalyse (chemische Analyse und  $\alpha$ -Rückstreuung) werden für die nur vorgeglühte Probe geringfügig größere Sauerstoffgehalte als für die Probe gemessen, die nach derselben Aufheizperiode 24 h lang belastet wurde. Das scheinbare Abnehmen des Sauerstoffgehalts während des Kriechens bei 1300°C muß mit der Individualität der einzelnen Proben und ihrem unterschiedlichen Oxidationsverhalten, das sehr stark von Gefügeparametern abhängt, (s. Abschnitt 6.2) erklärt werden. Entscheidend ist jedoch, daß im Gegensatz zu langsamer aufgeheizten Proben (s. Bild 49) nach der Aufheizperiode keine meßbare weitere Oxidation im Probeninnern auftritt. Die geringeren Oxidgehalte und das frühere "Ende" der inneren Oxidation ist parallel zu den kleineren Kriechgeschwindigkeiten der schnell aufgeheizten Proben zu sehen. Die in Bild 55 dargestellten Cristobalitprofile dieser Proben zeigen demgegenüber einen deutlichen Anstieg des Cristobalitgehalts in den inneren Probenbereichen während des Kriechversuchs. Der Vergleich mit der rechten Bildhälfte läßt darauf schließen, daß diese Zunahme des Cristobalitgehalts auf Kosten eines amorphen SiO<sub>2</sub>-Anteils erfolgt. Zumindest im Anfangsbereich eines Kriechversuchs kann infolgedessen mit SiO<sub>2</sub>-Glasanteilen, jedoch nur in relativ geringen Konzentrationen (z.B. < 10%) gerechnet werden.

Schließlich werden an zwei weiteren Proben der Serie 3 die vier angewandten Analysemethoden direkt verglichen. Für die Versuche in Bild 56 wurden zwei Proben mit extrem unterschiedlichen Vorbehandlungen und infolgedessen stark unterschiedlichem Kriechverhalten ausgewählt. Sowohl auf dem niederen wie auf dem hohen Oxidationsniveau kommt zum Ausdruck, daß die Ergebnisse mit relativ großen Unsicherheiten behaftet sind. Trotzdem ist aufgrund dieser Ergebnisse zu folgern, daß amorphe Oxidphasen, wenn überhaupt, nur in sehr geringen Konzentrationen in RBSN-Kriechproben auftreten. Die relativ große Streuung der Meßwerte kann zum Teil mit dem inhomogenen Probenmaterial erklärt werden. Lokale Abweichungen von der gemessenen Porosität, der mittleren Porengröße und der chemischen Zusammensetzung können erheblich unterschiedliche Ergebnisse sowohl zwischen den verschiedenen Verfahren als auch zwischen einzelnen Meßschritten eines Verfahrens bedingen. Andererseits ist auch die Genauigkeit der Meßverfahren selbst wegen des schwierigen Bezugs der Einzelergebnisse auf Standardmessungen mit relativ großen Unsicherheiten behaftet.

Die für die Eigenschaften des RBSN besonders wichtigen Gefügeparameter Porosität, von außen zugängliches Porenvolumen und Porenvolumenverteilung wurden nach Oxidations- und Kriechversuchen erneut gemessen, um die während des Kriechens stattfindenden Gefügeveränderungen zu bestimmen. In isothermen Oxidationsversuchen bei  $1000^{\circ}\text{C}$  wurden die in Abhängigkeit von der Versuchsdauer bis 1000 h erfolgenden Veränderungen der Porositätsmerkmale untersucht und in Bild 57 dargestellt. Die Oberflächendeckschichten wurden nach der

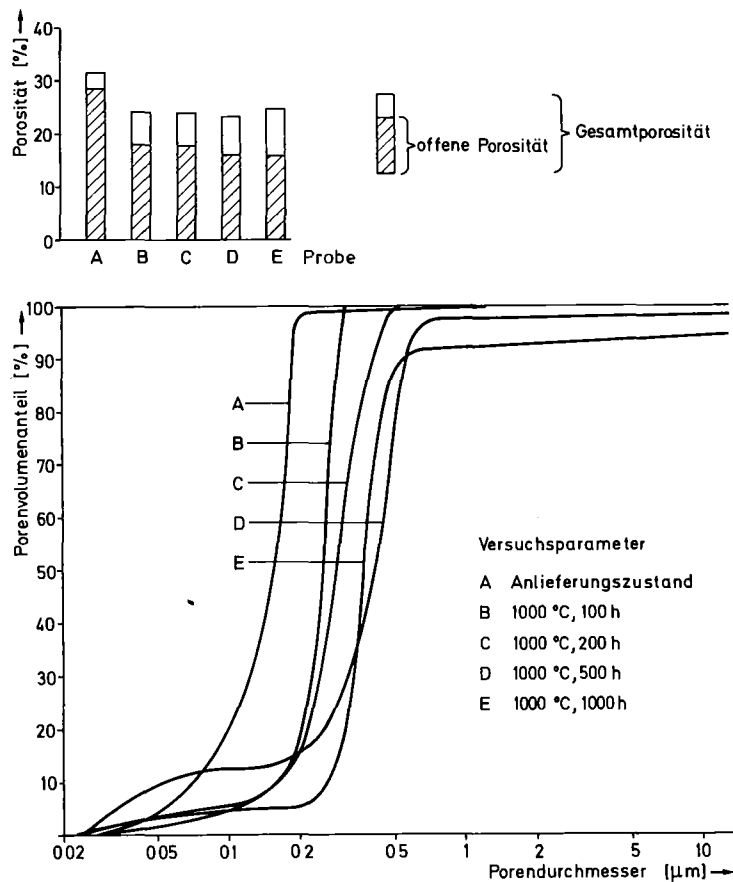


Bild 57: Porosität und Porenvolumenverteilung in Proben der Serie 3 nach verschiedenen Glühzeiten bei  $1000^{\circ}\text{C}$

Oxidation durch Schleifen entfernt, so daß die Messungen die Werte des oxidierten Probeninnern wiedergeben. In dem starken Abfall der offenen Porosität kommt das Phänomen der inneren Oxidation deutlich zum Ausdruck, die im Probeninnern zum Auffüllen und Verschließen von Porenkanälen führt. Die Abnahme der offenen Porosität kommt in diesen Versuchen weniger aufgrund einer Zunahme der geschlossenen Porosität als vielmehr aufgrund eines Anstiegs der Dichte der oxidierten Proben zustande, was nach den Ergebnissen in Bild 49 aufgrund der starken  $\text{SiO}_2$ -Bildung im Innern der Proben zu erwarten war.

Die Veränderung der Durchmesser der Porenkanäle verläuft während dieser Lang-

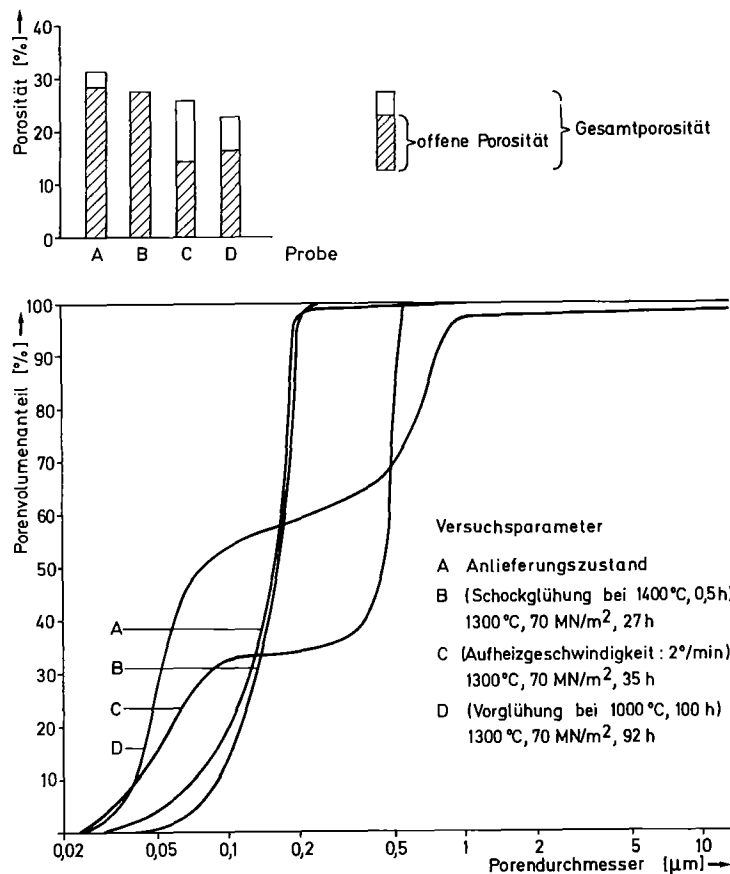


Bild 58: Porosität und Porenvolumenverteilung in Kriechproben der Serie 3

zeitglühungen nicht einheitlich in eine Richtung. Nach dem ersten Oxidationsabschnitt (100 h), während dessen die Gewichts- und Dichtezunahme im wesentlichen abgeschlossen werden, liegt der überwiegende Teil der weiterhin zugänglichen Poren mit einer einheitlichen Porengröße vor, die größer als der Mittelwert der Porengrößen im Ausgangsmaterial ist. Kleinere Poren sowie die geringe Anzahl ursprünglich vorhandener großer Poren sind durch den inneren Oxidationsprozeß praktisch verschwunden. Die Porenradienverteilung ist enger geworden und insgesamt zu größeren Porenweiten verschoben. Aufgrund von Gefügeuntersuchungen kann angenommen werden, daß die scheinbare Aufweitung enger Porenkanäle weniger in einer echten Erweiterung der offenen Querschnitte besteht. Vielmehr kommt durch diese Messung zum Ausdruck, daß die extrem feinverteilte, mit Whiskern und der RBSN-typischen "α-matte" durchsetzte Porosität nach der Oxidation eher in der Form abgerundeter Poren (s. Bild 61) mit gleichmäßigeren Querschnitten vorliegt, deren Größenbestimmung mit der Hg-Porosimetrie zu realistischeren Werten führt, als es bei der Messung an RBSN-Proben im Anlieferungszustand der Fall ist. Nach längeren Zeiten bei 1000°C sind hin-



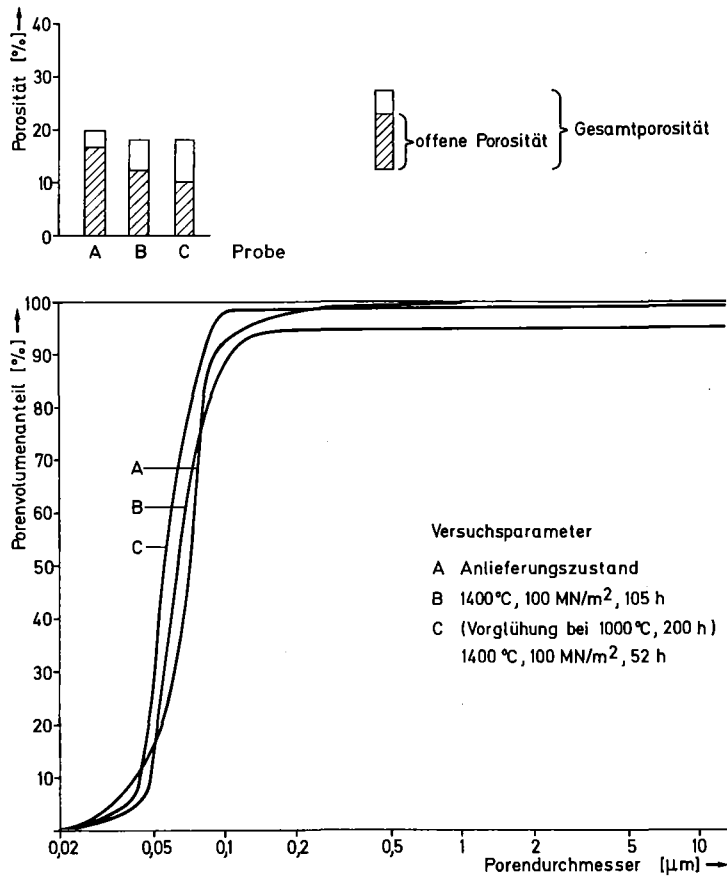


Bild 59: Porosität und Porenvolumenverteilung in Kriechproben der Serie 4

sichtlich der Dichte, der offenen Porosität und des mittleren Porenradius nur noch kleine Änderungen festzustellen; auffallend ist lediglich die allmähliche Entwicklung von sehr großen Poren, die wahrscheinlich auf die fortschreitende Reaktion des  $\text{SiO}_2$  mit  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (46) und die Freisetzung von  $\text{SiO}$ , verbunden mit einem Wiederanstieg der Porosität, zurückzuführen ist.

Im Vergleich zu den lediglich oxidierten Proben weisen Kriechproben wesentlich kompliziertere Verläufe ihrer Porenradienverteilungen auf (Bild 58). Eine Probe, die nach einer Vorglühung bei 1000°C zusätzlich unter Kriechbedingungen bei 1300°C geglüht wurde, hat die enge Verteilung der nur vorgeglühten Probe verloren und weist einen Anteil an kleineren Poren aber auch relativ große Poren auf, wobei das Auftreten der letzteren wohl mit der Kriechverformung und der sie begleitenden Kornverschiebungs- und Rißbildungsprozesse erklärt werden dürfte. Eine nicht voroxidierte, aber unter ähnlichen Kriechbedingungen getestete Probe zeigt ähnliches, wenn auch in den Extremwerten weniger stark ausgeprägtes Verhalten. Eine schockartig voroxidierte Kriechprobe weicht von

der Ausgangsverteilung mit Ausnahme einer geringen Tendenz zur Verengung der Verteilung nicht ab. Entsprechend dieser besonders kriechfesten Probe zeigen auch die Kriechproben der Serie 4 praktisch keine Abweichung von der Ausgangsverteilung mit Ausnahme der Entwicklung von geringen Anteilen sehr großer Poren, die sich besonders bei langen Zeiten stärker bemerkbar macht (Bild 59).

In diesen Ergebnissen spiegeln sich die Zusammenhänge zwischen der inneren Oxidation und dem Kriechverhalten wieder. RBSN, das aufgrund seiner Gefüge- und Porositätscharakteristik der inneren Oxidation kaum unterworfen ist, zeigt bei den gewählten Versuchsbedingungen eine sehr große Kriechbeständigkeit, die nur mit geringen Veränderungen der Porenvolumenverteilung verbunden ist. In RBSN geeigneter Struktur kann jedoch eine erhebliche innere Oxidation auftreten, die zu einem Anstieg der Kriechgeschwindigkeit führt und eine deutliche Veränderung der Porositätsparameter bewirkt.

Die Veränderungen im Gefüge während der Oxidations- und Kriechversuche sind mit lichtmikroskopischen Mitteln nur unzureichend zu beobachten, da die interessierenden Gefügedetails teilweise wegen ihrer zu geringen Ausdehnung, teilweise wegen der ungenügenden Kontrastunterschiede nicht hinreichend aufgelöst werden können. Die Morphologie der Gefüge- und Porositätsveränderungen ist jedoch durch die Rasterelektronenmikroskopie in qualitativer Weise zu beschreiben. Die unterschiedlichen Gefügestände von RBSN-Proben mit sehr starker, bzw. sehr geringer innerer Oxidation werden anhand des Vergleichs einiger Proben der Serie 3 erläutert. Bild 60 zeigt das Bruchgefüge einer Probe, die nach dem schnellen Einführen in den auf Temperatur befindlichen Ofen bei 1375°C 10 min lang geglüht wurde. Unterhalb einer etwa 20 µm dicken Oberflächenoxidschicht ist das unregelmäßige Originalgefüge des RBSN mit groben und feinsten Poren, mit Whiskern und der feinkörnigen "α-matte" unverändert erhalten. Die Poren in der Oxidschicht dürften von Gasblasen, die beim Verlassen der Probe in der Deckschicht eingefangen wurden, herrühren. Das Auftreten dieser Poren und das an anderer Stelle beobachtete Aufplatzen der Gasblasen können als Nachweis für die geringe Viskosität der zunächst glasartigen Deckschicht verstanden werden. In Bild 61 ist im Gegensatz dazu das Bruchgefüge einer Probe mit einer 100 h-Glühung bei 1000°C zu sehen. Die Oberfläche auch dieser Proben ist nach dieser Oxidationsbehandlung weitgehend dicht. Gleichzeitig zu diesem Porenschließprozeß an der Oberfläche hat sich auch das Gefüge im Probeninnern verändert. Die ursprünglich vorhandene Feinstporosität mit den zugehörigen Gefügebestandteilen der Whisker und des α-Faserhaufwerks hat sich in eine gröbere Struktur mit abgerundeten Poren von regelmäßiger Größe verwandelt. Bild 62 zeigt eine Oberflächenaufnahme einer ähnlich behandelten Probe. Während die überwiegende Zahl der Poren be-



Bild 60: Material 3  
Schockglühung  
(1375°C, 10 min),  
Bruchfläche  
REM-Aufnahme  
1180:1

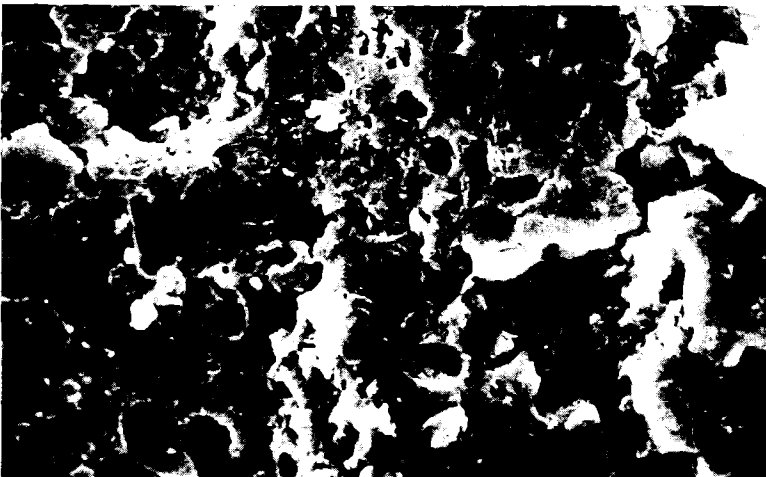


Bild 61: Material 3  
Glühung (1000°C,  
100 h),  
Bruchfläche  
REM-Aufnahme  
2200:1

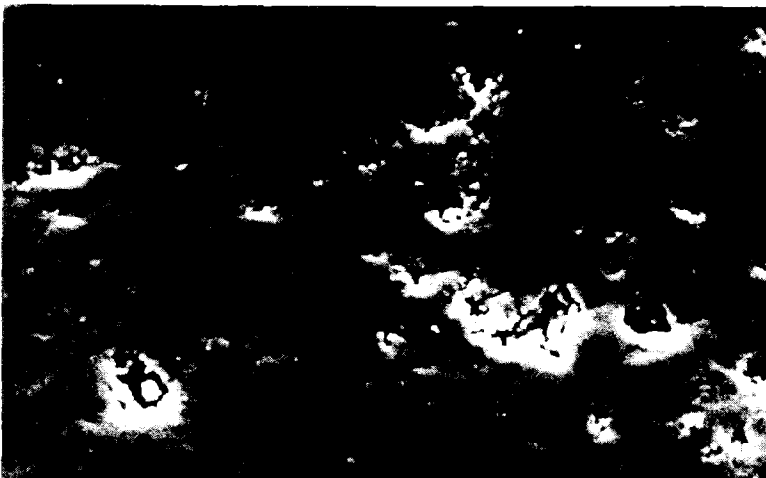


Bild 62: Material 3  
Glühung (1000°C,  
100 h),  
Oberfläche  
REM-Aufnahme  
2280:1



Bild 63: Material 3  
Glühung (1000°C,  
1000 h),  
Oberfläche  
REM-Aufnahme  
490:1

reits geschlossen ist, sind sehr große Poren zumindest unmittelbar an der Oberfläche noch offen. Ansätze zur Kristallisation der Oxidschicht sind nicht zu erkennen, während in Bild 63 nach einer Glühzeit von 1000 h die Ausbildung sehr großer Cristobalitkristalle sichtbar wird.

Die in Bild 64 zusammengestellten Intensitätslinien von energiedispersiven Röntgenmikroanalysen je einer Kriechprobe der Serien 3 und 4 zeigen, daß sich Ca in den Oberflächenoxidschichten der Proben anreichert. Dabei treten jedoch auch in der Oberfläche große Unterschiede in der Ca-Konzentration auf. In Oberflächenbereichen, die während der Hochtemperaturglühung in flüssigem Zustand waren (s. Bild 65) wurden die höchsten Ca-Konzentrationen festgestellt (Bild 64 a,c). In Bild 65 ist eine Ansammlung glasiger Substanz an der Oberfläche einer Kriechprobe zu erkennen, die sich sowohl in der Farbe als auch im Ca- und Fe-Gehalt wesentlich von der umgebenden Oberfläche unterscheidet (vgl. Bild 64 c und d). Die während des Kriechens erzeugten Bruchflächen sind demgegenüber nahezu Ca- und Fe-frei (Bild 64 b und e).

Ca-Anreicherungen in Oberflächenoxidschichten wurden auch durch Mikrosondenuntersuchungen nachgewiesen. Aus dem Ca-Verteilungsbild (Bild 66) geht hervor, daß die Oberflächenoxidschicht Zentren sehr hoher Ca-Konzentration aufweist, im übrigen jedoch praktisch Ca-frei ist. Die Grenzfläche zwischen Deckschicht und Grundmaterial stellt eine mit Ca angereicherte Zone dar, während das Grundmaterial selbst eine gleichmäßige Ca-Verteilung mit einer geringfügig höheren Konzentration als die Oxidschicht aufweist. Die zur Probenoberfläche in Richtung des größeren Sauerstoffpotentials gerichtete Ca-Diffusion erfolgt im porösen, mit einer großen inneren Oberfläche versehenen Grundmaterial schneller als in der relativ dichten Deckschicht. An der Oberfläche kommt es zur Bildung einer Ca-reichen Phase auf der Deckschicht, wobei die umgebende  $\text{SiO}_2$ -Schicht weitgehend frei von Ca ist. Aufgrund der Bildung dieser als Ca-Senke wirkenden Phase an der Oberfläche verarmt das Grundmaterial an Ca, so daß im Probeninnern mit Oxidphasen geringerer Ca-Konzentration gerechnet werden kann.

Daß jedoch auch im Probeninnern viskose Prozesse amorpher Phasen an der Kriechverformungsbeteiligt sind, zeigen die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Anschliffen verformter Proben (Bild 67-69). In diesen Bildern sind Risse im Probeninnern zu sehen, die während der Kriechverformung bei hohen Temperaturen entstanden sind. Daß diese Risse nicht bei der Abkühlung der Proben von der Versuchstemperatur oder bei der Probenpräparation entstanden sind, ist aufgrund der im flüssigen oder erweichten Zustand verformten "Glasfäden und -platten", die die entstehenden Risse überqueren, eindeutig nachzuweisen. Die Beteiligung viskoser Prozesse an der Kriechverformung sowie das

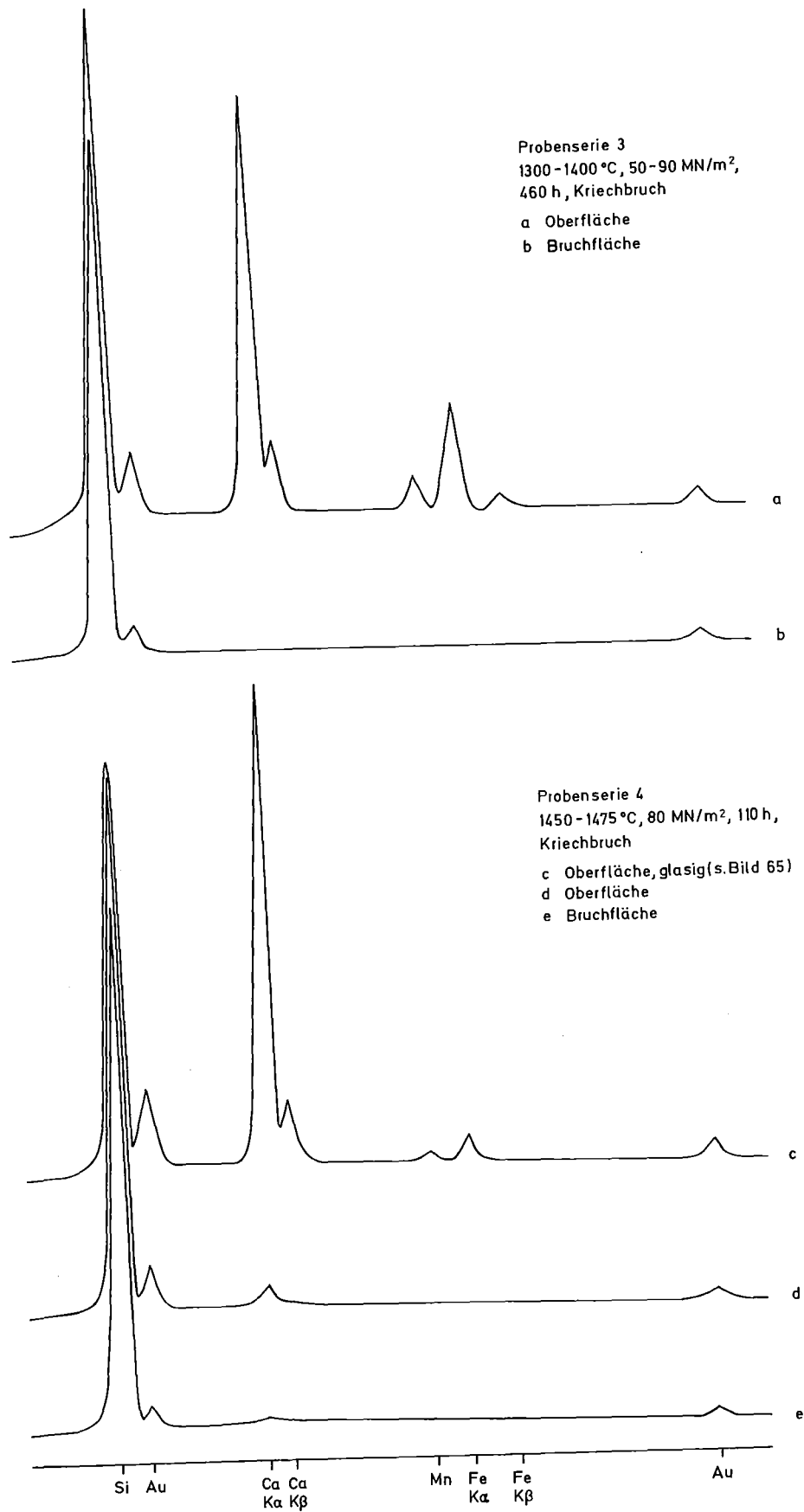


Bild 64: Energiedispersive Analysen an Bruch- und Oberflächen von Kriechproben



Bild 65: Oberfläche einer Kriechprobe (1450-1475°C, 106 h) REM-Aufnahme 220:1

damit gekoppelte Auftreten von Rissen während des Kriechens finden in diesen Bildern ihre optische Bestätigung. Weitere Evidenz für ein in Anwesenheit amorpher Phasen stattfindendes Gleiten von Körnern oder Kornbereichen mit gleichzeitiger Öffnung von günstig orientierten Korngrenzen wird durch Bild 70 gegeben, das beide Vorgänge an Korngrenzen an der Zugoberfläche einer Kriechprobe zeigt. Die sich voneinander entfernenden Begrenzungsflächen von 2 Kornbereichen sind wieder teilweise durch viskos verformte "Flüssigkeitsstege" überbrückt. Schließlich sind in den Bildern 71 und 72 ein von der Zugseite ausgehender RiB (Bild 71, Material 4), sowie eine RiBflanke im Probeninnern (Bild 72, Material 3) zu sehen, die beide während des Kriechens entstanden sind bzw. sich vergrößert haben und für beide Materialien ein die Verformung begleitendes RiBwachstum belegen. Es kann gefolgert werden, daß in beiden Materialsorten (Serie 3 und 4) trotz der unterschiedlichen Kriechgeschwindigkeiten der prinzipiell gleiche Verformungsmechanismus wirksam ist.

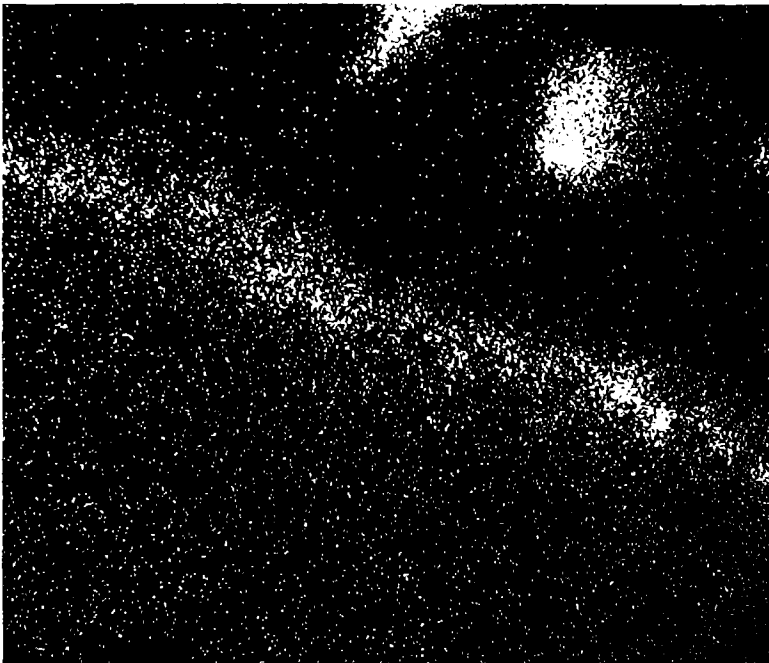
## 6. Diskussion

### 6.1. Einfluß der inhomogenen Spannungsverteilung auf die Kriechergebnisse

Im Gegensatz zur homogenen Spannungsverteilung in einer Zugprobe treten bei der Biegebeanspruchung eines Biegestabes inhomogene Spannungs- und Dehnungsverteilungen im Stabquerschnitt auf. Die Ermittlung des Festigkeits- und Ver-



Bild 66: Randbereich einer  
Kriechprobe  
5000:1



Ca-Verteilungsbild  
5000:1

formungsverhaltens von Biegeproben ist nach den Gesetzen der Biegelehre ohneweiteres möglich, solange die Beanspruchung im elastischen Bereich bleibt. Beim Verlassen des elastischen Bereichs, sei es durch Überschreiten der Streckgrenze oder durch das Aufbringen einer Kriechverformung, ist die Angabe der Spannungsverteilung über dem Biegeprobenquerschnitt im Normalfall nur bei Kenntnis der Verfestigungskurve bzw. der Spannungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit möglich. Aus der inhomogenen und unter bestimmten Versuchsbedingungen auch instationären Spannungsverteilung in einer Biegekriechprobe ergeben sich für die Versuchsdurchführung

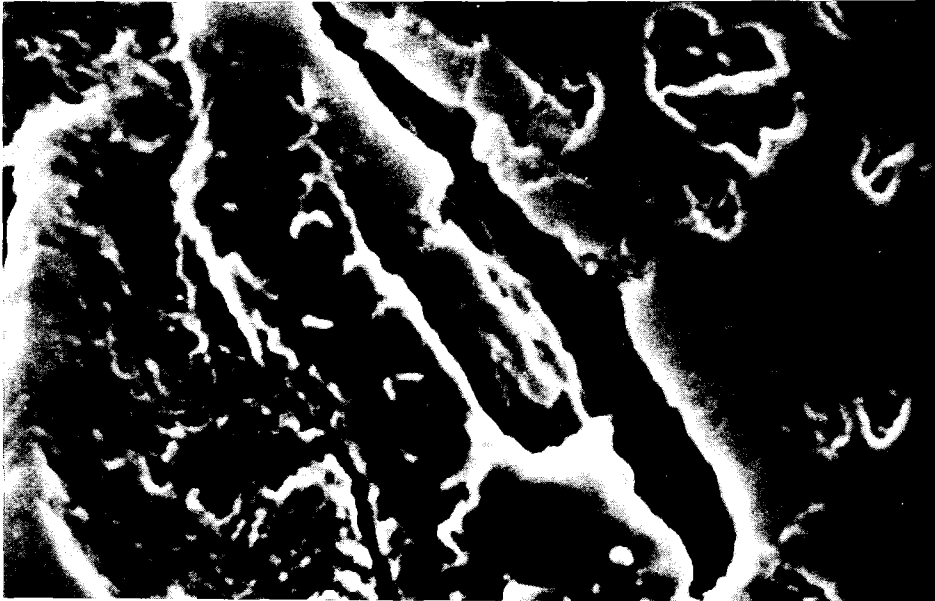


Bild 67: Anschlag einer Kriechprobe (Material 3)  
REM-Aufnahme  
14000:1



Bild 68: Anschlag einer Kriechprobe (Material 3)  
REM-Aufnahme  
22000:1

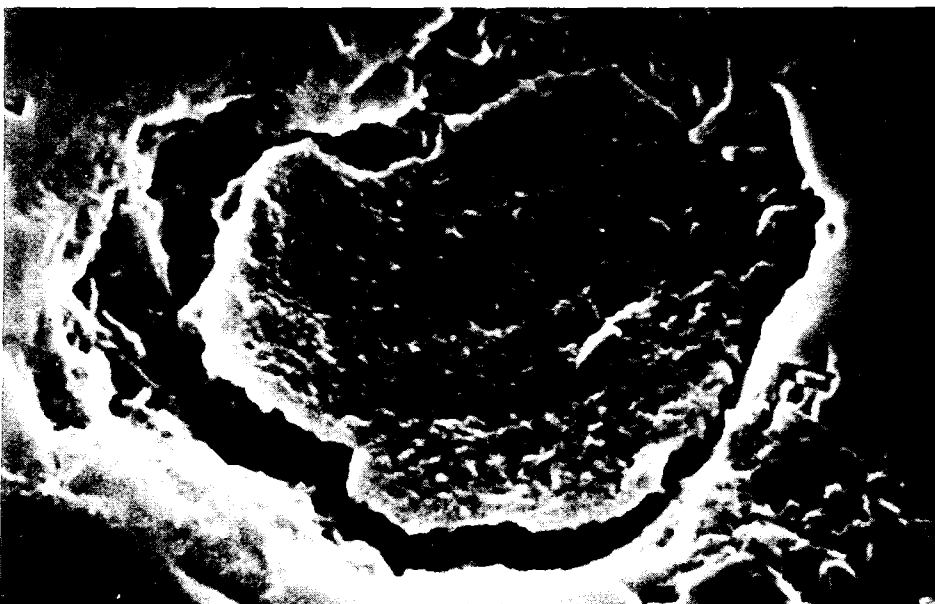


Bild 69: Anschlag einer Kriechprobe (Material 4)  
REM-Aufnahme  
10000:1



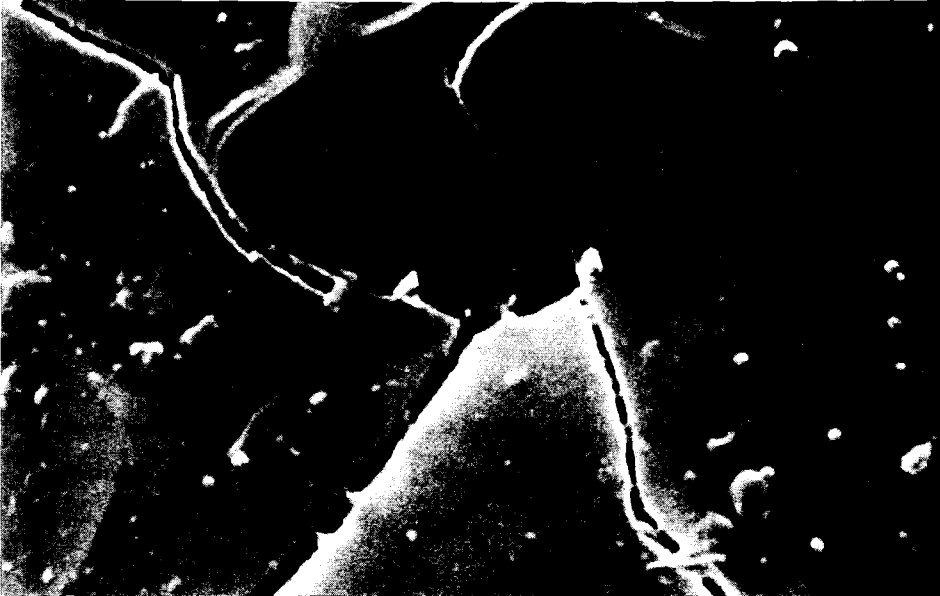


Bild 70: Zugoberfläche einer Kriechprobe (Material 4)  
REM-Aufnahme  
10000:1

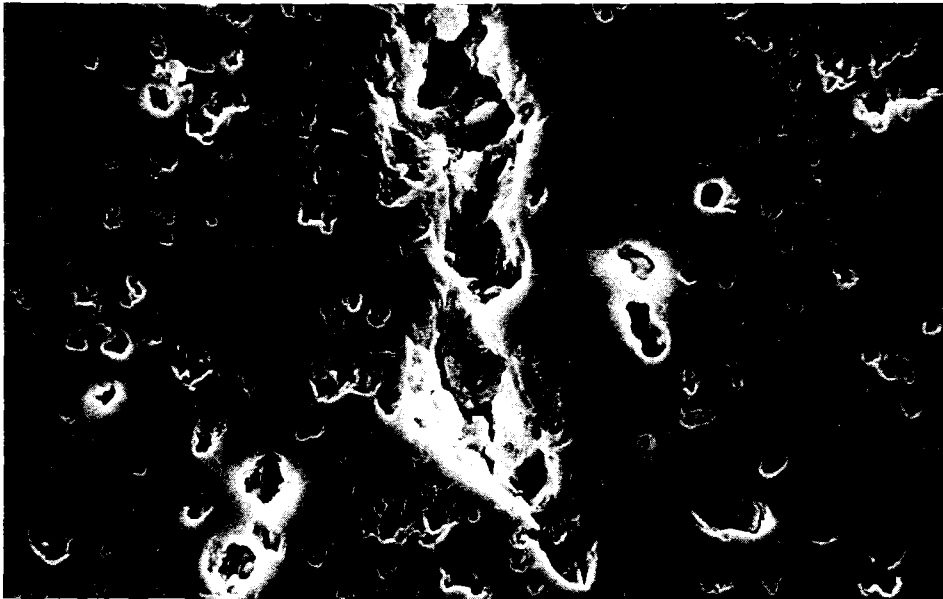


Bild 71: Riß unter der Zugoberfläche einer Kriechprobe (Material 4)  
REM-Aufnahme  
1000:1

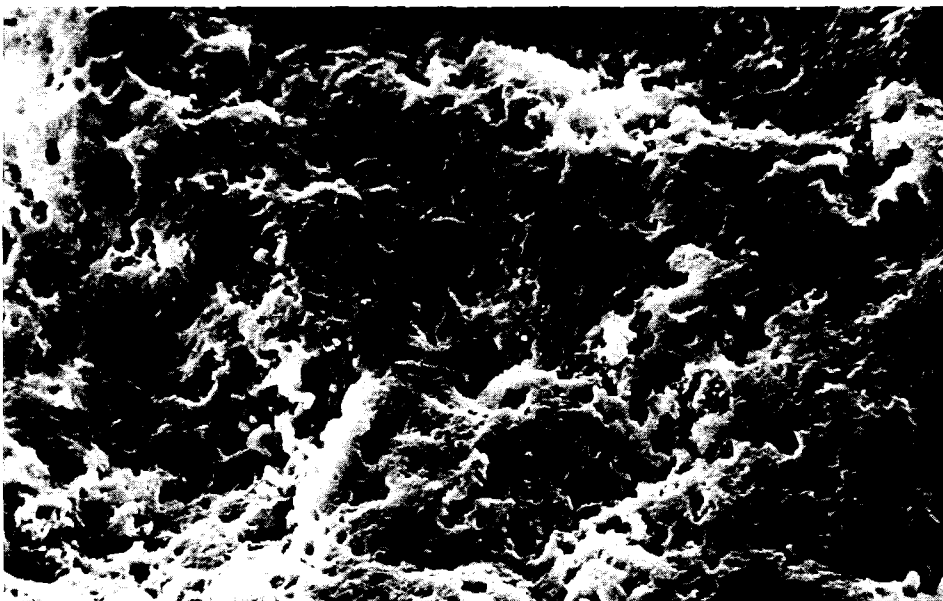


Bild 72: Kriechbruchfläche einer Probe (Material 3)  
REM-Aufnahme  
1000:1

und -auswertung eine Reihe von Konsequenzen, die im einzelnen in ihrer Auswirkung auf die Interpretation der RBSN-Biegekriechergebnisse erläutert werden sollen.

Bei der reinen Biegebeanspruchung einer Stabprobe, die den elastischen Bereich nicht überschreitet, ergibt sich nach Gleichung

$$\sigma_{el}(y) = \frac{M}{J} y \quad (54)$$

eine lineare Verteilung der Spannung  $\sigma_{el}(y)$  über der Biegehöhe (Bild 73 a). (Die verwendeten Bezeichnungen werden entsprechend ihrer Bedeutung in Abschnitt 4.2.1 gebraucht). Die entsprechende Dehnungsverteilung ist aufgrund des Hooke'schen Gesetzes ebenfalls linear:

$$\epsilon_{el}(y) = \frac{M}{JE} y. \quad (68)$$

Die Maximalwerte für Spannung und Dehnung werden in den Randfasern erreicht. Für RBSN kann angenommen werden, daß die Linearität zwischen  $\sigma$  und  $\epsilon$  auch bei den Versuchstemperaturen des Kriechversuchs bis zum Bruch erhalten bleibt (s. Abschnitt 3.1). Die Gleichungen (54) und (68) sind also für die Belastungsphase des Kriechversuchs gültig.

Infolge der Belastung tritt eine zeitabhängige plastische Verformung ein; die Geschwindigkeit dieser Kriechverformung wird am Ort der größten Spannung, in den beiden Randfasern, maximal sein. Wenn die Kriechgeschwindigkeit nicht linear ( $n > 1$ ) von der Spannung abhängt, wird sich wegen der weiterhin linearen Dehnungsverteilung (Bernoulli Hypothese) eine Spannungsumverteilung ergeben, die im Randfaserbereich zu einem Spannungsabbau führt. Im stationären Kriechbereich stellt sich eine neue stationäre Spannungsverteilung

$$\sigma(y) = \frac{M}{J} \cdot \frac{2n + 1}{3n} \cdot \frac{h}{2} \left(\frac{2y}{h}\right)^{1/n} \quad (69)$$

ein /196/, die bei einer stark ausgeprägten Spannungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit (große  $n$ -Werte) einen Abfall der Randfaserspannungen auf  $2/3$  der ursprünglich (elastisch) aufgebrachten Spannung bedeutet. Bei einer linearen Spannungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit bleibt die Spannung während dieses viskosen Fließens über der Biegehöhe linear verteilt; eine Relaxation der Randfaserspannung findet nicht statt. In Bild 73 b sind die sich für die Fälle  $n = 2$  und  $n = 4.5$  ergebenden Spannungsverteilungen nach (69) aufgetragen. Der Wert  $n = 2$  entspricht in etwa der experimentell ermittelten Spannungsabhängigkeit des Kriechens. Unter Zugrundelegung dieses Wertes sind die in der

Arbeit verwendeten Randfaserspannungen im stationären Bereich um etwa 17% zu groß angegeben. Die zunächst während der Belastung erreichten Maximalspannungen relaxieren im Anfangsbereich des Kriechversuchs und führen während dieses Versuchsabschnitts zu einer Abnahme der Kriechgeschwindigkeit um etwa 31%.

Ein Spannungswechsel im stationären Bereich eines Biegekriechversuchs bedeutet, daß der bestehenden Spannungsverteilung entsprechend (69) eine zusätzliche Spannung linearer Verteilung nach (54) überlagert wird. Die Superposition beider Spannungen führt zu einer neuen Verteilung, die nach der Umverteilung der zusätzlichen Spannung nach (69) erreicht wird. Für den Fall einer Spannungserhöhung bedeutet dieser Vorgang, daß das höhere Niveau einer neuen stationären Kriechgeschwindigkeit nach einem Bereich mit abnehmender Kriechgeschwindigkeit erreicht wird (Bild 73 c). Bei einer Spannungsreduzierung wird die neue kleinere Kriechgeschwindigkeit nach einem Zeitraum erreicht, in dem die Randfaserspannung nach der elastischen Teilentlastung wieder angestiegen ist. Die neuen stationären Werte der Spannungsverteilung und Kriechgeschwindigkeit werden dann nach einem Bereich ansteigender Kriechgeschwindigkeit eingestellt (Bild 73 d). Wegen der Relaxation der ursprünglich aufbrachten Randfaserspannung genügt bei einem Spannungsexponenten von 2 eine Spannungsreduzierung um  $> 83\%$  der ursprünglich aufbrachten Spannung, um im Randfaserbereich eine Vorzeichenumkehr der Spannung zu erreichen. In diesem Fall wird trotz der nach wie vor dem Wechsel gleichsinnig aufbrachten Biegebeanspruchung eine zeitweilige Rückverformung der Probe (mit "negativer Kriechgeschwindigkeit") eintreten (Bild 73 e). Beide Verhaltensweisen nach Spannungserhöhungen und -reduzierungen wurden bei den Spannungswechselversuchen der vorliegenden Arbeit beobachtet. Nach Spannungsreduzierungen wurde regelmäßig eine Periode "negativer" Kriechgeschwindigkeit festgestellt, der zum Teil erheblich ausgedehnte Versuchsbereiche ohne meßbare Kriechgeschwindigkeit folgten. Zusätzlich zu den Effekten der Spannungsumverteilung sind bei diesen Versuchen auch anelastische Verformungen zu berücksichtigen, die nach Spannungswechseln zu einer Überlagerung der plastischen Verformung durch Verformungsanteile verzögerter Elastizität führen. Der Grund dafür ist in dem viskosen Verhalten der Korngrenzenphasen zu sehen, das zu einem verzögerten Anstieg der Dehnung und damit der Spannung in den elastisch verformten Körnern führt.

Für die bisher erläuterten Fälle der Spannungsverteilung in der Biegeprobe wurde angenommen, daß das Kriechverhalten unter Zug- und Druckbeanspruchung identisch ist. Bei Erfüllung dieser Voraussetzung ist die Annahme des Zusammenfallens der neutralen Faser mit der Schwerachse der Biegeprobe gültig. Für RBSN ist

diese Voraussetzung jedoch nicht erfüllt, vielmehr wurde experimentell festgestellt, daß für RBSN-Proben im Druckversuch eine etwa 10-fach größere Spannung aufgebracht werden muß, um die gleiche Kriechgeschwindigkeit wie im Zugversuch zu erreichen /189, 211/. Die neutrale Faser wird infolgedessen nicht mehr in der Probenmitte verlaufen, sondern aufgrund des höheren Kriechwiderstands im Druckbereich in Richtung der Druckrandfaser verschoben sein. Unter vereinfachenden Annahmen läßt sich die neue Lage der neutralen Faser mit dem Kräftegleichgewicht am Probenquerschnitt berechnen. Der Verlauf der Spannung über die Biegehöhe  $\sigma_z(y)$  läßt sich unter Verwendung von (56) und der Spannungsabhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit  $\dot{\epsilon} \sim \sigma^n$  z.B. im Zugbereich als

$$\sigma_z(y) = \sigma_{\max,z} \cdot \left(\frac{y}{h_z}\right)^{1/n} \quad (70)$$

angeben /196/. Dabei ist  $\sigma_{\max,z}$  die maximale Spannung an der Randfaser und  $h_z$  der Abstand der neutralen Faser von der Randfaser des Zugbereichs. Eine entsprechende Festlegung gilt für den Druckbereich,

$$\sigma_d(y) = \sigma_{\max,d} \cdot \left(\frac{y}{h_d}\right)^{1/n} \quad (71)$$

Das Gleichgewicht der Normalkräfte im Probenquerschnitt A

$$\int_0^{h_z} \sigma_z(y) dA = \int_0^{h_d} \sigma_d(y) dA \quad (72)$$

führt nach Einsetzen von (70) und (71) zu der Beziehung

$$\frac{h_d}{h_z} = \frac{\sigma_{\max,z}}{\sigma_{\max,d}} \quad (73)$$

Es wird angenommen, daß die Bedingung einer 10-fach größeren Spannung im Druckversuch als im Zugversuch bei gleicher Kriechgeschwindigkeit auch für die Druck- und Zugbereiche einer Biegeprobe gilt. Da die Verformungsgeschwindigkeiten von Druck- und Zugfasern gleichen Abstands von der neutralen Faser identisch sind, können die zugehörigen Spannungen entsprechend der Voraussetzung verglichen werden

$$10 \sigma_{\max,z} \left(\frac{y}{h_z}\right)^{1/n} = \sigma_{\max,d} \left(\frac{y}{h_d}\right)^{1/n}, \quad (74)$$

was sich vereinfacht schreiben läßt als

$$\frac{h_d}{h_z} = 10^{-n} \left( \frac{\sigma_{\max, d}}{\sigma_{\max, z}} \right)^n \quad (75)$$

Nach Einsetzen von (73) erhält man für  $n = 2$  ein Verhältnis von  $h_d/h_z = 0.22$ , was bei einer Probe mit 4 mm Probenhöhe einem Abstand der neutralen Faser von der äußeren Druckfaser von  $h_d = 0.71$  mm entspricht.

Die Spannungsverteilung kann mit der weiteren Bedingung berechnet werden, daß das Moment der Kräfte aus (72) bezüglich der neutralen Faser gleich dem aufgebrauchten Biegemoment  $M$  sein muß

$$b \int_{-h_d}^{h_z} \sigma y \, dy = M. \quad (76)$$

Unter den schon erläuterten Voraussetzungen gilt dann:

$$10 b \sigma_{\max, z} \int_{-h_d}^0 \left( \frac{y}{h_d} \right)^{1/n} y \, dy + b \sigma_{\max, z} \int_0^{h_z} \left( \frac{y}{h_z} \right)^{1/n} y \, dy = M =$$

$$2 b \sigma_{\max, s} \int_0^{h/2} \left( \frac{2y}{h} \right)^{1/n} y \, dy. \quad (77)$$

$\sigma_{\max, s}$  entspricht dabei der Randfaserspannung in einem Versuch mit zentraler Lage der neutralen Faser. Daraus läßt sich das Verhältnis der Randfaserspannungen im Zugbereich bei nichtzentraler und zentraler Lage der neutralen Faser bestimmen

$$\frac{\sigma_{\max, z}}{\sigma_{\max, s}} = \frac{h^2/2}{10h_d^2 + h_z^2}, \quad (78)$$

wobei wieder  $n = 2$  und 10-fach größere Kriechfestigkeit unter Druckbeanspruchung angenommen wird. Dieses Ergebnis (s. Bild 73 f) bedeutet, daß unter den gegebenen Voraussetzungen die Randfaserspannung im Zugbereich aufgrund der Wanderung der neutralen Faser in Richtung des kleiner werdenden Druckbereichs um die Hälfte abnimmt. Die ursprünglich aufgebrauchte Randfaserspannung relaxiert aufgrund dieser Effekte auf etwa 42% der elastisch berechneten Spannung. Damit verformt

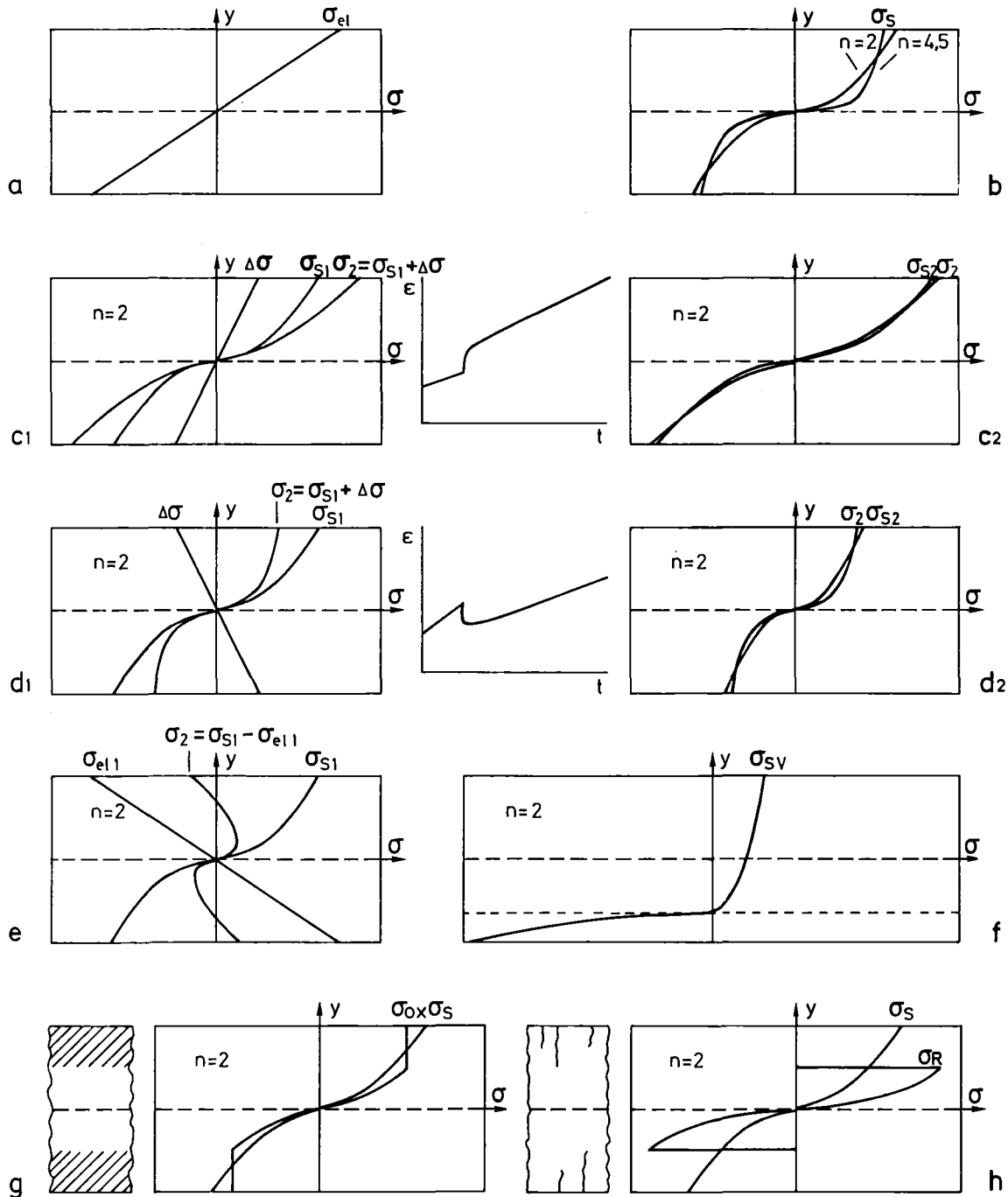


Bild 73: Spannungsverteilung über der Biegehöhe einer Kriechprobe

- a)  $\sigma_{el}$ , im rein elastischen Fall
- b)  $\sigma_s$ , nach Kriechverformung mit unterschiedlichen Spannungsexponenten
- c 1)  $\sigma_2$ , zum Zeitpunkt einer Spannungserhöhung um  $\Delta \sigma$
- c 2)  $\sigma_{s2}$ , nach Spannungsumverteilung
- d 1)  $\sigma_2$ , zum Zeitpunkt einer Spannungsreduzierung um  $\Delta \sigma$
- d 2)  $\sigma_{s2}$ , nach Spannungsumverteilung
- e)  $\sigma_2$ , zum Zeitpunkt der Entlastung
- f)  $\sigma_{sv}$ , bei unterschiedlichem Zug- und Druckkriechverhalten
- g)  $\sigma_{ox}$ , bei Auftreten eines oxidierten Randbereichs mit idealplastischem Verhalten
- h)  $\sigma_R$ , bei Auftreten einer rißbehafteten Randzone

sich eine Biegeprobe mit einer etwa um den Faktor 5.6 kleineren Kriechgeschwindigkeit als eine Zugprobe unter der gleichen nominellen Spannung. Um den gleichen Faktor wird die Kriechgeschwindigkeit während des Anfangsbereichs eines Biegekriechversuchs allein aufgrund der Spannungsumverteilung abnehmen.

Bei den bisher betrachteten Fällen wurde vorausgesetzt, daß die Biegeprobe keine Schichten unterschiedlicher Materialzusammensetzung oder unterschiedlichen Gefügebau enthält. Nach den Ergebnissen in Kapitel 6 sind diese Voraussetzungen für RBSN nicht erfüllt. RBSN kann unter oxidierenden Versuchsbedingungen als beschichtetes Material aufgefaßt werden, das zusätzlich einen erheblichen, zur Oberfläche gerichteten Gradienten der Oxidkonzentration aufweist. Der Einfluß der Oberflächenoxidschicht auf das Kriechverhalten wird wegen der geringen Schichtdicke (z.B. 20  $\mu\text{m}$ ) vernachlässigt. Die inneren Oxidationsprodukte werden jedoch nicht nur einen direkten Einfluß auf die Kriechgeschwindigkeit, sondern - beim Auftreten eines Oxidgradienten - auch auf die Spannungsverteilung in der Biegeprobe ausüben. Dieser Fall soll anhand des Beispiels in Bild 73 g für einen extremen Oxidgradienten betrachtet werden. Es wird angenommen, daß die äußeren, stark oxidierten Probenbereiche im betrachteten Spannungsbereich ideal-plastisches Verhalten zeigen, während im nicht-oxidierten inneren Probenbereich die Spannungsverteilung nach (69) verläuft. Unter diesen Voraussetzungen stellt sich eine geringere Randfaserspannung ein als sie nach (69) berechnet wird. Aufgrund des ideal-plastischen Verhaltens des Randbereichs wird die gemessene Kriechgeschwindigkeit jedoch nicht von den Randgebieten, sondern vom nichtoxidierten Probenkern bestimmt. Wegen der Konstanz des aufgetragenen Moments steigen die Spannungen im Probeninnern an, so daß insgesamt eine höhere Kriechgeschwindigkeit als nach (69) erwartet, gemessen wird. Beim Auftreten von Oxidgradienten und kleinen Eindringtiefen der Oxidation entsprechen die gemessenen Kriechgeschwindigkeiten nicht einem durch innere Oxidation geschwächten RBSN, vielmehr sind die Meßwerte Ausdruck des inhärenten Verhaltens des nichtoxidierten RBSN-Probenkerns, der allerdings unter höheren Spannungen, als nach (69) berechnet, getestet wird.

Trotz der unrealistischen Annahmen eines stufenförmigen Verlaufs der Oxidkonzentration und des ideal-plastischen Verhaltens der oxidierten Zone zeigen diese Überlegungen, daß die Spannungsverteilung in einer Biegeprobe mit einem Gradienten der Oxidkonzentration zu einem weiteren Abbau der Randfaserspannungen führt, was durch eine verstärkte Stützwirkung des inneren, wenig oxidierten Probenkerns ausgeglichen wird. Eine Zugprobe wird unter denselben Voraussetzungen jedoch ähnliches Verhalten zeigen, so daß sich das Verhältnis der Kriechgeschwindigkeiten im Zug- und Biegeversuch aufgrund dieser Phänomene

nicht ändert.

Schließlich ist aufgrund der experimentellen Ergebnisse zu erwarten, daß Risse unterkritischer Länge während des Kriechversuchs wachsen und nach relativ geringen Kriechdehnungen zum Bruch der Probe führen. Dabei werden Probenbereiche zunehmender Dicke entlastet, so daß die aufgeprägte Spannung vom dünner werdenden Probenkern aufgenommen wird (Bild 73 h). Entsprechend der Schwächung des tragenden Querschnitts sollte die Kriechgeschwindigkeit während des Kriechversuchs ansteigen.

Die Überlagerung der anhand von Bild 73 diskutierten Einflüsse, deren Auftreten beim Biegekriechen des RBSN erwartet werden muß, führt zu einer unübersichtlichen Situation bei der Bestimmung der wirksamen Spannung. Sowohl bei der Angabe des Betrags der Kriechgeschwindigkeit als auch ihrer Abhängigkeit von der Zeit ist mit relativ großen Abweichungen gegenüber einer Probe zu rechnen, die sich in einem homogenen und stationären Spannungszustand befindet. Unter bestimmten Voraussetzungen können diese Abweichungen berechnet werden; sie sind im vorliegenden Abschnitt angegeben. Die Verwendung von Biegeproben führt jedoch bei der Bestimmung der Temperatur- und Spannungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit sowie beim Vergleich verschiedener Probensorten untereinander zu Ergebnissen, die mit denen aus einer Versuchsführung mit homogener Spannungsverteilung zu vergleichen sind.

## 6.2. Oxidation und ihr Einfluß auf das Kriechen

Ein zentrales Ergebnis der vorliegenden Arbeit ist in der Feststellung zu sehen, daß RBSN-Kriechproben unter bestimmten Voraussetzungen, die im Gefügebau begründet sind, einem erheblichen Atmosphäreneinfluß beim Kriechen in der Weise unterliegen, daß oxidierende Versuchsbedingungen zu einer starken Verringerung des Kriechwiderstands gegenüber der im Vakuum gemessenen Kriechfestigkeit führen. Dieser partielle Atmosphäreneinfluß bedeutet gleichzeitig, daß stark ausgeprägte Unterschiede im Kriechverhalten an Luft zwischen RBSN-Chargen unterschiedlichen Gefügebaus auftreten, die mit den herkömmlichen Parameterabhängigkeiten (z.B. der Porosität) vergleichbarer Keramiken nicht mehr erklärt werden können. Es ist zwingend, auch diese Ergebnisse auf unterschiedliche oxidationsbedingte Gefügestände zurückzuführen.

Parallel zur unterschiedlichen Kriechfestigkeit werden sehr eindrucksvolle Unterschiede im Oxidationsverhalten festgestellt. Probenchargen geringer Kriechfestigkeit können einen Oxidationsgrad erreichen, bei dem der innere Probenbereich bis zu etwa einem Drittel aus Oxidationsprodukten ( $\text{SiO}_2$ ) be-



steht. Die maximal erreichbaren inneren Oxidationskonzentrationen kriechfester Materialien sind im Vergleich dazu um den Faktor 5 kleiner.

Die erheblichen Unterschiede im Oxidationsverhalten verschiedener RBSN-Sorten sind nur unter Berücksichtigung der Besonderheiten der RBSN-Oxidation zu verstehen. Das poröse Ausgangsmaterial bietet der angreifenden Oxidation sowohl eine äußere als auch innere Oberfläche an, deren relative Bedeutung für das Oxidationsergebnis durch den freien Zugang des Sauerstoffs in die Poren entschieden wird. Da die Oxidation des RBSN passivierend verläuft, ist bei vorgegebener Porosität des Ausgangsmaterials eine umso stärkere innere Oxidation zu erwarten, je länger die Zugänglichkeit zu der inneren Oberfläche erhalten bleibt, bevor eine geschlossene Oberflächendeckschicht entstanden ist. Die entscheidenden Materialparameter sind in der offenen Porosität und in den effektiven Porengrößen zu sehen, durch die der Zugang zum Probeninnern erschlossen wird.

Um die Abhängigkeit des Ausmasses der inneren Oxidation von diesen Porositätsparametern zu diskutieren, wird in einer modellhaften Überlegung (Bild 74)

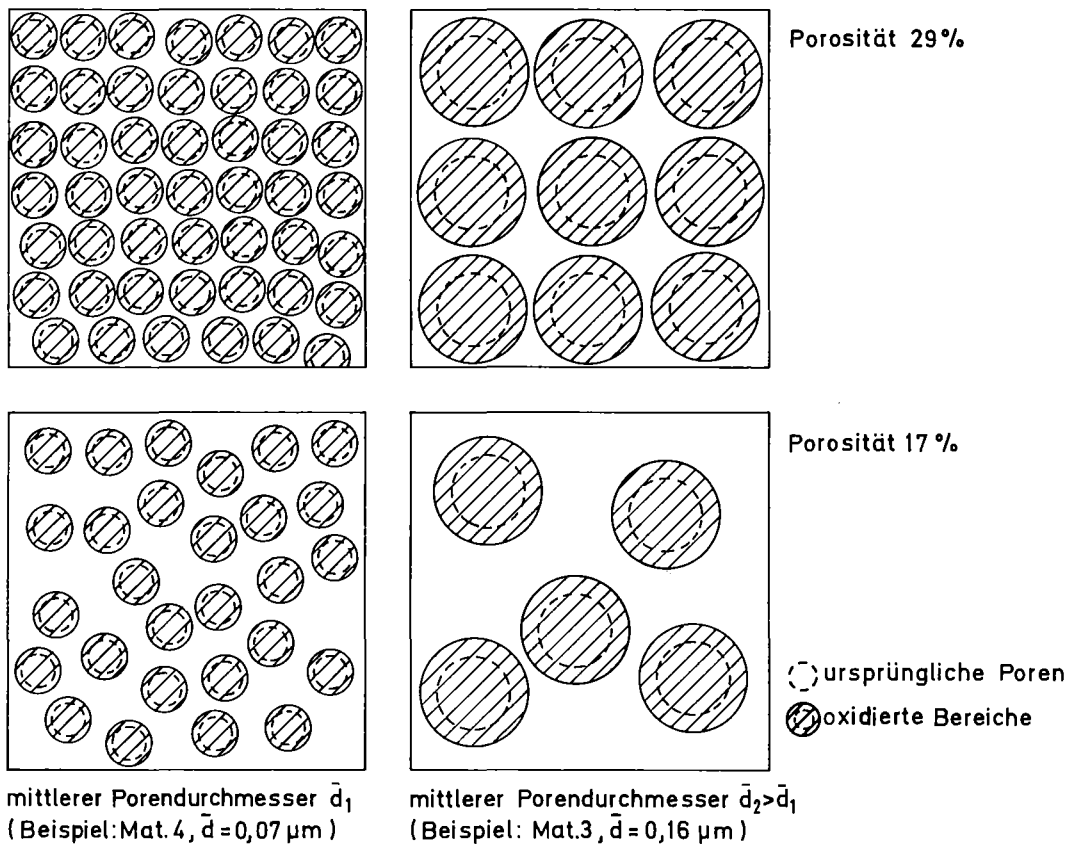


Bild 74: Modell der bis zum Porenverschluß fortschreitenden Oxidation von RBSN unterschiedlicher Porosität und Porengrößen

die Oxidation einer ebenen Probenschicht bis zu dem Zeitpunkt verfolgt, an dem die ursprüngliche Porosität dieser Ebene aufgrund der oxidationsbedingten Volumenzunahme verschwunden ist. Der zu diesem Zeitpunkt erreichte Oxidationsgrad wird als der maximal erreichbare Wert angesehen. Effekte von weiteren Reaktionen z.B. zwischen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{SiO}_2$  werden vernachlässigt.

In Bild 74 ist die Porengrößenverteilung durch eine mittlere Porengröße bei gleicher Porosität ersetzt. Bei konstanter mittlerer Porengröße nimmt der maximale Oxidationsgrad der in Bild 74 betrachteten Probenebene mit der Porosität linear zu. Bei der im Material 4 vorhandenen offenen Porosität von 17% beträgt der zum Verschließen der Porosität notwendige, maximale Oxidationsgrad 29% (37 Vol%), beim Material 3 (29% offene Porosität) dagegen 55% (64 Vol%). Unter der Annahme gleicher Porengrößen ist jedoch die Zeit bis zum Erreichen dieses Oxidationsgrades für beide Materialien gleich groß. Wird dagegen bei konstanter Porosität die mittlere Porengröße variiert, so bleibt zwar der maximale Oxidationsgrad in der betrachteten Probenebene konstant; die Zeit bis zum Porenverschluß nimmt jedoch wegen der größeren benötigten Schichtdicke bei größeren Poren zu. Da zudem für die Oxidation ein parabolisches Zeitgesetz gültig ist, steigen die für die ungehinderte innere Oxidation zur Verfügung stehenden Zeiten mit zunehmenden Porengrößen stark an.

Die anhand von Bild 74 diskutierten Abläufe sind für die Oxidation in oberflächennahen Bereichen der Proben gültig; die berechneten maximalen Oxidationsgrade erscheinen aufgrund der Messungen (Kap. 5.10) realistisch. Für die innere Oxidation sind jedoch weitere Parameter zu berücksichtigen.

Eine einfache Abschätzung zeigt, daß mit dem Sauerstoffangebot, das bei Reaktionsbeginn durch die in den Proben befindliche Luft bereitgestellt wird, weniger als 1 Zehntel der inneren Oberfläche von RBSN mit einer monomolekularen  $\text{SiO}_2$ -Schicht zu belegen ist. Mit Ausnahme dieser vernachlässigbaren Sauerstoffmenge wird der gesamte Sauerstoffgehalt für die Oxidation durch Diffusion ins Probeninnere transportiert. Dabei wird der eindringende Sauerstoff wegen der großen Oxidationsneigung des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  an den äußeren Porenden reagieren und zu einer von außen nach innen abnehmenden Belegung der Porenwände mit  $\text{SiO}_2$  führen. In Konkurrenz zu der Diffusion der Oxidationspartner durch diese Schichten tritt der Sauerstofftransport durch Gasdiffusion in den Porenkanälen auf, der die innere Oxidation ermöglicht. Eine gleichmäßige Oxidation in den Innen- und Außenbereichen der Probe und damit ein konstanter Oxidgehalt über den Probenquerschnitt wird dann auftreten, wenn der auf der Gasdiffusion beruhende Sauerstofftransport ins Probeninnere schneller als die Diffusion durch

die  $\text{SiO}_2$ -Schicht erfolgt. Diese Bedingung ist am ehesten bei Temperaturen erfüllt, bei denen die Diffusion bzw. Permeation durch die Glasschichten noch keine größere Bedeutung erlangt. Mit ansteigender Temperatur nimmt dieser Sauerstofftransport durch die Oxidschicht und damit die Oxidationsgeschwindigkeit exponentiell zu, während das weitere Eindringen des Sauerstoffs in die Porenkanäle demgegenüber zunehmend erschwert wird. Infolgedessen kann es schon bei relativ kleinen inneren Oxidationsgraden zum Porenverschluß in den äußeren Probenbereichen und damit zu großen  $\text{SiO}_2$ -Konzentrationsgradienten kommen. In Bild 75 sind die dabei auftretenden zeitabhängigen Oxidationsabläufe für 2 RBSN-Sorten mit unterschiedlichen Porengrößen modellhaft dargestellt.

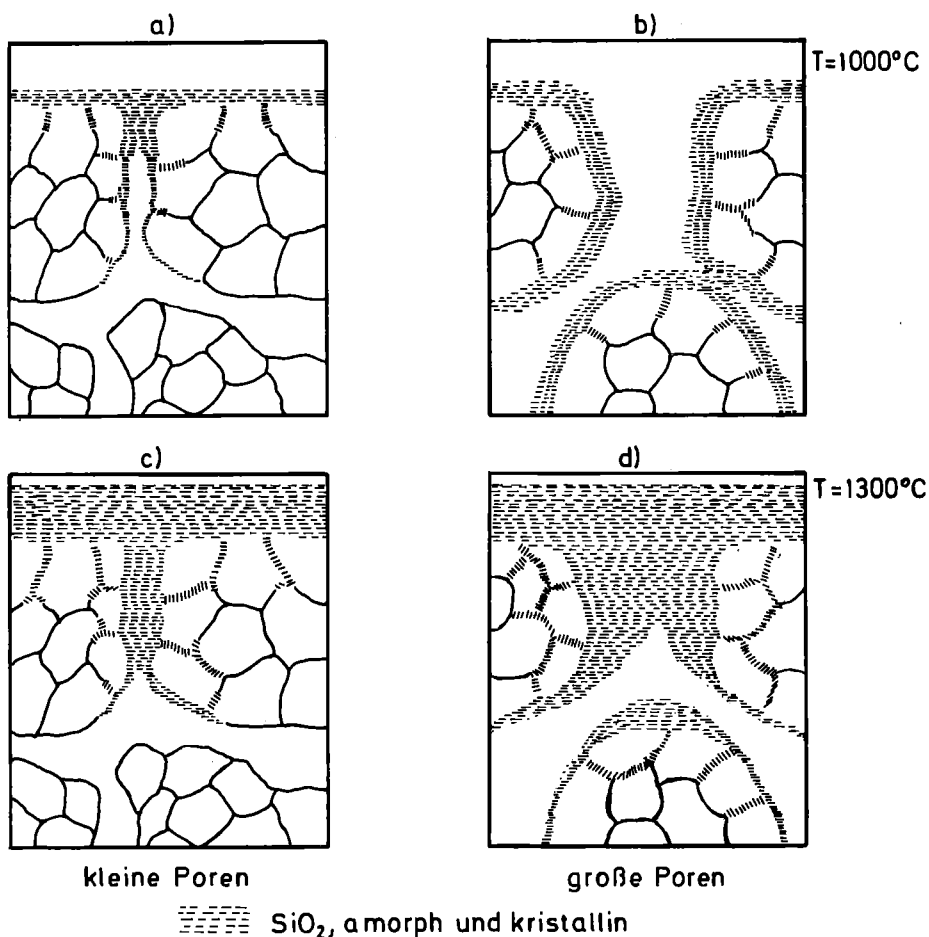


Bild 75: Modell der Oxidation von RBSN verschiedener Porengrößen bei 1000 und 1300°C

Zusammen mit den anhand von Bild 74 erläuterten Abhängigkeiten kann das Oxidationsverhalten wie folgt erklärt werden. Bei mittleren Temperaturen (z.B. 1000°C) ist die Oxidationsgeschwindigkeit, bzw. die Diffusionsgeschwindigkeit durch die gebildeten  $\text{SiO}_2$ -Schichten vergleichsweise klein, so daß nach Erreichen einer bestimmten Oxidschichtdicke das Eindringen des Sauerstoffs in das Probeninnere bevorzugt ist. Diese Schichtdicke wird im folgenden als Übergangs-

schichtdicke bezeichnet. Während der Versuchszeit, die zum Erreichen dieser Übergangsschichtdicke notwendig ist, wird immer ein Oxidgradient zu messen sein. Wenn die mittlere Porengröße des Materials kleiner als die Übergangsschichtdicke ist, bleibt das Probeninnere auch nach längeren Zeiten von innerer Oxidation weitgehend frei (Bild 75a). Im umgekehrten Fall nähern sich die Oxidkonzentrationen im Probeninnern denen der Außenbereiche an, so daß das Oxidprofil allmählich einen konstanten Verlauf annimmt (Bild 75b). In diesem Fall gelten die anhand von Bild 74 erläuterten Verhältnisse in allen Probenbereichen.

Die Untersuchungen an den RBSN-Sorten mit verschiedenen Porengrößen erlauben, diese entscheidende Übergangsschichtdicke in etwa anzugeben. Da das Material 4 im Gegensatz zum Material 3 auch nach sehr langen Oxidationszeiten bei  $1000^{\circ}\text{C}$  einen großen Oxidgradienten zeigt, wird die Übergangsschichtdicke bei  $1000^{\circ}\text{C}$  zwischen  $0,05$  und  $0,12\ \mu\text{m}$  liegen<sup>x</sup>. Materialien mit einer kleineren mittleren Porengröße können einen Porenverschluß erreichen, bevor die innere Oxidation fortgeschritten ist, während Materialien mit größeren Poren bei  $1000^{\circ}\text{C}$  einem über die Probenhöhe konstanten Oxidgehalt zustreben.

Die Übergangsschichtdicke nimmt mit steigender Temperatur zu, da die Sauerstoffpermeation durch die  $\text{SiO}_2$ -Schicht stärker von der Temperatur abhängt als die Gasdiffusion in den Porenkanälen. Die experimentellen Ergebnisse bestätigen den Anstieg bei  $1300^{\circ}\text{C}$  auf einen Wert  $> 0,12\ \mu\text{m}$ : Bei diesen hohen Temperaturen sind die Poren bei allen untersuchten Probensorten zu verschließen, bevor die innere Oxidation zu ähnlichen Werten wie in den Probenaußenbereichen fortgeschritten ist (Bild 75c,d). Auch nach sehr langen Glühzeiten (z.B. 500 h) beträgt der Gesamtoxidationsgrad des Materials 3 bei  $1300^{\circ}\text{C}$  nur  $1/4$  des Wertes bei  $1000^{\circ}\text{C}$  /210/. Der Parameter Aufheizgeschwindigkeit spielt dabei nur insofern eine Rolle, als bei nicht schockartigem Aufheizen notwendigerweise Versuchsabschnitte bei tieferen Temperaturen (mit innerer Oxidation) auftreten.

Diese Überlegungen gelten nur für Oxidationsversuche, bei denen die Probe nicht gleichzeitig Kriechbedingungen unterworfen werden. In Kriechversuchen ändert sich das Verhalten dahingehend, daß aufgrund der Kriechverformung Störungen (z.B. Risse) im Aufbau der Oberflächendeckschichten auftreten, die dem Sauerstoff verstärkten Zugang zum Probeninnern verschaffen, so daß die resultierenden Oxidgradienten eine Abschwächung bei insgesamt höherer Oxidkonzentration gegenüber dem unbelasteten Fall zeigen. Weiter in die gleiche

---

<sup>x</sup>Die angegebenen Grenzwerte entsprechen den Oxidschichtdicken, die dem maximal erreichbaren Oxidationsgrad der beiden Materialien 3 und 4 entsprechen (s. Bild 74).

Richtung weisende Korrekturen am vorgelegten Modell sind beim verstärkten Auftreten sehr großer Poren anzubringen, was jedoch für die hier untersuchten Probenreihen nicht notwendig erscheint.

Die Beeinflussung des Kriechverhaltens durch die Oxidation kann in der folgenden Weise erklärt werden. Die Umwandlung des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zu  $\text{SiO}_2$  bedeutet eine Zerstörung des ursprünglichen Kristallaufbaus und die Ausbildung einer neuen Struktur. Durch den damit verbundenen Übergangszustand, der durch eine "atomare Unordnung" gekennzeichnet ist, wird eine Verformung durch viskoses Fließen ermöglicht /60/. Die Oxidation, durch die ein Teil des Gefüges in amorphe Oxidphasen umgewandelt wird, tritt bevorzugt an den Stellen auf, die der Oxidation am ehesten zugänglich sind (Poren, Korngrenzen). Für den Verformungsmechanismus bedeutet das, daß nichtoxidierte  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Körner durch das viskose Fließen amorpher Korngrenzenphasen aufeinander gleiten können.

Die entstehenden  $\text{SiO}_2$ -Glasschichten stellen eine Senke für metallische Verunreinigungen wie Ca und Mg dar. Die Anreicherung dieser Elemente in glasigen Bereichen besonders an der Oberfläche wird sowohl in den eigenen Experimenten als auch in der Literatur mehrfach nachgewiesen /187, 212, 213/. Der in den eigenen Untersuchungen beobachtete flüssige Zustand dieser Ca-reichen Phasen ist aufgrund der Zustandsdiagramme zu erwarten /214/, die eine tiefere Liquidustemperatur dieser Phasen mit höherem Ca-Gehalt angeben. Eine Abnahme der Kriechfestigkeit beim Auftreten dieser Oxidphasen ist infolgedessen verständlich.

Für das Kriechverhalten der untersuchten Werkstoffe ist die Verteilung der niedrigviskosen Glasphasen im Gefüge außerordentlich wichtig. Aufgrund unbefriedigender Untersuchungsverfahren ist jedoch ihre Festlegung noch nicht gesichert. Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit ergaben, daß die gemessenen  $\text{SiO}_2$ -Gehalte auch nach kurzen Versuchszeiten größtenteils kristallin bei einer relativ geringen Ca-Konzentration im Probeninnern vorliegen. Ca-Anreicherungen - in stark inhomogener Verteilung - werden dagegen an der Probenoberfläche nachgewiesen. Die Triebkraft für eine zur Oberfläche gerichteten Ca-Diffusion ist in der Bildung Ca-reicher Glasphasen an der Oberfläche zu sehen, die zu einer Ca-Verarmung an der Grenzfläche zwischen Deckschicht und Grundmaterial führt /212/. Es ist infolgedessen wahrscheinlich, daß neben einer sekundären Kristallisation des  $\text{SiO}_2$  zu Cristobalit auch eine Abreicherung des Probeninnern an Ca und niedrigviskosen Glasphasen auftritt, die beide zu einer zunehmenden Behinderung von Gleitprozessen zwischen den  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Körnern führen.

In diesem Zusammenhang sind auch elektronenmikroskopische Untersuchungen an HPSN /215/ interessant, die den Nachweis einer unvollständigen Benetzung der

$\text{Si}_3\text{N}_4$ -Körner durch die amorphe Korngrenzenphase bei Raumtemperatur erbringen. Eine vollständige Benetzung ist eventuell bei hohen Temperaturen zu erwarten, wenn die Grenzflächenspannung zwischen der amorphen Korngrenzenphase und den  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Körnern kleiner ist als die Grenzflächenspannung zwischen 2  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Körnern. In dem Maße, wie sich dieses Verhältnis mit fallenden Temperaturen umkehrt, nimmt die Benetzung der Körner ab, so daß sich die amorphe Phase bevorzugt an Punkte, wo mehrere Körner zusammenstoßen, zurückzieht. In entsprechender Weise kann auch beim RBSN eine temperaturabhängige Benetzung der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Körner durch Glasphasen auftreten, so daß z.B. das bei Raumtemperatur vorgefundene Verteilungsbild des Ca die Verhältnisse bei hohen Temperaturen nicht widerspiegelt. Bei hohen Temperaturen ist vielmehr mit einer gleichmäßigen Verteilung der Ca-reichen Glasphasen an der Oberfläche zu rechnen, die sich jedoch in der Ca-Konzentration, Viskosität und im Massenanteil deutlich von den Oxidphasen im Probeninnern unterscheiden dürften.

Insgesamt ist durch die Oxidation eine Beschleunigung des Kriechens gegenüber einem nichtoxidierten RBSN festzustellen, deren Wirkung jedoch durch den Ca-Verlust im Probeninnern und durch die Kristallisation der zunächst als amorphe Phasen entstehenden Oxidationsprodukte in den frühen Versuchsstadien eine starke Abschwächung erfährt.

### 6.3. Kriechmechanismus

Das Kriechverhalten des RBSN ist durch einen komplexen, aus einer einzigartigen Kombination von Eigenschaften und Werkstoffparametern resultierenden Verformungsmodus charakterisiert, der in keinem der bekannten Kriechmodelle seine Entsprechung findet. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist weder in einer plastischen Verformung aufgrund von Versetzungsbewegungen noch in einem spannungsgerichteten Materialtransport aufgrund von Diffusionsvorgängen zu sehen, wenn gleich zahlenmäßig nicht angebbare Verformungsanteile durch diese Vorgänge zur Gesamtverformung beitragen können. Korngrenzengleiten ist nach dem Verständnis der klassischen Modelle als Kriechmechanismus für RBSN ebenfalls nicht zu übernehmen. Gegenüber den in Kapitel 2 erläuterten grundsätzlichen Möglichkeiten der Hochtemperaturverformung keramischer Stoffe sind für den Fall des RBSN eine Reihe weiterer Phänomene zu interpretieren und bei der Festlegung des Kriechmechanismus zu berücksichtigen.

Das Kriechverhalten des RBSN ist im wesentlichen durch drei wichtige Werkstoffeigenschaften und -parameter bedingt: die inhärente Kriechfestigkeit des  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , das poröse Gefüge und das Oxidationsverhalten des RBSN. Die inhärente Kriechfestigkeit des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  führt dazu, daß die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Körner im betrachteten Spannungs-

und Temperaturbereich nur elastisch verformt werden. Plastische Verformungen sind an Vorgänge in den Korngrenzen gebunden, die durch oxidierenden Angriff bedingt ihre Kriechfestigkeit während des Kriechversuchs stark verändern können. Das extrem feinkörnige und poröse Gefüge des RBSN läßt auch während einer "stationären" Kriechverformung die Einstellung eines stationären Gefügestandes nicht zu, vielmehr bedeutet jede Kriechverformung für das RBSN-Gefüge eine Veränderung in Richtung fortschreitender Gefügezerstörung.

Während der Kriechverformung werden folgende Phänomene beobachtet. Nach einem sehr ausgedehnten Primärbereich, in dessen Verlauf die Kriechgeschwindigkeit bis zu sehr kleinen Werten abnimmt, erfolgt bei relativ geringen Dehnungen (< 1%) der Bruch der Probe. Dem Versagen des Werkstoffs kann ein gegenüber dem Primärbereich meist schwach ausgeprägter "stationärer" Kriechbereich vorausgehen. Tertiäre Kriechbereiche in deutlicher Ausprägung werden nie beobachtet. Durch oxidierende Versuchsbedingungen wird je nach den Gefügeparametern die Kriechfestigkeit deutlich verringert; zusätzlich wird ein Anstieg der Kriechbruchdehnung beobachtet. Im übrigen sind die geschilderten Kriechphänomene im wesentlichen von den Oxidationsbedingungen unabhängig.

Der Kriechmechanismus des RBSN ist als eine Verschiebung benachbarter starrer  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Körner oder Kornbereiche parallel oder senkrecht zu ihrer gemeinsamen Grenzfläche zu verstehen. Durch die Bereitstellung einer zunächst amorphen Korngrenzenphase durch innere Oxidationseffekte wird der bemerkenswerte Abfall der Kriechfestigkeit bei oxidierenden Versuchsbedingungen erklärt. Die in den Kriechversuchen ermittelten Aktivierungsenergien sind mit den Werten für das viskose Fließen von oxidischen Glasphasen zu vergleichen (z.B. 535 kJ/mol) /211, 216/. Dabei kann die starke Abnahme der Kriechgeschwindigkeit im ersten Versuchsstadium durch eine Verringerung des Glasphasenanteils durch Kristallisation und eine Erhöhung der Viskosität dieser Phasen im Probeninnern zustande kommen. Die Messungen der hohen Cristobalitgehalte und der Ca-Diffusion an die Oberfläche bestätigen diese Vorstellung. Weiter ist jedoch daraufhinzuweisen, daß allein aufgrund der Versuchsanordnung (4-Punkt-Biegung) ein ausgedehnter Kriechbereich mit abnehmender Kriechgeschwindigkeit zu erwarten ist. Die aufgrund der Spannungsumverteilung erfolgende Relaxierung der Randfaserstressen, die durch die in den Randbereichen der Proben stärkere Oxidation noch verstärkt wird, sowie die Wanderung der neutralen Faser in Richtung des abnehmenden Druckbereichs sind allein zur Erklärung der Abnahme der Kriechgeschwindigkeit um mehr als eine Größenordnung geeignet.

Durch die gemessenen Spannungsexponenten wird ein durch Kornverschiebung bestimmter Kriechmechanismus nahegelegt. Von den dabei möglichen Elementar-

prozessen kommt für RBSN bevorzugt das viskose Fließen einer amorphen Korngrenzephase in Betracht. Aufgrund des Gefüges sind jedoch beim Korngrenzengleiten des RBSN einige Besonderheiten zu berücksichtigen. Zu Recht wird bereits von Wilshire und Mitarbeitern /189/ aufgrund einer Modellüberlegung von Lange /70/ (s. 2.2.3.1.) daraufhingewiesen, daß bei der Wirksamkeit des vorliegenden Kriechmechanismus die Kriechgeschwindigkeit durch die Kornverschiebung senkrecht zur gemeinsamen Korngrenzfläche und nicht durch das eigentliche Korngrenzengleiten bestimmt wird. Die Anwendbarkeit dieses Modells für RBSB ist jedoch in der Weise kritisch zu sehen, als aufgrund der feinstverteilten Porosität die Kooperation einer abgleitenden Korngrenze mit einer eng benachbarten Pore zu berücksichtigen ist. Diese Kooperation kann in einer Schwächung bzw. Aufhebung des effektiv tragenden Querschnitts einer gleitenden Korngrenze gesehen werden. Die Häufigkeit dieses Ereignisses ist aufgrund der großen Porosität und der Porositätsverteilung im Vergleich zu dichten Materialien als groß anzunehmen, so daß die Akkommodation des Korngrenzengleitens durch senkrecht zur Korngrenze erfolgende Verschiebungen (bei nicht abgerissenem "Flüssigkeitsfilm") in ihrer Bedeutung abfällt.

Durch diesen Mechanismus werden das Kriechbruchverhalten und die vorausgehende Kriechkinetik erklärbar. Die Kriechproben brechen nach sehr kleinen Kriechdehnungen ohne Tertiärbereich. Die große Häufigkeit von inneren Bruchvorgängen mit engbegrenzter lokaler Auswirkung führt zu einer fortschreitenden "inneren Zerstörung" des Materials. Das Fehlen eines Kriechbereichs mit ansteigender Kriechgeschwindigkeit bei fortgeschrittener Zerstörung, sowie das Fehlen makroskopischer Risse, die bei einem Bruchverlauf mit kontinuierlich abnehmendem tragenden Querschnitt zu erwarten sind, werden damit erklärt, daß während der Kriechverformung zunächst die inneren "Brücken" günstiger Orientierung zerstört werden. Das nachfolgend verstärkte Ansprechen weiterer "Brücken" mit ungünstigerer Orientierung kann zu einer Abnahme der Kriechgeschwindigkeit bei konstantem aufgebrachttem Biegemoment führen. Das Auftreten eines Kriechbruchs im primären Kriechbereich erfolgt nach dem Verlust eines kritischen Anteils des tragenden Querschnitts.

Durch eine verstärkte innere Oxidation mit einer entsprechenden Porositätsabnahme und größeren Häufigkeit von Oxidationsprodukten wird die Bedeutung der Korngrenzengleitvorgänge gegenüber der "inneren Gefügezerstörung" erhöht. Die höheren Kriechgeschwindigkeiten und größeren Kriechbruchdehnungen stark oxidierten Materialien werden dadurch verständlich. Die Bedeutung der Kontakte zwischen den Körnern eines RBSN-Gefüges für die Kriechgeschwindigkeit und die erreichbare Gesamtdehnung wird auch durch Untersuchungen an Materialien verschiedener Herstellung und unterschiedlichen Gefügebautypen bestätigt /19/. Auf-



grund des dominierenden Kriechmechanismus wird eine besonders hohe Kriechfestigkeit bei fehlender innerer Oxidation und einer möglichst großen Kontaktfläche zwischen den Körnern bei kleiner Porosität erreicht.

## 7. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Siliziumnitrid hat in den letzten Jahren wegen seiner ungewöhnlichen Kombination von Eigenschaften starke Beachtung gefunden. Das Ziel des Einsatzes als "Hochleistungswerkstoff" z.B. in der Gasturbine hat eine intensive Forschungs- und Entwicklungsaktivität im In- und Ausland angeregt. Sowohl die auf der Si-Basis möglichen keramischen Werkstoffe als auch die Bauteilkomponenten der Gasturbine sind in jüngster Zeit erfolgreich weiterentwickelt worden.

Reaktionsgesintertes Siliziumnitrid nimmt in diesem Zusammenhang eine besondere Stellung ein. Die für RBSN ungewöhnlichen günstigen Herstellungs- und Bearbeitungsverfahren, die Möglichkeit,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bauteile praktisch beliebiger Form ohne den Gebrauch sinterfördernder Zusätze herstellen zu können, sowie die vom reinen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ableitbaren Eigenschaften machen RBSN in vielfacher Hinsicht zu einem hochfavorisierten Werkstoff. Trotz der großen Erwartungen sind jedoch auch heute die Probleme noch nicht vollständig gelöst, die sich aus der vergleichsweise geringen Festigkeit, aus der unvermeidbaren Porosität und aus den oxidationsbedingten Veränderungen thermischer und mechanischer Eigenschaften ergeben.

Die Kriechuntersuchungen der vorliegenden Arbeit verfolgen zwei Ziele. Die Kenntnis des Kriechverhaltens, der bestimmenden Parameter und Abhängigkeiten führt zu einer Vertiefung des grundlegenden Verständnisses des Werkstoffs. Obwohl die untersuchten Materialien sehr unterschiedliche Entwicklungszustände des relativ neuen Werkstoffs RBSN repräsentieren, sind eindeutige Ergebnisse grundsätzlicher Bedeutung erarbeitet worden, deren Kenntnis für die reproduzierbare Herstellung kriechfester RBSN-Sorten von großem Wert ist. Zum anderen werden durch die Kriechversuche Werkstoffdaten gewonnen, die für die Auslegung der RBSN-Bauteile für den angestrebten Hochtemperatureinsatz von Bedeutung sind.

Die wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich in den folgenden Punkten zusammenfassen:

- 1) RBSN kann einem stark ausgeprägten Einfluß der umgebenden Atmosphäre auf das Kriechverhalten unterliegen. Ausschlaggebend für die Bedeutung ist das Ausmaß der inneren Oxidation, die entscheidend von den Gefügeparametern des Materials abhängt.
- 2) Die untersuchten RBSN-Sorten zeigen Unterschiede in den Kriechgeschwindigkeiten (z.B. 2 Zehnerpotenzen), die mit den üblicherweise angegebenen Werkstoff-

parametern (z.B. Porosität, Phasenanteile, Verunreinigungen) nicht erklärt werden können. Der entscheidende Gefügeparameter ist in den Durchmessern der Porenkanäle zu sehen, durch die auch die inneren Bereiche der Proben für den Sauerstoff der umgebenden Atmosphäre zugänglich werden.

3) RBSN mit ausschließlich sehr kleinen Durchmessern der Porenkanäle (z.B. mittlerer Durchmesser  $\leq 0.07 \mu\text{m}$ ) zeigt bis zu Temperaturen von mindestens  $1400^\circ\text{C}$  eine ausgezeichnete Kriechfestigkeit und keinen ausgeprägten Einfluß der Umgebungsatmosphäre auf das Kriechen. RBSN mit größeren Porenkanälen kann vor und während des Kriechversuchs innerlich stark oxidieren (bei den verwendeten Versuchszeiten wird bis zu  $1/3$  des Ausgangsmaterials in Oxid übergeführt) und infolgedessen eine erhebliche Verringerung der Kriechfestigkeit aufweisen.

4) Durch gezielte Voroxidationsbehandlungen ist die vor dem Kriechversuch ablaufende Oxidation dieses oxidationsanfälligen Materials zu beeinflussen. In entsprechender Weise ist auch die Kriechfestigkeit dieses Materials durch Vorglühungen zu verändern: durch möglichst schnelles Aufbringen einer geschlossenen Oxidschicht bei möglichst geringer innerer Oxidation ist ein erheblicher Anstieg der Kriechfestigkeit zu erreichen.

5) Die Kriechversuche zeigen immer einen sehr stark ausgeprägten primären Kriechbereich (z.B. über 100 h), der oft einer logarithmischen Zeitabhängigkeit entspricht. Die Kriechgeschwindigkeiten erreichen nach Ende des Primärbereichs oft sehr kleine Werte im Bereich  $10^{-6} \text{h}^{-1}$ .

6) Aufgrund von Spannungswechseln werden Spannungsexponenten zwischen 1.2 und 1.8 gemessen. Die Spannungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit ist nicht deutlich von dem Oxidationsgrad der Proben abhängig.

7) Die gemessenen Aktivierungsenergien des Kriechens liegen zwischen 320 und 640 kJ/mol; die höheren Werte werden vorzugsweise bei hohen Spannungen und Temperaturen gemessen.

8) Die erreichbaren Kriechdehnungen sind sehr klein. Mit Material hoher Kriechfestigkeit werden keine Werte  $> 0.3\%$  erreicht, während weniger kriechfestes Material etwas höhere Dehnungen zuläßt, die jedoch immer  $< 1\%$  sind.

9) Eine Volumenabhängigkeit des Kriechens erscheint in der Weise möglich, daß sehr dünne Querschnitte eines wenig kriechfesten, da oxidationsanfälligen Materials verglichen mit größeren Querschnitten zu höheren Kriechgeschwindigkeiten führen.

10) Das Kriechverhalten der untersuchten Materialien wird durch die Verschiebung der sich elastisch verformenden  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Körner bestimmt. Diese Gleitvorgänge

werden durch innere Oxidationsprodukte erleichtert. Aufgrund des Gefüges, vor allem der sehr feinen Verteilung der relativ großen Porosität wird die makroskopische Verformung von einer fortschreitenden Zerstörung des Gefügebauwerks begleitet, die nach geringen Dehnungen zum Versagen des Materials führt. Neben der Spannungsverteilung aufgrund der Relaxierung der Randfaserspannungen in der Biegeprobe werden vor allem zwei Prozesse für die Abnahme der Kriechgeschwindigkeit während des Kriechversuchs verantwortlich gemacht: Die Verringerung des Glasphasenanteils aufgrund der  $\text{SiO}_2$ -Kristallisation zu Cristobalit bedeutet eine Behinderung der Verformbarkeit durch viskoses Fließen. Ein gleichartiger Einfluß ist von dem Ca-Verlust im Probeninnern zu erwarten, der zu einer Erhöhung der Viskosität der inneren Oxidphasen führt.

11) Die vom technischen Einsatz her geforderten minimalen Kriechdehnungen und -geschwindigkeiten werden von RBSN, das dem heutigen Kenntnisstand entspricht, sicher erreicht. Die untersuchten Materialien hoher Kriechfestigkeit (Serien 4 und 5) sind sowohl was den Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur betrifft als auch hinsichtlich der in der Einleitung festgelegten technischen Beanspruchungsfälle als führende RBSN-Werkstoffe mit sehr guter Kriechbeständigkeit zu bezeichnen.

Literaturverzeichnis

- /1/ Rahmenprogramm: Forschung und Entwicklung zur Sicherung der Rohstoffversorgung 1976-1979. Bundesministerium für Forschung und Technologie, Bonn 1976.
- /2/ D. White: Ceramics and the environment. Trans. and J.Brit.Ceram.Soc. 72 (1973) 169-171.
- /3/ R.A.J. Sambell, R.W. Davidge: Ceramics - engineering materials of the future? Atom 215 (1974) 215-229.
- /4/ E. Glenny, T.A. Taylor: The high-temperature properties of ceramics and cermets. Powder Met. 1/2 (1958) 189-226.
- /5/ D.J. Godfrey: The use of ceramics in high temperature engineering. Metals and Mater. (1968) 305-311.
- /6/ D.J. Godfrey, N.L. Parr: A consideration of the possible use of refractory ceramic materials for advanced combustion chamber design. Proceedings of the Internat. Symp. on Combustion. I.E. Smith, Ed. Pergamon Press, New York (1968) 379-397.
- /7/ J.E. Restall, C.R. Gostelow: A limited assessment of selected low-expansion coefficient ceramic materials with potential for high-temperature applications. Proc.Brit.Ceram.Soc. 22 (1973) 89-115.
- /8/ A.F. Mc Lean, E.A. Fisher, R.J. Bratton: Brittle materials design, high temperature gas turbine. ARPA-Ford-Westinghouse
  - /8a/ Interim report, July 1 - Dec. 31, 1971. AMMRC CTR 72- 3.
  - /8b/ Interim report, Jan. 1 - June 30, 1972. AMMRC CTR 72-19.
  - /8c/ Interim report, July 1 - Dec. 31, 1972. AMMRC CTR 73- 9.
  - /8d/ Interim report, Jan. 1 - June 30, 1973. AMMRC CTR 73-32.
  - /8e/ Interim report, July 1 - Dec. 31, 1973. AMMRC CTR 74-26.
  - /8f/ Interim report, Jan. 1 - June 30, 1974. AMMRC CTR 74-59.
  - /8g/ Interim report, July 1 - Dec. 31, 1974. AMMRC CTR 75- 8.
  - /8h/ Interim report, Jan. 1 - June 30, 1975. AMMRC CTR 76-12.
  - /8i/ Interim report, July 1 - Dec. 31, 1975. AMMRC CTR 76-28.
  - /8k/ Interim report, Jan. 1 - June 30, 1976. AMMRC CTR 76-31.
- /9/ J.J.Burke, A.E. Gorum, R.N. Katz, Eds., Proceedings of a conference on Ceramics for high-performance applications, held at Hyannis, Mass. November 13-16, 1973. Brook-Hill, Chestnut Hill (1974).
- /10/ Proceedings of a conference on Ceramics for high-performance applications II, held at Newport, R.J. March 21-25, 1977. (im Druck).
- /11/ BMFT-Förderungsprogramm "Keramische Bauteile für die Kraftfahrzeug-Gasturbine". Status-Seminar 18./19. April 1978.
- /12/ A.F. Mc Lean: The application of ceramics to the small gasturbine. ASME publication Nr. 70-GT-105 (1970).
- /13/ E. Gugel, G. Leimer: Keramik in der Gasturbine. Ber.Dt.Keram. Ges. 50 (1973) 151-155.
- /14/ Should we have a new engine? An automobile power system evaluation. Jet propulsion laboratory, Caltech (1975).
- /15/ A.F. Mc Lean: Development progress on ceramic turbine stators and rotors. ASME publication Nr. 75-GT-111 (1975).

- /16/ P. Walzer, M. Köhler, P. Rottenkolber: Hochtemperaturkeramik für Automobilgasturbinen. Motortechn.Zeitschrift 37 (1976) Nr. 11 und 12.
- /17/ P. Walzer, M. Langer, J. Siebels: Development of a turbine rotor of silicon nitride. in /10/ und Z. Werkstofftech. 8 (1977) 294-299.
- /18/ E.M. Lenoë, G.D. Quinn: Preliminary creep studies of hot-pressed silicon nitride in /25/ 399-412.
- /19/ J.A. Mangels: Development of a creep-resistant reaction-sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . in /9/ 195-206.
- /20/ G.W. Groves, A. Kelly: Independent slip systems in crystals. Phil.Mag. 8 (1963) 877-887.
- /21/ R.J. Stokes: Mechanical behaviour of polycrystalline ceramics. in: R.M. Fulrath, J.A. Pask, Eds., Ceramic microstructures. J. Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney (1968) 379-405.
- /22/ T. Vasilos, E.M. Passmore: Effect of microstructure on deformation of ceramics. in /21/ 406-430.
- /23/ R. von Mises: Mechanik der plastischen Formänderung von Kristallen. Zeitschrift f. angewandte Math. u. Mech. 8 (1928) 161-185.
- /24/ E. Orowan: Seismic damping and creep in the mantle. Geophys. J.R. astr.Soc. 14 (1967) 191-218.
- /25/ T.G. Langdon: Grain boundary deformation processes. in: R.C. Bradt, R.E. Tressler, Eds., Deformation of ceramic materials. Plenum Press, New York, London (1975) 101-126.
- /26/ F. Garofalo: Fundamentals of creep and creep-rupture in metals. The Macmillan Company New York 1966.
- /27/ F. A. Mohamed, T.G.Langdon: Deformation mechanism maps: their use in predicting creep behaviour. J.Eng.Mater.Techn. 98 (1976) 125-131.
- /28/ F.R.N. Nabarro: Deformation of crystals by the motion of single ions. in: Report of a conference on strength of solids, The Physical Society, London (1948) 75-90.
- /29/ C. Herring: Diffusional viscosity of a polycrystalline solid. J.Appl. Phys. 21 (1950) 437-445.
- /30/ B. Burton: Diffusional creep of polycrystalline materials. Trans.Tech. Publications (1977).
- /31/ G. B. Gibbs: Fluage par diffusion dans les solides polycristallins. Mem. scient.Revue Métallurg.62 (1965) 781-786.
- /32/ I.M. Lifshitz: On the theory of diffusion-viscous flow of polycrystalline bodies. Soviet.Phys. JETP 17 (1963) 909-920.
- /33/ W. Beeré: Stress redistribution during Nabarro-Herring and superplastic creep. Met.Sci.J.10 (1976) 133-139.
- /34/ A.E. Paladino, R.L. Coble: Effect of grain boundaries on diffusion-controlled processes in aluminum oxide. J.Am.Ceram.Soc. 46 (1963) 133-136.
- /35/ R.L. Coble: A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials. J.Appl.Phys. 34 (1963) 1679-1682.

- /36/ R.E. Mistler, R.L. Coble: Grain-boundary diffusion and boundary widths in metals and ceramics. *J.Appl.Phys.* 45 (1974) 1507-1509.
- /37/ A.L. Ruoff: Mass transfer problems in ionic crystals with charge neutrality. *J.Appl.Phys.* 36 (1965) 2903-2907.
- /38/ R.S. Gordon: Mass transport in the diffusional creep of ionic solids. *J.Am.Ceram.Soc.* 56 (1973) 147-152.
- /39/ A.G. Evans, T.G. Langdon: Structural ceramics. *Progress in Mat. Sci.* 21, 3/4 (1976).
- /40/ R.C. Gifkins, K.U. Snowden: Mechanism for viscous grain-boundary sliding. *Nature* 212 (1966) 916 f.
- /41/ R.C. Gifkins, K.U. Snowden: The stress sensitivity of creep of lead at low stresses. *Transact.Met.Soc. AIME* 239 (1967) 910-915.
- /42/ R.C. Gifkins: Diffusional creep mechanisms. *J.Am.Ceram.Soc.* 51 (1968) 69-72.
- /43/ M.F. Ashby, R. Raj, R.C. Gifkins: Diffusion controlled sliding at a serrated grain boundary. *Scripta Met.* 4 (1970) 737-741.
- /44/ M.F. Ashby: On interface-reaction control of Nabarro-Herring creep and sintering. *Scripta Met.* 3 (1969) 837-842.
- /45/ B. Burton: On the mechanism of the inhibition of diffusional creep by second phase particles. *Mater.Sci.Eng.* 11 (1973) 337-343.
- /46/ R. Hales, P.S. Dobson, R.E. Smallman: The effect of oxidation on Herring-Nabarro creep in magnesium. *Acta Met.* 17 (1969) 1323-1326.
- /47/ H.W. Green II: Diffusional flow in polycrystalline materials. *J.Appl. Phys.* 41 (1970) 3899-3902.
- /48/ W.R. Cannon: The contribution of grain boundary sliding to axial strain during diffusion creep. *Phil.Mag.* 25 (1972) 1489-1497.
- /49/ R.N. Stevens: Grain-boundary sliding and diffusion creep in polycrystalline solids. *Phil.Mag.* 23 (1971) 265-283.
- /50/ R. Raj, M.F. Ashby: On grain boundary sliding and diffusional creep. *Metallurg,Transact.* 2 (1971) 1113-1127.
- /51/ R.C. Gifkins, T.G. Langdon: Grain boundary displacements due to diffusional creep. *Scripta Met.* 4 (1970) 563-567.
- /52/ G.B. Gibbs: The role of grain-boundary sliding in high-temperature creep. *Mater.Sci.Eng.* 2 (1967/68) 269-272.
- /53/ R.N. Stevens: Grain boundary sliding and diffusion creep. *Surface Science* 31 (1972) 543-565.
- /54/ D. Mc Lean: Grain-boundary sliding: a finite but unbounded limit. *Met.Sci.J.* 4 (1970) 144-146.
- /55/ R.C. Gifkins, T.G. Langdon, D. Mc Lean: Grain-boundary sliding and axial strain during diffusional creep. *Met.Sci.J.* 9 (1975) 141-144.
- /56/ M.V. Speight: The role of grain-boundary sliding in the creep of polycrystals. *Acta Met.* 24 (1976) 725-729.
- /57/ W.R. Cannon, O.D. Sherby: Creep behaviour and grain-boundary sliding in polycrystalline  $Al_2O_3$ . *J.Amer.Ceram.Soc.* 60 (1977) 44-47.

- /58/ T.G. Langdon: The significance of grain boundaries in high-temperature creep. *Can.Metall.Quart.* 13 (1974) 223-228.
- /59/ W.A. Rachinger: Relative grain translations in the plastic flow of aluminium. *J.Inst.Metals* 81 (1952-53) 33-41.
- /60/ E. Orowan: The creep of metals. *West Scot. Iron and Steel Inst. J.* 54 (1946-47) 45-96.
- /61/ H. Gleiter, E. Hornbogen, G. Baro: Der Mechanismus des Korngrenzen-gleitens. *Acta Met.* 16 (1968) 1053-1067.
- /62/ H. Gleiter: The structure and properties of high-angle grain boundaries in metals. *Phys.stat.sol. (b)* 45 (1971) 9-38.
- /63/ R.L. Bell, T.G. Langdon: Grain-boundary sliding. R.C. Gifkins, Ed., *Interfaces Conference*, Butterworths, Sydney (1969) 115-137.
- /64/ T.G. Langdon: Grain boundary sliding as a deformation mechanism during creep. *Phil.Mag.* 12 (1970) 689-700.
- /65/ T.G. Langdon: The significance of grain boundary dislocations in mechanical behaviour. *Mater.Sci.Eng.* 7 (1971) 117 f.
- /66/ Y. Ishida, M. Henderson Brown: Dislocation in grain boundaries and grain boundary sliding. *Acta Met.* 15 (1967) 857-860.
- /67/ T.L. Lin, D. Mc Lean: Changes produced by deformation in grains and grain boundaries of Nickel. *Met.Sci. J.* 2 (1968) 108-113.
- /68/ W.E. Snowden, J.A Pask: High-temperature deformation of polycrystalline magnesium oxide. *Phil.Mag.* 29 (1974) 441-455.
- /69/ Y. Ishida, D. Mc Lean: The formation and growth of cavities in creep. *Met.Sci. J.* 1 (1967) 171 f.
- /70/ F.F. Lange: Non-elastic deformation of polycrystals with a liquid boundary phase. in /25/ 361-381.
- /71/ N.A. de Bruyne: The measurement of the strength of adhesive and cohesive joints. in: P. Weiss, Ed., *Symposium Adhesion and Cohesion*. Elsevier (1962) 46-64.
- /72/ J.C. Fisher: The fracture of liquids. *J.Appl.Phys.* 19 (1948) 1062-1067.
- /73/ R.C. Gifkins: Superplasticity during creep. *J.Inst.Metals* 95(1967) 373-377.
- /74/ R.C. Gifkins: Grain-boundary sliding and its accommodation during creep and superplasticity. *Metallurg.Transact. A*, 7A (1976) 1225-1232.
- /75/ E.W. Hart: A theory for flow of polycrystals. *Acta Met.* 15 (1967) 1545-1549.
- /76/ F.W. Crossman, M.F. Ashby: The non-uniform flow of polycrystals by grain-boundary sliding accommodated by power-law creep. *Acta Met.* 23 (1975) 425-440.
- /77/ M.F. Ashby: Boundary defects, and atomistic aspects of boundary sliding and diffusional creep. *Surface Sci.* 31 (1972) 498-542.
- /78/ G.W. Greenwood: Cavity nucleation in the early stages of creep. *Phil. Mag.* 19 (1969) 423-427.
- /79/ B. Ilschner: *Hochtemperatur-Plastizität*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1973.

- /80/ R. Raj, M.F. Ashby: Intergranular fracture at elevated temperature. Acta Met. 23 (1975) 653-666.
- /81/ G.W. Greenwood: Fracture under creep conditions. Mater.Sci.Eng 25 (1976) 241-245.
- /82/ D. Mc Lean: A note on the metallography of cracking during creep. J.Inst.Metals 85 (1956-57) 468-472.
- /83/ H.C. Chang, N.J. Grant: Mechanism of intercrystalline fracture. Trans.Met.Soc. AIME 206 (1956) 544-551.
- /84/ J.A. Williams: A theoretical derivation of the creep life of commercial materials failing by triple-point cracking. Phil.Mag. 15 (1967) 1289-1291.
- /85/ A.J. Perry : Review, Cavitation in creep. J.Mater.Sci. 9 (1974) 1016-1039.
- /86/ J.N. Greenwood, D.R. Miller, J.W. Suiter: Intergranular cavitation in stressed metals. Acta Met. 2 (1954) 250-258.
- /87/ R.D. Gifkins: A mechanism for the formation of intergranular cracks when boundary sliding occurs. Acta Met. 4 (1956) 98f.
- /88/ C.W. Chen, E.S. Machlin: On the mechanism of intercrystalline cracking. Acta Met. 4 (1956) 655f.
- /89/ C.W. Chen, E.S. Machlin: On a mechanism of high temperature intercrystalline cracking. Trans.Met.Soc. AIME 209 (1957) 829-835.
- /90/ E. Smith, J.T. Barnby: Nucleation of grain-boundary cavities during high-temperature creep. Met.Sci. J. 1 (1967) 1-4.
- /91/ P.W. Davies, B. Wilshire: Void growth during secondary creep. Phil. Mag. 11 (1965) 189f.
- /92/ P.W. Davies, R. Dutton: Cavity growth mechanisms during creep. Acta Met. 14 (1966) 1138-1140.
- /93/ P.W. Davies, K.R. Williams: Discussion, cavity growth by grain-boundary sliding during creep of copper. Met.Sci. J. 4 (1970) 187.
- /94/ R.W. Balluffi, L.L. Seigle: Growth of voids in metals during diffusion and creep. Acta Met 5 (1957) 449-454.
- /95/ D. Hull, D.E. Rimmer: The growth of grain-boundary voids under stress. Phil.Mag. 4 (1959) 673-683.
- /96/ A. Gittins, H.D. Williams: The effect of creep rate on the mechanism of cavity growth. Phil.Mag. 16 (1967) 849-851.
- /97/ G.L. Reynolds, B.Burton, M.V. Speight: Creep fracture processes in uranium dioxide. Acta Met. 23 (1975) 573-577.
- /98/ E.S. Machlin: Creep-rupture by vacancy condensation. Trans.Met. Soc. AIME 206 (1956) 106-111.
- /99/ F.C. Monkman, N.J. Grant: An empirical relationship between rupture life and minimum creep rate-rupture tests. Amer.Soc. Testing Mat. Proc. 56 (1956) 593-620.
- /100/ D. Hardie, K.H. Jack: Crystal structures of silicon nitride. Nature 180 (1957) 332f.



- /101/ P.E.D. Morgan: Study of  $\pi$ -bonding in silicon nitride and related compounds. Report F-C 2429-06, Office of Naval Research, Arlington VA. AD 784 997 (1974).
- /102/ H.M. Jennings, J.O. Edwards, M.H. Richman: Molecular structure, microstructure, macrostructure and properties of silicon nitride. *Inorg.Chim. Acta* 20 (1976) 167-181.
- /103/ L. Pauling: Die Natur der chemischen Bindung. Verlag Chemie, Weinheim 1964.
- /104/ O. Glemser, K. Beltz, P. Naumann: Zur Kenntnis des Systems Silicium-Stickstoff. *Z. anorg. allg.Chemie* 291 (1957) 51-66.
- /105/ E.T. Turkdogan, P.M. Bills, V.A. Tippet: Silicon nitrides: some physico-chemical properties. *J.Appl.Chem.* 8 (1958) 296-302.
- /106/ S.N. Ruddlesden, P. Popper: On the crystal structures of the nitrides of silicon and germanium. *Acta Cryst.* 11 (1958) 465-468.
- /107/ W.D. Forgeng, B.F. Decker: Nitrides of silicon. *Trans.Met.Soc. AIME* 212 (1958) 343-348.
- /108/ D.S. Thompson, P.L. Pratt: The structure of silicon nitride. in: G.H. Stewart, Ed., *Science of Ceramics* 3 (1967) 33-51.
- /109/ I.B. Cutler, W.J. Croft: Silicon nitride (Part 1). *Powder Met. Internat.* 6 (1974) 92-96. (Part 2). *ibid.* 144-148.
- /110/ J.W. Edington, D.J. Rowcliffe, J.L. Henshall: The mechanical properties of silicon nitride and silicon carbide. Part I: Materials and strength. *Powder Met.Int.* 7 (1975) 82-96. Part II: Engineering properties. *ibid.* 136-147.
- /111/ A. Rabenau: Siliziumnitrid, ein keramisches Material für hohe Temperaturen. *Ber.Dt.Keram.Ges.* 40 (1963) 6-12.
- /112/ S. Wild, P. Grieveson, K.H. Jack: The crystal structures of alpha and beta silicon and germanium nitrides. *Special Ceramics* 5 (1972) 385-395.
- /113/ H. Feld, P. Ettmayer, I. Petzenhauser: Sauerstoffstabilisierung von  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . *Ber.Dt.Keram.Ges.* 51 (1974) 127-131.
- /114/ I. Colquhoun, S. Wild, P. Grieveson, K.H. Jack: Thermodynamics of the silicon-nitrogen-oxygen system. *Proc.Brit.Ceram.Soc.* 22 (1973) 207-227.
- /115/ K.H. Jack: Sialons and related nitrogen ceramics. *J.Mat.Sci.* 11 (1976) 1135-1158.
- /116/ H.F. Priest, F.C. Burns, G.L. Priest, E.C. Skaar: Oxygen content of alpha silicon nitride. *J.Am.Ceram.Soc.* 56 (1973) 395.
- /117/ I. Kohatsu, J.W. Mc Canley: Re-examination of the crystal structure of  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . *Mat.Res.Bull.* 9 (1974) 917-920.
- /118/ A.J. Edwards, D.P. Elias, M.W. Lindley, A. Atkinson, A.J. Moulson: Oxygen content of reaction-bonded  $\alpha$ -silicon nitride. *J.Mater.Sci.* 9 (1974) 516f.
- /119/ K. Blegen: Equilibria and kinetics in the systems Si-N and Si-N-O. *Special Ceramics* 6 (1975) 223-244.
- /120/ K. Kijima, K. Kato, Z. Inoue, H. Tanaka: Oxygen content of  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  single crystals. *J. Mater.Sci.* 10 (1975) 362f.

- /121/ K. Kato, Z. Inone, K. Kijima, I. Kawada, H. Tanaka, T. Yamone: Structural approach to the problem of oxygen content in alpha silicon nitride. *J.Am.Ceram.Soc.*, 58 (1975) 90 f.
- /122/ C.M.B. Henderson, D. Taylor: Thermal expansion of the nitrides and oxynitride of silicon in relation to their structures. *Trans.J. Brit.Ceram. Soc.* 2 (1975) 49-53.
- /123/ C.D. Greskovich, S. Prochazka, J.H. Rosolowski: The sintering behaviour of covalently - bonded materials. Report Nr. 76 CRD 216, General Electric (1976).
- /124/ B.J. Wuensch, T. Vasilos: Self-diffusion in silicon nitride. Final report. Avco Corp. Lowell, Mass. AD A021175 (1975).
- /125/ R.N. Ghoshtagore, R.L. Coble: Self-diffusion in silicon carbide. *Phys. review* 143 (1966) 623-626.
- /126/ A.G. Evans, J.V. Sharp: Microstructural studies on silicon nitride. *J.Mater. Sci.* 6 (1971) 1292-1302.
- /127/ E. Butler: Observations of dislocations in  $\beta$ -silicon nitride. *Phil. Mag.* 21 (1971) 829-834.
- /128/ R. Kossowsky: The microstructure of hot-pressed silicon-nitride. *J. Mater.Sci.* 8 (1973) 1603-1615.
- /129/ P.M. Marquis, E. Butler : Non-axial dislocations in reaction-sintered silicon nitride. *J.Mater.Sci.* 12 (1977) 424-426.
- /130/ H. Knoch, G. Ziegler: Der Einfluß von Pulverzusammensetzung und Sinter-temperatur auf Umwandlungskinetik, Gefügestruktur und mechanische Eigenschaften von heißgepreßtem Siliziumnitrid. *Ber.Dt.Keram.Ges.* demnächst.
- /131/ H.G. Sockel. W. Funk: Glide systems in the wurtzite structure and their interaction in high temperature deformation, studied in ZnO. *Science of Ceramics* 9 (1977), im Druck.
- /132/ H.M Jennings, M.H. Richman: Structure, formation mechanisms and kinetics of reaction-bonded silicon nitride. *J.Mater.Sci.* 11 (1976) 2087-2098.
- /133/ R. Kossowsky: Creep and fatigue of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  as related to microstructures. in /9/ 347-371.
- /134/ A.G. Atkins, D. Tabor: Hardness and deformation properties of solids at very high temperatures. *Proc.Roy.Soc.* 292 A (1966) 441-459.
- /135/ R.W. Davidge, A.G. Evans: The strength of ceramics. *Mater.Sci.Engin.* 6 (1970) 281-298.
- /136/ A.G. Evans, M.E. Gulden, G.E. Eggum, M. Rosenblatt: Impact damage in brittle materials in the plastic response regime. Technical report Nr. SC 5023.9 TR. Rockwell Int. Science Center, Thousand Oaks, CA (1976).
- /137/ J.A. Coppola, R.C. Bradt, D.W. Richerson, R.A. Alliegro: Fracture energy of silicon nitrides. *Am.Ceram.Soc.Bull.* 51 (1972) 847-851.
- /138/ W. Ashcroft: The tensile and bend strengths of silicon nitride and hot-pressed silicon carbide. *Special Ceramics* 6 (1975) 245-260.
- /139/ J.H. Rosolowski, Ch.D. Greskovich: Ceramic sintering. G.E.Co., Techn. Report SRD- 74-116 (1974) AD/ A-001012.
- /140/ J.C. Uy, R.M. Williams, L.R. Swank: Design properties of silicon nitride for high temperature gas turbine application. ASME publication Nr. 77 - GT - 55 (1977).

- /141/ M.H. Richman: An investigation of the effect of processing parameters on the reaction sintering of silicon nitride, Report ARO- 10618.1 - MC. Brown University Providence, R.J. AD - A012 954 (1975).
- /142/ R. Kieffer, W.Wruss, E. Gugel, H.Feld: Beitrag zur Kenntnis der Gefügeausbildung von reaktionsgesintertem Siliziumnitrid. Prakt.Metallogr. 12 (1975) 225-233.
- /143/ D.P. Elias, M.W. Lindley: Reaction sintered silicon nitride. Part 1: The influence of oxygen and water vapour contamination on strength and composition. J.Mater. Sci.11(1976) 1278-1287.
- /144/ H. Suzuki: The synthesis and properties of silicon nitride. Bull.Tokio Inst. Techn. 54 (1963) 163-177.
- /145/ B.J. Dalgleish, P.L. Pratt: The microstructure of reaction-bonded silicon nitride. Proc. Brit. Ceram.Soc. 22 (1973) 323-336.
- /146/ D.J. Godfrey: Ceramics for high - temperature engineering? Proc.Brit. Ceram.Soc. 22 (1973). 1-25.
- /147/ A. Atkinson, P.J. Leatt, A.J. Moulson, E.W. Roberts: A mechanism for the nitridation of silicon powder compacts. J.Mater.Sci. 9 (1974) 981-984.
- /148/ D.S. Thompson, P.L. Pratt: The mechanical properties of reaction-sintered silicon nitride. Proc.Brit.Ceram.Soc. 6 (1966) 37-47.
- /149/ D. Brucklacher, W. Dienst: Creep behaviour of ceramic nuclear fuels under neutron irradiation. J.Nucl.Mater. 42 (1972) 285-296.
- /150/ T.G. Langdon: Dependence of creep rate on porosity. J.Am.Ceram.Soc. 55 (1972) 630 f.
- /151/ B.F. Jones, K.C. Pitman, M.W. Lindley: The development of strength in reaction sintered silicon nitride. J.Mater.Sci. 12 (1977) 563-576.
- /152/ G. Leimer, E.Gugel: Zusammenhang zwischen Festigkeit und Rohdichte von reaktionsgesintertem Siliziumnitrid. Ber.Dt.Keram.Ges. 54 (1977) 116 f.
- /153/ M. Mitomo: Effect of oxygen partial pressure on nitridation of silicon. J.Am.Ceram.Soc. 58 (1975) 527.
- /154/ K.J. Hüttinger: Zur Kinetik der Azotierung des Siliziums. High Temp.-High Press. 1 (1969) 221-230.
- /155/ D.R. Messier, P. Wong, A.E. Ingram: Effect of oxygen impurities on the nitridation of high purity silicon. J.Am.Ceram.Soc. 56 (1973) 171 f.
- /156/ M. Mitomo: Effect of Fe and Al additions on nitridation of silicon. J.Mater.Sci. 12 (1977) 273-276.
- /157/ D.R. Messier, P. Wong: Kinetics of nitridation of Si powder compacts. J.Am.Ceram.Soc. 56 (1973) 480-485.
- /158/ P. Goursat, P. Lortholary, M. Billy: Étude du système silicium-oxygène-azote. I. Préparation de l'oxynitride  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ . Rev. Int. Hautes Temp. et Réfract. 8 (1971). 149-154.
- /159/ K.J. Hüttinger: The effect of oxygen traces on the nitriding of high-purity silicon between 1250 and 1380°C. High Temp.-High Press. 2 (1970) 89-93.
- /160/ S.C. Singhal: Thermodynamic analysis of the high-temperature stability of silicon nitride and silicon carbide. Ceramurgia 2 (1976) 123-130.

- /161/ Y. Inomata: Thermal stability of  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  in  $\text{Si-N}_2\text{-O}_2$  system at  $1730^\circ\text{C}$ . Yogyo Kyokai-Shi 82 (1974) 508.
- /162/ M.E. Washburn: Silicon oxynitride refractories. Am.Ceram.Soc.Bull. 46 (1967) 667-671.
- /163/ N. Tighe: Microstructure of oxidized silicon nitride. Proc.Electron Microscopy Soc.Am. 32 (1974) 470 f.
- /164/ W. Engel, F. Porz, F. Thümmeler: Messung der inneren Oxidation von kriechbeanspruchtem reaktionsgesintertem  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Ber.Dt.Keram.Ges. 52 (1975) 296-299.
- /165/ S. Wild, P. Grieveson, K.H. Jack: The thermodynamics and kinetics of formation of phases in the Ge-N-O and Si-N-O systems. Special Ceramics 5 (1972) 271-287.
- /166/ S.A. Jansson, E.A. Gulbransen: Thermochemical considerations of high temperature gas - solid reactions. in : S.A. Jansson, J.A. Foroulis, Eds., High temperature gas-metal reactions in mixed environments. New York (1973) 2-32.
- /167/ C. Wagner: Passivity during the oxidation of silicon at elevated temperatures. J.Appl.Phys. 29 (1958) 1295-1297.
- /168/ R.W.Davidge, A.G. Evans, D. Gilling, P.R. Wilyman: Oxidation of reaction-sintered silicon nitride and effects on strength. Special Ceramics 5 (1972) 329-343.
- /169/ R. Ebi: Hochtemperaturoxidation von Siliziumkarbid und Siliziumnitrid in technischen Ofenatmosphären. Dissertation Universität Karlsruhe (1973).
- /170/ R.M. Horton: Oxidation kinetics of powdered silicon nitride. J.Am. Ceram.Soc. 52 (1969) 121-124.
- /171/ J. Schlichting, L.J. Gauckler: Oxidation of some  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  materials. Powder Met. Int. 9 (1977) 36-39.
- /172/ W.C. Tripp u.a.: Internal structure and physical properties of ceramics at high temperatures. Report ARL 75-0130 (1975).
- /173/ I. Ya. Guzman, Yu.N. Litvin, G.V. Turchina: Oxidation kinetics of ceramics from silicon nitride and oxynitride. Ogneupory 15 (1974) 47-52.
- /174/ J.V. Sharp: Electron microscopy of oxidized silicon nitride. J.Mater. Sci. 8 (1973) 1755-1758.
- /175/ A.G. Evans, R.W. Davidge: The strength and oxidation of reaction-sintered silicon nitride. J.Mater.Sci. 5 (1970) 314-325.
- /176/ A.M. Sage, J.H. Histed: Applications of silicon nitride. Powder Met. (1961) 196-212.
- /177/ B.-D. Kruse, G. Willmann, H.Hausner: Oxidation von reaktionsgesintertem Siliziumnitrid. Vortrag, Jahrestagung der Dt.Keram.Ges. in Luxemburg, Okt. 1975.
- /178/ R.R. Wills, M.G.Mendiratta, J.J Petrovic: Controlled surface-flaw-initiated fracture in reaction-bonded  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . J.Mater.Sci. 11 (1976) 1330-1334.
- /179/ R.W. Davidge, G. Tappin, J.R. Mc Laren: Strength parameters relevant to engineering applications for reaction bonded silicon nitride and Refel silicon carbide. Powder Met. Int. 8 (1976) 110-114.

- /180/ E. Glenny, T.A. Taylor: Mechanical strength and thermal - fatigue characteristics of silicon nitride. Powder Met. 8 (1961) 164-195.
- /181/ N.L. Parr, G.F. Martin, E.R.W. May: Preparation, micro-structure, and mechanical properties of silicon nitride. Special Ceramics (1960) 102-135.
- /182/ N.L. Parr, E.R.W. May: The technology and engineering applications of reaction - bonded  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Proc.Brit.Ceram.Soc. 7 (1967) 81-98.
- /183/ P.L. Pratt: The microstructure and mechanical properties of silicon nitride. in W.W. Kriegel, H. Palmour, Eds., Mechanical properties of engineering ceramics. Interscience Publishers, New York (1961) 507-519.
- /184/ W.M. Wells: Silicon nitride as a high-temperature radome material. Report UCRL - 7795 (1964).
- /185/ W. Engel, F. Thümmel: Kriechverhalten von reaktionsgesintertem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bei 1200 bis 1400°C. Ber.Dt.Keram.Ges. 6 (1973) 204-210.
- /186/ M.E. Washburn, H.R. Baumgartner: High-temperature properties of reaction bonded silicon nitride. in /9/ 479-491.
- /187/ J.A. Mangels: Effect of  $\text{H}_2$ - $\text{N}_2$  nitriding atmosphere on the properties of reaction-sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . J.Am.Ceram.Soc. 58 (1975) 354 f.
- /188/ S.U. Din, P.S. Nicholson: Creep deformation of reaction-sintered silicon nitrides. J.Am.Ceram.Soc. 58 (1975) 500-502.
- /189/ J.M. Birch, B. Wilshire, D.J.R. Owen, D. Shantaram: The influence of stress distribution on the deformation and fracture behaviour of ceramic materials under compression creep conditions. J.Mater.Sci. 11 (1976) 1817-1825.
- /190/ J. Heinrich: Der Einfluß der Ausgangskorngröße von Silizium auf das Gefüge und die mechanischen Eigenschaften von reaktionsgesintertem Siliziumnitrid. Vortrag, DFVLR, Werkstoff-Kolloquium, Köln-Porz, 17. November 1977.
- /191/ W. Gebhard: Warmzug- und Zugkriech-Versuche an reaktionsgesintertem Siliziumnitrid. Vortrag, siehe /190/.
- /192/ T.H. Hazlett, E.R. Parker: Nature of the creep curve. J.Metals (1953) 318-323.
- /193/ D.A. Woodford: Measurement and interpretation of the stress dependence of creep at low stresses. Mater.Sci.Eng. 4 (1969) 146-154.
- /194/ A. Crosby, P.E. Evans: Creep in non-ductile ceramics. J.Mater.Sci. 8 (1973) 1759-1764.
- /195/ K. Unger, E. Schadow, H. Fischer: Hochdruck-Quecksilberporosimeter zur Bestimmung der Porenstruktur poröser Adsorbentien im Druckbereich bis 6000 bar. Zeitschrift f. Phys. Chemie 99 (1976) 245-256.
- /196/ S. Timoshenko: Strength of materials. Part II. Advanced theory and problems. Princeton D. van Nostrand Co. 1968.
- /197/ G. Engelhardt: Untersuchungen zum Kriechverhalten von polykristallinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Cr-Cermets. KFK-Bericht 1753 (1973).
- /198/ G.W. Hollenberg, G.R. Terwilliger, R.S. Gordon: Calculation of stresses and strains in four-point bending creep tests. J.Am.Ceram.Soc. 54 (1971) 196-199.

- /199/ J.M. Lombaard, O. Meyer, G. Grathwohl: Determination of oxygen distribution in oxidized  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . in: KFK-Report 2357 (1976) 90 f.
- /200/ J.M. Lombaard, O. Meyer,: Depth profiling of oxygen in oxidized ceramic  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with the backscattering technique. Nucl.Instrum. Methods. v. 145 (1977) 347-351.
- /201/ E.A. Ryklis, A.S. Bolgar, V.V. Fesenko: Evaporation and thermodynamic properties of silicon nitride. Soviet Powder Met. (1969) 73-76.
- /202/ D.J. Godfrey: The fabrication and properties of silicon nitride ceramics and their relevance to aerospace applications. J.Brit.Interplan. Soc. 22 (1969) 353-368.
- /203/ H.D. Batha, E.D. Whitney: Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . J.Am.Ceram.Soc. 56 (1973) 365-369.
- /204/ G. Grathwohl, F. Thümmler: Kriechen von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  unter oxidierenden und nicht oxidierenden Bedingungen. Ber.Dt.Keram.Ges. 52 (1975) 268-270.
- /205/ F. Thümmler, F. Porz, G. Grathwohl, W. Engel: Kriechen und Oxidation von reaktionsgesintertem  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Science of Ceramics 8 (1975).
- /206/ G. Grathwohl, F. Porz, F. Thümmler: Beitrag zur Entwicklung von kriechfestem reaktionsgesintertem Siliziumnitrid. Ber. Dt. Keram. Ges. 53 (1976) 346-348.
- /207/ G. Grathwohl, F. Porz, F. Thümmler: Creep of reaction-bonded  $\text{Si}_3\text{N}_4$  under different environmental conditions. Vortrag beim Am.Ceram.Soc. Meeting, 31. Oct-3.Nov 1976 in San Francisco; Abstract in: Am.Ceram.Soc. Bull. 55,9 (1976) 819.
- /208/ G. Grathwohl, F. Thümmler: Creep of ceramic materials for gas turbine application. AGARD Report Nr. 651 (1976) 1-26.
- /209/ J.A. Coath, B. Wilshire: Deformation processes during high temperature creep of lime, magnesia and doloma. Ceramurgia 3 (1977) 103-108.
- /210/ F. Porz: Dissertation, Institut für Werkstoffkunde II, Fakultät für Maschinenbau, Universität Karlsruhe, demnächst.
- /211/ R. Kossowsky, D.G. Millar, E.S. Diaz: Tensile and creep strengths of hot-pressed  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . J.Mater.Sci. 10 (1975) 983-997.
- /212/ A.J. Kiehle, L.K. Heung, P.J. Gielisse, T.J. Rockett: Oxidation behaviour of hot-pressed  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . J.Am.Ceram.Soc. 58 (1975) 17-20.
- /213/ O.O. Adewoye, G.R. Sawyer, J.W. Edington, T.F. Page: Structural studies of surface deformation in MgO, SiC and  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Dep.Metallurgy and Materials Science, Univ. of Cambridge, England 1974.
- /214/ E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. McMurdie: Phase diagrams for ceramists. The Am.Ceram.Soc.Columbus, Ohio, 1964.
- /215/ D.R. Clarke, G. Thomas: Grain boundary phases in a hot-pressed MgO fluxed silicon nitride. J.Am.Ceram.Soc. 60 (1977) 491-495.
- /216/ G. Hetherington, K.H. Jack, J.C. Kennedy: The viscosity of vitreous silica. Phys. and Chem. of Glasses 5 (1964) 130-136.