

KfK 3414
Oktober 1982

Untersuchung des langsamen Rißwachstums von heißgepreßtem Siliziumnitrid bei hohen Temperaturen

D. Steinmann
Institut für Material- und Festkörperforschung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Material- und Festkörperforschung

KfK 3414

UNTERSUCHUNG DES LANGSAMEN RISSWACHSTUMS VON
HEISSGEPRESSTEM SILIZIUMNITRID BEI HOHEN TEMPERATUREN⁺)

Detlef Steinmann

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Untersuchung des langsamen Rißwachstums von heißgepreßtem Siliziumnitrid bei hohen Temperaturen

Heißgepreßtes Siliziumnitrid (HPSN) ist ein dichter, nichtoxidischer keramischer Werkstoff, der aufgrund seiner außergewöhnlichen mechanischen Eigenschaften, die bis zu hohen Temperaturen beibehalten werden, als bedeutender Vertreter moderner Hochleistungskeramiken angesehen werden muß. Diese Arbeit untersucht die statische Ermüdung durch langsames Rißwachstum an verschiedenen gezielt dotierten HPSN-Qualitäten und führt dadurch zu einer Vertiefung der Kenntnisse und zum besseren Verständnis der HPSN-Werkstoffe. Die gewonnenen Ergebnisse zeigen Wege für eine weitere Werkstoffentwicklung auf und erlauben, die Verwendungsfähigkeit des HPSN besser zu beurteilen sowie die Lebensdauer unter den dort jeweils herrschenden Beanspruchungen abzuschätzen.

Nach einer einführenden Darstellung der Herstellung sowie Charakterisierung - hauptsächlich der Kornform und Korngrenzenstruktur - des HPSN, werden einige Grundlagen und Überlegungen zum Temperatur-Zeitverhalten von HPSN unter Lasteinwirkung, wie auch einige theoretische Grundlagen zur Berechnung der Lebensdauer unter Berücksichtigung des langsamen Rißfortschritts gegeben.

Die langsamen Rißwachstumsversuche wurden in 4-Punkt-Biegebeanspruchung unter Spannungen zwischen 100 und 600 N/mm² bei Temperaturen von 25 °C und 1000 - 1300 °C in Luft durchgeführt.

Neben den spröde ablaufenden Bruchvorgängen findet bei hohen Temperaturen plastische Deformation durch mögliche Kriechmechanismen statt. Überlagert werden diese Vorgänge noch durch Oxidation.

Die Y₂O₃-dotierte HPSN-Qualität zeigt dabei insgesamt ein deutlich besseres Langzeitverhalten bei hohen Temperaturen als die MgO-dotierten HPSN-Qualitäten.

Die das langsame Rißwachstum charakterisierenden Parameter n und $K(T)$ zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Korngrenzenphase und vom Gefügebau des HPSN. Es ergibt sich ferner ein eindeutiger Zusammenhang zwischen drastischer Abnahme des n -Wertes mit der Temperatur - d. h. eine zunehmende Empfindlichkeit gegen langsames Rißwachstum - der Viskosität der Korngrenzenphase, der E-Modulabnahme, dem Verformungsbeginn und dem Verdichtungsbeginn beim Heißpressen. Als Mechanismus des langsamen Rißwachstums ist aufgrund der erhaltenen Ergebnisse das nicht oder nur unzureichend akkommodierte Korngrenzengleiten zu nennen.

Abstract

Investigation of slow crack growth on hot-pressed silicon nitride at high temperatures

Hot-pressed silicon nitride (HPSN) is a dense, non-oxide ceramic material, which can be considered a significant representative of modern high-performance ceramics thanks to its exceptional mechanical properties, which are maintained even at high temperatures. This paper examines static fatigue caused by slow crack growth on various HPSN-qualities doped deliberately with predetermined quantities, thus extending present knowledge and understanding of HPSN-materials. The results obtained clear the way for continuing material development and allow better judgement of the applicability of HPSN as well as better assessment of life under different load conditions.

An introductory outline of HPSN manufacturing and characterization - mainly of grain shape and grain boundary structure - is followed by some basic information and considerations on temperature-time behaviour of HPSN under load as well as by several theoretical fundamentals for the calculation of life under consideration of slow crack growth.

The tests on slow crack growth were carried out by 4-point-bending under stresses ranging from 100 and 600 N/mm² at temperatures from 25 °C and 1000 - 1300 °C in air.

Besides processes characterized by brittle fractures, plastic deformation was observed at high temperatures due to possible creeping mechanisms. These processes are accompanied by oxidation.

The HPSN-quality containing Y₂O₃ in general shows a definitely better long-time behaviour at high³ temperatures than the MgO-doped HPSN-qualities.

Parameters n and $K(T)$ characterizing slow crack growth clearly reveal the dependence of HPSN on grain boundary phase and structure. Furthermore, there is a distinct connection between drastic decrease of the n -value as temperature decreases, - i. e. an increasing sensitivity to slow crack growth - the viscosity of the grain boundary phase, decrease of Young's modulus, the beginning of deformation and the beginning of densification during hot pressing. The results obtained show that the mechanism causing slow crack growth can be defined as grain boundary sliding which is not or merely insufficiently accommodated.

Inhaltsübersicht

	Seite
1. Einführung und Problemübersicht	3
2. Grundsätzliches zur Herstellung und Charakterisierung von HPSN	8
2.1 Herstellung	8
2.1.1 Si_3N_4 -Pulverherstellung	9
2.1.2 Si_3N_4 -Pulvervorbereitung	10
2.1.3 Heißpressen von Si_3N_4 -Pulver	10
2.2 Chemische Zusammensetzung des HPSN	12
2.3 Gefügebeschreibung	14
2.3.1 Kornform	14
2.3.2 Korngrenzenstruktur im HPSN	16
3. Grundlagen und Überlegungen zum Temperatur-Zeit-Verhalten von HPSN unter Lasteinwirkung	18
3.1 Ribbildung und Ribwachstum durch Kriechverformung	20
3.2 Lebensdauer als Funktion von Temperatur und Spannung	30
3.3 Oxidation von HPSN	34
3.4 Ribbildung und Ribausheilung durch Oxidation	43
3.5 Ribleinbringung durch Knoop-Härteeindrücke	45
4. Theoretische Grundlagen und Berechnung der Lebensdauer unter Berücksichtigung des langsamen Ribfortschritts	49
5. Andere gebräuchliche Methoden zur Bestimmung der Parameter des langsamen Ribwachstums	53
5.1 Langsame Ribwachstumsergebnisse, Literaturübersicht	54
6. Experimentelle Angaben zu eigenen Untersuchungen	55
6.1 Vorbereitung und Charakterisierung der Proben	55

	Seite	
6.2	Aufbau der Versuchsanlage	63
6.3	Versuchstechnik	68
7.	Versuchsergebnisse	70
7.1	Lebensdauer der untersuchten HPSN-Qualitäten	73
7.2	Verformungsverhalten der untersuchten Materialien	86
7.3	Materialcharakterisierung nach Standzeitversuchen	101
7.3.1	Dichtemessungen sowie röntgenographische und chemische Untersuchungen	101
7.3.2	REM-Untersuchungen an Bruchflächen und Schliffen	103
7.3.3	Mikrosondenuntersuchungen	116
8.	Diskussion	124
8.1	Einfluß der Gefügebildung und der Zusammensetzung der HPSN-Qualitäten auf das verzögerte Bruchverhalten	124
8.2	Einfluß der Oxidation auf das Rißausbreitungsverhalten	140
8.3	Kennzeichnung der Vertrauensbereiche des Rißempfindlichkeitsparameters n	145
8.4	Abschätzung der Standzeit unter Berücksichtigung der Bruchwahrscheinlichkeit	146
8.5	Mechanismen des langsamen Rißwachstums	151
9.	Zusammenfassung und Schlußfolgerung	155
	Literaturverzeichnis	161

1. Einführung und Problemübersicht

Neue Technologien, die Forderung nach höheren Arbeitstemperaturen zur Verbesserung des Wirkungsgrades, z. B. von Kolben- und Strömungsmaschinen, bei der Energieerzeugung und bei chemischen Prozessen sowie der Zwang, strategische Rohstoffe bzw. Rohstoffe, denen eine Verknappung droht, einzusparen, haben in den letzten Jahren zu einer intensiven werkstoffwissenschaftlichen Forschung geführt mit dem Ziel, die herkömmlichen Werkstoffe durch neue Materialien mit gesicherter Rohstoffbasis zu ersetzen / 1 / . Da mit metallischen Werkstoffen zur Zeit keine Aussicht besteht zu Arbeitstemperaturen wesentlich über 1000 °C zu kommen, ohne daß sie dabei die für einen solchen Einsatz erforderlichen Eigenschaften verlieren, hat deshalb gerade auf dem keramischen Sektor eine lebhafte Entwicklung eingesetzt. Neben den Oxidkeramiken sind noch eine Reihe von nichtoxidischen keramischen Stoffen (oft auch als "Ceranox-Materialien = ceramic-non-oxides" bezeichnet) zu nennen, die aufgrund dieser Entwicklung in vielen Bereichen die bisherigen Werkstoffprobleme zu lösen vermögen.

Eine Gruppe von Werkstoffen, auf die besondere Hoffnung gesetzt werden, sind die Nitride und Karbide und hier im besonderen Siliziumnitrid (Si_3N_4) und Siliziumkarbid (SiC), da sie sich aufgrund besonderer Eigenschaften schon frühzeitig Anwendungsgebiete in der Technik erschlossen haben / 2-8 / .

Gestützt durch staatliche Förderungsprogramme, wurden diese Arbeiten in neuerer Zeit im In- und Ausland erheblich verstärkt / 9-14 / . Dies hat dazu geführt, daß aufgrund der werkstofflichen und technologischen Weiterentwicklung immer neue Anwendungsgebiete erschlossen werden. Besonders bewährt, und deshalb als Beispiel hervorzuheben, ist der Einsatz in der Verschleiß-, Dichtungs- und Lagertechnik sowie im Hochtemperatur-Maschinenbau, in der Chemietechnik, im Apparatebau und der Elektrotechnik / 15-26 / . Die Einsatzgebiete resultieren im wesentlichen aus folgenden Eigenschaften:

- Hohe mechanische Festigkeiten
- Beibehaltung der guten mechanischen Eigenschaften bis zu hohen Temperaturen, bei denen der Einsatz von Metallen nicht mehr möglich ist
- Ausgezeichnete Temperaturwechselbeständigkeit infolge niedriger Wärmedehnung
- Chemische Beständigkeit gegenüber einer Vielzahl von aggressiven Gasen, Flüssigkeiten und Schmelzen
- Hohe Härte und Verschleißfestigkeit
- Niedriger Reibungskoeffizient
- Niedriges spezifisches Gewicht

Formkörper aus Siliziumcarbid und Siliziumnitrid lassen sich durch Reaktionsintern / 16, 17, 20, 27-31 / , Sintern / 32-37 / und Heißpressen / 14-17, 38-46 / herstellen. Heißgepreßte Materialien haben im allgemeinen ein höheres Festigkeitsniveau als reaktionsgesinterte und gesinterte, doch haben neueste Entwicklungen auch die Festigkeit des gesinterten Siliziumnitrids und Siliziumkarbids zumindest bei Raumtemperatur der der heißgepreßten Materialien angeglichen / 37 / . Aufgrund der höheren Festigkeit und geringeren Sprödigkeit (geringer Elastizitätsmodul, höhere Bruchdehnung) kommt dem heißgepreßten Siliziumnitrid (HPSN) mehr Bedeutung zu als dem heißgepreßtem Siliziumkarbid (HPSC).

Als Ausgangsprodukt für die Herstellung von Formteilen aus HPSN wird im allgemeinen ein hoch α - Si_3N_4 -haltiges Pulver verwendet, das aus Silizium in einem Nitridierprozeß erhalten wird / 47-51 / . Dieses nach Aufmahlung sehr feinkörnige Pulver wird mit geeigneten Sinterhilfsmitteln vermischt und anschließend in Graphitmatrizen unter Vakuum oder Schutzgas in widerstands- oder in-

duktionsbeheizten Heißpressen bei 1700 °C - 1800 °C verdichtet. Wegen des geringen Selbstdiffusionskoeffizienten von Si_3N_4 ist die Zugabe von Sinterhilfen zur vollständigen Verdichtung erforderlich; diese bilden bei Sintertemperaturen eine flüssige Phase und ermöglichen somit den Materialtransport. Die das HPSN auszeichnende hohe Biegefestigkeit bei Raumtemperatur kann jedoch bei Temperaturen über 1000 °C abfallen. Gleichzeitig tritt eine bleibende plastische Verformung des Materials ein. Die Ursache dafür ist die in diesem Temperaturbereich beginnende Erweichung der - durch die Sinterzusätze und die im Ausgangs- Si_3N_4 -Pulver immer vorhandenen Verunreinigungen - gebildeten Korngrenzphase, deren Zusammensetzung für das Hochtemperaturverhalten entscheidend ist. Die gebräuchlichsten Sinterhilfsmittel sind Magnesiumoxid und Yttriumoxid / 52-62 / .

Wichtig für den Einsatz von HPSN wie auch für jeden anderen keramischen Werkstoff ist neben einem reproduzierbaren Aufbau des Gefüges die materialspezifische Beschreibung des Festigkeits- und Verformungsverhaltens. Aufgrund der für Keramiken typischen Defektstruktur lassen sich mit konventionellen Festigkeitsuntersuchungen nur vergleichende Betrachtungen anstellen. Nur über statistische, bruchmechanische oder energetische Betrachtungen bzw. über deren gegenseitige Verknüpfung lassen sich werkstoffspezifische Kennzeichnungen erreichen, mit denen eine ingenieurgerechte Handhabung möglich wird. Mit zu den wichtigen Kennzeichnungen gehört heute auch die Lebensdauervorhersage bzw. die Überlebenswahrscheinlichkeit als Funktion der Temperatur und Spannung.

Bei hohen Temperaturen oder infolge eines korrosiven Angriffes können die in der Keramik vorhandenen Risse oder Fehlstellen unterkritischer Länge unter dem Einfluß einer Beanspruchung (z. B. Zug, Druck, Biegung, Wechsellast, Temperaturwechsel) langsam wachsen bzw. es können sich auch Defekte bilden und bei Erreichen der kritischen Rißlänge zum Bruch des Bauteiles führen. Durch dieses Rißwachstum nimmt nicht nur die Warmfestigkeit, sondern auch die Raumtemperaturfestigkeit des Materials mit der Zeit ab. Dieses Verhalten, auch als langsames Rißwachstum (slow crack

growth), unterkritisches Rißwachstum (subcritical crack growth), verzögerter Bruch (delayed fracture) oder statische Ermüdung (static fatigue) bezeichnet, ist in der letzten Zeit beobachtet und beschrieben worden / 63-100 / . Die durch unterkritische Rißausbreitung bedingte Festigkeitsminderung von HPSN wird auf Korngrenzengleiten zurückgeführt / 64, 65, 67, 73, 74, 80, 81, 101-110 / . Gewisse Verunreinigungen, wie auch die Sinterhilfsmittel, besonders aber Kalzium, die sich in der Korngrenzenphase konzentrieren / 72, 74, 76, 81, 83, 102-104, 106, 111-120 / , verringern die Hochtemperaturfestigkeit stark, während sie den Grad der plastischen Verformung vor dem Bruch erhöhen. Daraus folgt, daß das langsame Rißwachstum von der Reinheit des HPSN, das heißt von dem Anteil und der Zusammensetzung der Korngrenzenphase, abhängt. In der Regel werden deshalb nur Korngrenzengleiten durch Erweichen der Korngrenzenphase oder die Spannungsrißkorrosion als Ursache genannt / 99, 121, 122 / . Die das langsame Rißwachstum charakterisierenden, materialspezifischen Kenngrößen lassen sich auf vielfache Art bestimmen / 63, 66, 69-71, 76, 86, 90, 98, 123 / , doch sind die Messungen meist sehr aufwendig, und es ist nur selten möglich, anwendungsbezogene Bedingungen zu schaffen. Deswegen erscheint es geeigneter, die Kenngrößen aus einfachen Standzeitversuchen (4-Punkt-Biegebeanspruchung) zu ermitteln. Außerdem kann gleichzeitig der Einfluß der Oxidation über lange Zeiten, die durch Glühen stattfindende Veränderung des Materials sowie die Verformung durch Kriechen oder auch durch Rißöffnung erfaßt werden. Zur Bestimmung der materialspezifischen - das langsame Rißwachstum charakterisierenden - Kenngrößen, wurde von folgendem theoretischen Zusammenhang ausgegangen:

$$\bar{\sigma}_T^n \cdot t_B = K(T) \cdot \bar{\sigma}_{RT}^{n-2} = C = \text{konstant} \quad (1)$$

Hierin sind t_B und $\bar{\sigma}_T$ die mittlere Standzeit bzw. Spannung bei der jeweiligen Temperatur T , $\bar{\sigma}_{RT}$ die Festigkeit bei Raumtemperatur, $K(T)$ und n die das Material charakterisierenden, temperaturabhängigen Kenngrößen. Gleichung 1 kann durch Verknüpfung

der Funktion für die Rißausbreitungsgeschwindigkeit v

$$v = \frac{da}{dt} = A \cdot K_I^n \quad (2)$$

und der Beziehung für den Spannungsintensitätsfaktor K_I

$$K_I = Y \cdot \sigma \cdot \sqrt{a} \quad (3)$$

und durch Integration über die Rißlänge a und die Standzeit t hergeleitet werden (siehe auch Kapitel 4, Gleichung 36 bis 50). Durch Messung der Lebensdauer bei vorgegebener Temperatur und Spannung und der Raumtemperaturfestigkeit lassen sich diese materialspezifischen Kenngrößen gemäß obiger Gleichung berechnen.

In der vorliegenden Arbeit wird das Langzeitverhalten von HPSN unter statischen Bedingungen hinsichtlich mehrerer Aspekte untersucht. Zum einen soll die technische Relevanz die Auswahl der Versuche beeinflussen, und die Ergebnisse sollen eine spätere Einschätzung des Materials hinsichtlich seiner Einsetzbarkeit ermöglichen. Zum anderen sind Kenntnisse zum Mechanismus des langsamen Rißwachstums sowie alle Faktoren, die das langsame Rißwachstum wie aber auch das Materialverhalten (Materialänderung, Oxidation, Verformung) beeinflussen, notwendig zum Materialverständnis, und damit zur Weiterentwicklung des HPSN. Obwohl sich eine Reihe von Arbeiten in den letzten Jahren mit der unterkritischen Rißausbreitung beschäftigen / 63-100 / , sind bisher keine Untersuchungen bekannt, die den Einfluß der Sinterzusätze, Korngrößen, Verunreinigungen, Gefügeausbildung, Temperatur, Biegespannung, Oxidation und das Verformungsverhalten beschreiben.

Dazu wurden in den folgenden Kapiteln zunächst einige theoretische Grundlagen zur Herstellung und Charakterisierung von HPSN sowie zum Temperatur-Zeit-Verhalten unter Lasteinwirkung und zur Berechnung der Lebensdauer unter den Bedingungen des langsamen Rißfortschritts diskutiert. Anschließend werden einige gebräuchliche Methoden zur Bestimmung der Parameter des lang-

samen Rißwachstums und die Ergebnisse anderer Autoren unter Berücksichtigung wichtiger Daten wie z. B. die Zusammensetzung des Materials vorgestellt. Experimentelle Angaben zu eigenen Untersuchungen sowie die Darstellung und Diskussion der Versuchsergebnisse schließen sich an. Durch die zusammenfassende Betrachtung aller Materialdaten und der erhaltenen Ergebnisse aus den statischen Ermüdungstests soll eine Schlußfolgerung zu Aussagen führen, die eine Klärung des langsamen Rißwachstumsverhaltens, eine Lebensdauerabschätzung sowie eine Verwendbarkeit von HPSN und Richtlinien für eine weitere Materialentwicklung ermöglichen.

2. Grundsätzliches zur Herstellung und Charakterisierung von HPSN

Die Herstellung von heißgepreßtem Siliziumnitrid erfolgt in der Regel über die Pulverroute / 37-39, 44-46 / , doch hat sich aufgrund der begrenzten Formgebungsmöglichkeit auch ein anderes Verfahren, das Heißnachverdichten (quasi isostatisches Verdichten) von reaktionsgesintertem Siliziumnitrid, etabliert / 38, 39 / . Durch beide Technologien können vergleichbare Werkstoffe mit 97 - 99 % TD hergestellt werden. Allerdings gelingt dies nicht ohne bestimmte Sinterzusätze wie z. B. MgO. Heute sind neben MgO viele Metalloxide und einige Nitride als Sinterzusätze bekannt / 44, 124-137 / . Diese Zusätze bilden bei hohen Temperaturen zusammen mit dem auf dem notwendigerweise feinen Si_3N_4 -Pulver immer vorhandenen SiO_2 und den im Si_3N_4 -Pulver wie in den Zusätzen immer vorhandenen Verunreinigungen eine schmelzflüssige silikatische Phase / 56, 58, 60, 114, 138-141 / . Diese flüssige Phase erlaubt eine schnelle Verdichtung des Werkstoffes. Es handelt sich beim Heißpressen somit um ein Flüssigphasensintern. Über Fortschritte beim Heißpressen sowie über Einflüsse verfahrenstechnischer Parameter wird vielfach berichtet / 37-39, 41, 43, 51, 82, 142-148 / .

2.1 Herstellung

Die gebräuchlichste Methode zur Herstellung von HPSN, die Pulverroute, kann in drei Bereiche unterteilt werden:

1. Herstellung von Si_3N_4 -Pulver durch Reaktion von Silizium mit Stickstoff
2. Präparieren des Si_3N_4 -Pulvers für das Heißpressen durch Zufügen der Sinterzusätze und Reduzierung der Korngröße durch Mahlen
3. Verdichtung des Pulvergemisches in der Heißpresse

2.1.1 Si_3N_4 -Pulverherstellung

Der für die Nitridierung vorgesehene Siliziumrohstoff bringt je nach Herkunft und Behandlung (z. B. Säurereinigung) deutliche Verunreinigungen wie Aluminium, Kalzium, Magnesium und Eisen mit, von denen nur das Aluminium keine Silizide zu bilden vermag. Andere Verunreinigungen wie z. B. Titan, Natrium, Kalium, Kupfer, sind nur in Spuren vorhanden. Als Hauptverunreinigung ist jedoch der Sauerstoff zu betrachten. Es wird vermutet, daß die Verunreinigungen als Silizide, Oxide oder komplexe Silikate vorliegen.

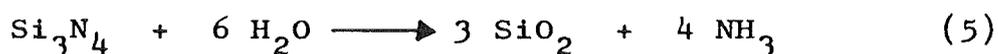
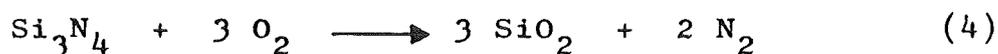
Das Siliziumpulver wird bei geeignet ausgewählter Temperatur (1200 - 1400 °C) in Stickstoff oder Gemischen mit Wasserstoff und/oder Argon bzw. andere Inertgase nitridiert / 114, 149-155 / . Da die Reaktion exotherm verläuft, sind aufwendige Regelungen zur Ofensteuerung erforderlich. Durch das Nitridieren bildet sich ein harter, kompakter Sinterkuchen aus Siliziumnitrid, der zur Pulverherstellung gebrochen und aufgemahlen werden muß. Da Si_3N_4 äußerst hart und abrasiv ist, wird das Si_3N_4 -Pulver durch die Aufbereitung weiter verunreinigt.

Die meisten Si_3N_4 -Pulver bestehen aus α - und β - Si_3N_4 . Beide Phasen haben hexagonale Struktur und unterscheiden sich nur in der Länge der c-Achse. Die α -Phase hat in Richtung der kristallographischen c-Achse eine etwa doppelt so große Gitterkonstante wie die β -Phase. Zur Herstellung eines HPSN mit guten mecha-

nischen Eigenschaften muß ein Si_3N_4 -Pulver verwendet werden, das einen hohen Anteil an α -Phase besitzt. Die bevorzugte Bildung von α - Si_3N_4 geschieht durch die Ofenregelung, insbesondere durch die Temperaturführung. Temperaturen $\geq 1350^\circ\text{C}$ und/oder lange Haltezeiten bevorzugen die Bildung der β -Phase.

2.1.2 Si_3N_4 -Pulvervorbereitung

Üblicherweise wird das grobe Si_3N_4 -Pulver zusammen mit den Sinterhilfen in organischen Lösungsmitteln mit geringer Wasserlöslichkeit, wie z. B. Cyclohexan oder Butanol, zur Vermeidung einer zu großen Oxidation bzw. Hydrolysisierung aufgemahlen.



Eine Verunreinigung durch Mahlkörper- und Mahlgefäßabrieb ist unvermeidlich. Eine zu hohe Kontamination kann nur durch geeignete Mahlverfahren und Mahlparameter bzw. Säurebehandlung vermieden werden. Für das Heißpressen muß das Si_3N_4 -Pulver sehr fein sein, die spezifische Oberfläche sollte zwischen 3 und $10 \text{ m}^2/\text{g}$ betragen.

2.1.3 Heißpressen von Si_3N_4 -Pulver

Das getrocknete und gesiebte Pulvergemisch wird in Grafitmatrizen in induktions- oder widerstandsbeheizten Heißpressen im Vakuum oder unter Schutzgas bei Temperaturen zwischen 1600 und 1900°C und Preßdrücken zwischen 15 und 40 N/mm^2 gepreßt. Dabei ist die Temperatur-Zeitführung besonders wichtig für die Verdichtung und die Gefügeausbildung / 39, 51 / . Die höchsten Festigkeiten eines dichten HPSN werden dann erzielt, wenn eine komplette Umwandlung der α - Si_3N_4 -Phase in die β - Si_3N_4 -Phase erfolgt ist. Bild 1 zeigt einige Parameter und Mechanismen, die sich auf die Gefügeausbildung auswirken.

→ Zeit, Temperatur

1.	2.	3.	4.	5.
<ul style="list-style-type: none"> - Ausgangspulver - α-Si_3N_4 - β-Si_3N_4 - SiO_2 - Verunreinigungen - Zusätze 	<ul style="list-style-type: none"> - Zusammenrücken durch mechanische Kräfte - plastisches Fließen - Teilchenumordnung 	<ul style="list-style-type: none"> - flüssige Phase - Auflösung 	<ul style="list-style-type: none"> - α-β-Umwandlung - Wiederausscheidung - Neuordnung - Bildung und Wachstum von stengligem β-Si_3N_4 - Wachstum von vorhandenen β-Kristallen 	<ul style="list-style-type: none"> - Ostwaldreifung - Endstadium der Verzahnung

Bild 1: Reihenfolge der ablaufenden Mechanismen beim Heißpressen von Si_3N_4

Die relative Schwindung beim Heißpressen kann durch die Gleichung für Flüssigphasensintern

$$\frac{\Delta L}{L_0} = - K \cdot t^{1/n} \quad (6)$$

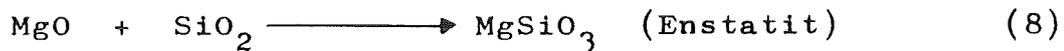
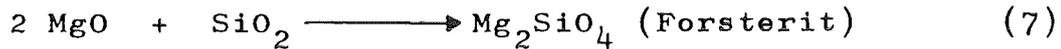
ausgedrückt werden, wobei $\Delta L/L_0$ die relative Längenänderung, t die Zeit und k und n Konstanten sind / 156 / . K und n sind Funktionen der geschwindigkeitsbestimmenden Vorgänge (z. B. Auflösung und Wiederausscheidung oder Diffusion in der flüssigen Phase). Auch hängen sie von der Pulvercharakterisierung ab.

Die Verdichtungsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur und steigendem Druck zu. Die steigende Temperatur bewirkt wie bei der Pulverherstellung eine bevorzugte Bildung der β -Modifikation. Steigende Mengen an Sinterhilfen führen zu mehr silicatischer Phase und dadurch ebenfalls zu einer schnelleren Verdichtung. Zu lange Haltezeiten, d. h. Haltezeiten, die über die vollständige Umwandlung hinausführen, bedingen wegen der Ostwaldreifung einen Festigkeitsverlust / 39, 41, 51 / . Aufgrund des Auflösungs-Wiederausscheidungsprozesses kommt es zu einer starken Verzahnung der nadelförmigen β -Kristalle. Je höher der Verzahnungsgrad und je inniger die β -Kristalle in Kontakt sind, desto höher sind die mechanischen Eigenschaften des HPSN-Werkstoffes / 39, 41, 51 / . Durch geeignete Wahl der Heißpreßparameter , die von der Anlage und dem Si_3N_4 -Pulver abhängen, gilt

es, die bestmögliche Gefügeausbildung zu erreichen.

2.2 Chemische Zusammensetzung des HPSN

Der Hauptanteil des HPSN besteht aus β - Si_3N_4 . Daneben wird meist auch noch nicht umgewandeltes α - Si_3N_4 gefunden. Die Sinterhilfen, z. B. MgO, reagieren mit dem SiO_2 des Si_3N_4 -Pulvers und bilden Magnesiumsilikate wie z. B.:



Beide Silikate können jedoch in HPSN nicht nachgewiesen werden, da sie sehr schlecht auskristallisieren und somit als unterkühlte Schmelzen zu betrachten sind. Erst lange Temperaturbehandlung (z. B. Oxidation) führen zur Auskristallisierung und zum röntgenographischen Nachweis. In diesen Magnesiumsilikatgläsern sind die anderen Verunreinigungen gelöst. Eisen kann jedoch als Silizid (FeSi , FeSi_2) vorliegen, was auch röntgenographisch nachgewiesen wurde. Erwähnt werden muß auch, daß Siliziumnitrid Al_2O_3 bis zu 60 % in fester Lösung aufnehmen kann / 15, 157 / .

Die Lösung der Verunreinigungen in der Schmelze führen zu sehr komplexen Silikatgläsern. Dadurch kann das Auftreten einer flüssigen Phase von 1540 °C im reinen SiO_2 -MgO-System (Bild 2) zu tieferen Temperaturen verschoben werden. Diese Silikatschmelzen benetzen das Si_3N_4 gut und bilden damit eine Voraussetzung für den Verdichtungsprozeß beim Flüssigphasensintern / 15, 157 / .

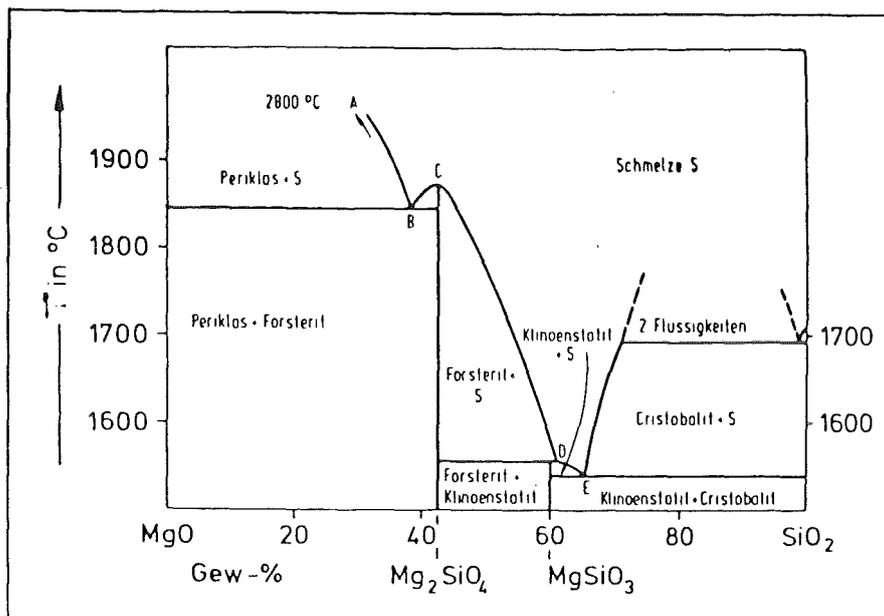
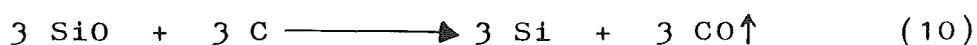
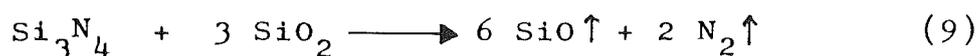


Bild 2: System SiO₂-MgO (Anderson und Bowen)

Dem Vorteil der guten und sehr schnellen Verdichtung steht die Verschlechterung der Hochtemperatureigenschaften aufgrund der schon bei tiefen Temperaturen (900 - 1000 °C) erweichenden Glasphase gegenüber. Durch eine Beeinflussung der Korngrenzenphase (Wahl sauberer Ausgangspulver, besonders arm an Kalzium, Natrium, Kalium, Wahl von verunreinigungsarmen Mahlverfahren sowie die Auswahl und Menge der Sinterhilfen, z. B. MgO oder Y₂O₃) kann die Verschlechterung der Hochtemperatureigenschaften auch zu höheren Temperaturen hin verschoben werden / 32, 37, 39 / . Dies ist jedoch auch dann möglich, wenn es gelingt, die Korngrenzenphase zu kristallisieren / 158 / .

Neben den Verunreinigungen, die auch schon bei der Si₃N₄-Pulverherstellung erwähnt wurden, wie den durch die Aufbereitung hinzugekommenen Verunreinigungen, in der Regel Wolfram, Kobalt, Eisen, Aluminiumoxid, Zirkonoxid und dem oben genannten β-, α-Si₃N₄, FeSi, FeSi₂, wurden auch SiC, Si₂ON₂, freies Si und WC nachgewiesen / 138, 159 / . Freies Si und SiC werden in der Regel nur bei hohen Heißpreßtemperaturen gefunden, wo das Si₃N₄ sich zersetzt bzw. mit dem SiO₂ und dem stets vorhandenen Kohlen-

stoff reagieren kann / 44 / :



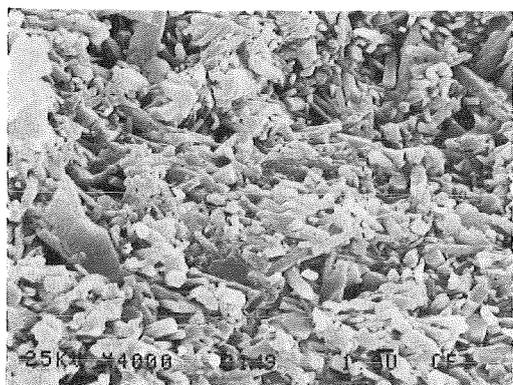
Der dabei ebenfalls freigesetzte Stickstoff wird zum großen Teil im Glas eingelagert. Durch die Einlagerung werden einige Eigenschaften der Magnesiumsilikatgläser verändert. So nimmt z. B. ihre Härte mit steigendem Stickstoffgehalt linear zu / 160 / . Außerdem verschiebt sich aber auch die Glastransformationstemperatur zu höheren Temperaturen hin / 161 / , d. h., daß auch die Viskosität bei höheren Temperaturen von Gläsern mit Stickstoff höher ist als von Gläsern ohne Stickstoff.

2.3 Gefügebeschreibung

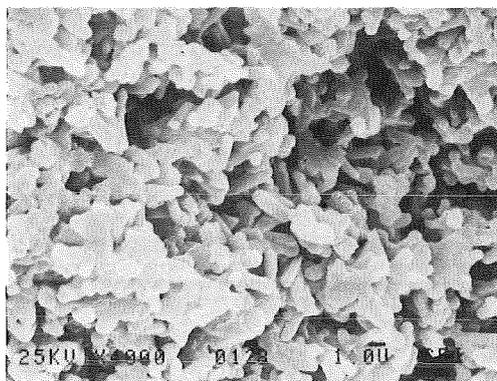
2.3.1 Kornform

Charakteristisch für das Gefüge von HPSN ist die nadelige oder stengelige Kornform der hexagonalen β - Si_3N_4 -Kristalle. Aufgrund dieser Form, zumal sie noch sehr irregulär sein kann, lassen sich nur qualitative Aussagen zur Kornverteilung machen, da die exakte Durchmesser- und Längenbestimmung nicht möglich ist. Korngröße, aber vor allen Dingen der Schlankheitsgrad (Durchmesser zu Längenverhältnis der Si_3N_4 -Kristalle) und Verzahnungsgrad, haben einen starken Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften / 51, 162-164 / . Da die β - Si_3N_4 -Kristalle bevorzugt in Richtung der kristallografischen c-Achse wachsen und deutlich länger als die α - Si_3N_4 -Kristalle sind, läßt sich auch der Umwandlungsgrad (α - $\text{Si}_3\text{N}_4 \longrightarrow \beta$ - Si_3N_4) bei Betrachtung des Gefüges durch Vergleich der Kristalllängen beurteilen (Bild 3). Wegen der Ähnlichkeit der Form und Größe der Si_2ON_2 -Kristalle mit den Si_3N_4 -Kristallen kann dies jedoch nicht immer richtig sein, es sei denn, man weiß um das Nichtvorhandensein des Oxidnitrids / 138, 159 / .

Bild 3: REM-Aufnahmen von ungeätzten Bruchflächen für



a) 75 % β - Si_3N_4 ,
6 % α - Si_3N_4



b) 68 % α - Si_3N_4 ,
12 % β - Si_3N_4

Aufgrund der sehr feinen Korngrößen (ca. 0,1 - 5 μm) sind solche Untersuchungen nur mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) bzw. der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) möglich. Nur bei hohen Vergrößerungen können die Kornabstände, und somit die Schichtdicke der Korngrenzenphase, beurteilt werden (Bild 4). Für quantitative Aussagen muß allerdings auf die TEM zurückgegriffen werden.

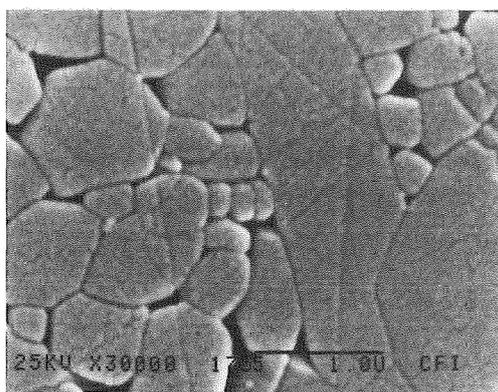


Bild 4: REM-Aufnahme eines Schiffs zur Beurteilung der Kornabstände

2.3.2 Korngrenzenstruktur im HPSN

Viele bedeutende Keramiken, besonders diejenigen, die entweder durch Flüssigphasensintern oder durch einen Lösungs-Wiederauscheidungsprozeß entstanden sind, bestehen aus einer Mischung einer ein- oder mehrkristallinen Phase (z. B. α - Si_3N_4 oder α - Si_3N_4 und β - Si_3N_4 und Si_2ON_2) und einer zusätzlichen Korngrenzenphase. Die Korngrenzen- oder Benetzungsphase kann bei Raumtemperatur kristallin und/oder amorph sein. Mikroskopische Untersuchungen zeigen einen Kontaktwinkel zwischen der Benetzungsphase und den anderen Phasen von nahezu 0 Grad und führen daher zur Vermutung, daß sie die Körner der kristallinen Phase umgeben und trennen / 139 / . Der Verlust der Festigkeit bei hohen Temperaturen von heißgepreßtem Siliziumnitrid ab 1000 °C wird der glasartigen intergranularen Phase aus Magnesiumsilikatglas zugeschrieben, deren Viskosität oberhalb der Erweichungstemperatur rapide abnimmt und den Si_3N_4 -Kristallen ein Vorbeigleiten aneinander gestattet / 102-107, 117, 120 / . Für solche Mikrogefüge existieren Beweise aus augerspektroskopischen Untersuchungen, aus inneren Reibungsmessungen und aus Druckversuchen, wo die Glasphase an die Oberfläche herausgequetscht wird / 165-167 / . Um jedoch zu bestimmen, wo die Glasphase sich wirklich befindet, und ob überhaupt eine dünne Schicht existiert, die die einzelnen Körner umgibt, wird die Gitterbeugungsbildertechnik angewandt.

An einer heißgepreßten Siliziumnitridqualität der Fa. Norton wurde durch Messung der inneren Reibung und Haufwerksbetrachtungen eine Schichtdicke von 50 - 1000 Å abgeschätzt. Aus Hellfeld-REM-Untersuchungen ist jedoch klar, daß solche Schichtdicken nicht existieren / 140, 167-169 / . Um noch geringere Schichtdicken zu identifizieren, muß die Technik der oben erwähnten Gitterbeugungsabbildung herangezogen werden. Dabei wird festgestellt, daß sich nicht immer Schichten zwischen den Korngrenzen befinden. Ein monomolekularer Film mag zwar stets vorhanden sein, jedoch keine dicken Schichten, wie sie aus der Haufwerksbetrachtung abgeschätzt wurden. Die Glasphase befindet sich hauptsächlich zwischen den aus drei oder vier Körnern be-

stehenden Kornstoßstellen und ist hier konzentriert. Dies bezieht sich jedoch nur auf Raumtemperaturuntersuchungen. Eine temperaturabhängige Benetzung könnte möglich sein. Proben, die nach dem Kriechen untersucht wurden, zeigten jedoch ein ähnliches Mikrogefüge / 140 / .

Y_2O_3 -haltiges HPSN hat eine höhere Hochtemperaturfestigkeit als MgO -haltiges HPSN. Das wird der feuerfesteren Phase zugesprochen, die während des Heißpressens entsteht, und nach röntgenographischen Analysen ein Y-Si-Oxinitrid sein soll. Obwohl berichtet wurde, daß die Oxinitridphase bis $1800^\circ C$ stabil ist und auch nicht erweicht / 170 / , zeigt das Y_2O_3 -haltige HPSN einen Festigkeitsverlust bei Temperaturen um $1400^\circ C$ und zeigt somit an, daß hier noch andere Gründe für den Festigkeitsabfall vorliegen können. Hellfeldaufnahmen zeigen ein Mikrogefüge, das aus Si_3N_4 und kristallinem Si-Y-Oxinitrid besteht / 140 / . Das Gefüge ist im großen und ganzen ähnlich dem MgO -haltigen HPSN mit Oxinitridphase und der Magnesiumsilikatphase, die heterogen verteilt und an den Kornstoßstellen konzentriert ist. Die Oxinitridphase dringt nicht zwischen die Si_3N_4 -Körner und bildet somit keinen kontinuierlichen intergranularen Film / 140 / .

Bei der Bestimmung der Größe der Oxinitridphase wurde eine zusätzliche Phase gefunden, die nicht durch röntgenographische Untersuchungen identifiziert werden konnte; es ist eine intergranulare Phase zwischen dem Si_3N_4 und den Si-Y-Oxinitridkörnern und kann als Phasengrenzphase (Zwischenphasenphase) bezeichnet werden / 140 / . Der Festigkeitsverlust bei hohen Temperaturen könnte dieser Zwischenphase zugeschrieben werden.

Die gefundenen Verunreinigungen in einer ca. 150 \AA breiten Y-Si-Oxinitridphase können ebenfalls erklären, daß eine Schmelze unterhalb $1800^\circ C$ auftreten kann.

Durch TEM-Untersuchungen mit hoher Auflösung und Auger-Elektronen-Spektroskopie können

- Lage und Verteilung der intergranularen Phase

- kristalline Struktur der Grenzen selbst
- Segregation von gelösten Stoffen an den Korngrenzen

sichtbar gemacht werden. Bei Untersuchung der Korngrenzenphase fiel auf:

- a) Die Verteilung der intergranularen Phase über das Gefüge mit prinzipiellen Konzentrationen an mehrkörnigen Stoßstellen ist inhomogen.
- b) Viele der untersuchten Korngrenzen waren frei von jeder Korngrenzenphase, die die Körner trennt.
- c) An einigen Korngrenzen wurden intergranulare Filme bis zu 8 Å-Dicke gefunden.
- d) In vielen dieser glasartigen Tripelpunkt-Korn-Stoßstellen kam sekundäre Kristallisation vor. Im MgO-dotierten heißgepreßten Siliziumnitrid konnten kleine Körner von Si_2ON_2 gesehen werden, die von Glas umgeben waren. Auch wurden gelegentlich, neben vielen glasfreien Korngrenzen, glasfreie Tripelpunkte gefunden.

Alle diese Untersuchungen machen die bisherigen Interpretationen sehr zweifelhaft, daß die Morphologie und Verteilung der Glasphase in diesen Materialien so betrachtet werden kann, daß das Glas eine kontinuierliche Schicht bildet, die jedes Korn umgibt und so voneinander trennt (kein Sand-Binder-Modell).

3. Grundlagen und Überlegungen zum Temperatur-Zeit-Verhalten von HPSN unter Lasteinwirkung

Belastungsversuche bei hohen Temperaturen, für die die Nichtoxidkeramiken ja vorgesehen sind, zeigen mehrere Phänomene, die im einzelnen sehr intensiv untersucht worden sind;

- a) Bei hohen Temperaturen führen schon geringe Spannungen (z. B. Biegespannungen von nur 60 N/mm^2 bei $1200 \text{ }^\circ\text{C}$) zu einer bleibenden Verformung der Keramik, wobei die Durchbiegung mit der Zeit zu und die Durchbiegungsgeschwindigkeit mit der Zeit abnimmt. Dabei können sich konstante Durchbiegungsgeschwindigkeiten einstellen / 44, 171 / . Diese Vorgänge werden unter dem Begriff "Kriechen" abgehandelt. Für keramische Stoffe, speziell für solche mit zweiter Phase, stellt das Korngrenzengleiten den wichtigsten Hochtemperaturkriechprozeß dar. Wegen der häufig mit dem Korngrenzengleiten verbundenen Ribbildung und Ribausbreitung an der Oberfläche oder im Materialinneren, die zum Bruch des Bauteils führen können, kommt diesem Prozeß besondere Bedeutung zu / 44, 63, 73, 80, 100 / .
- b) Bei steigender Belastung bildet sich dann ein Rib bzw. tritt dann eine Ribverlängerung ein, wenn die Spannungskonzentration an irgendeinem eingeschlossenen Defekt oder an einem äußeren Fehler einen kritischen Wert erreicht. Bei spröden Werkstoffen kann an kritisch beanspruchten Defekten bereits Ribbildung einsetzen, ohne daß sich eine bemerkenswerte plastische Verformung ausbilden kann. Örtliche Spannungskonzentrationen können aber auch durch die Entstehung von Rissen (Energieverbrauch zur Bildung neuer Oberflächen) abgebaut werden. Weitere Möglichkeiten zum Spannungskonzentrationsabbau sind auch Ribverzweigung (Verteilung auf zwei oder mehrere Risse), Ribabstumpfung und Abfall der maximalen Spannung durch plastische Verformung. Bei weiterem Einfluß von Temperatur und Spannung auf das Bauteil, oder durch zusätzliche Überlagerung von z. B. Spannungsribkorrosion, können die Risse langsam weiterwachsen und bei Erreichen einer kritischen Länge zum Versagen des Bauteiles führen / 99, 172 / .
- c) Die Instabilität des Siliziumnitrids erhöht die Komplexität des Temperatur-Zeit-Verhaltens. So kann eine Oxidation - abhängig von Temperatur oder Zeit - sowohl eine Verbesserung

als auch eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften bewirken. Neben den an der Oberfläche des Materials ablaufenden Reaktionen sind auch Diffusionsprozesse bekannt, die zu einer Materialveränderung und somit zu völlig neuen Eigenschaften führen können.

- d) Als Bruchausgang können oft die durch Oberflächenbearbeitung entstandenen Schleifriefen festgestellt werden / 38, 39 / . Diese wirken besonders dann kritisch, wenn sie senkrecht zur Beanspruchungsrichtung liegen / 173 / . Bei komplex geformten Bauteilen läßt sich dieses nicht immer vermeiden. Das hat u. a. auch dazu geführt, die Auswirkung verschiedener Rißgrößen und -geometrien auf die Festigkeit festzustellen. Scharfe Risse lassen sich in spröden Materialien durch Vickershärteeindrücke, aber besonders reproduzierbar durch Knoophärteeindrücke erreichen, um deren Verhalten unter Temperatur und Spannung zu untersuchen. Risse können aber unter bestimmten Voraussetzungen auch durch Oxidation erzeugt werden / 174, 175 / .

3.1 Rißbildung und Rißwachstum durch Kriechverformung

Die an HPSN bei hohen Temperaturen deutlich meßbare plastische Verformung wird wegen der inhärenten Sprödigkeit der Si_3N_4 -Kristalle nur durch Kornverschiebungen hervorgerufen. Diese kann durch viskoplastische oder diffusionskontrollierte Abgleitung und Umlagerung erfolgen. Das Gebiet der Hochtemperaturverformung wird jedoch nicht nur durch das leicht zu erreichende Korngrenzgleiten bestimmt, sondern wird noch durch gleichzeitig ablaufende Akkommodationsprozesse zur Wahrung der Gefügekontinuität beeinflußt. Ist eine Akkommodation nicht mehr hinreichend schnell möglich, kommt es infolge der fortschreitenden Kornverschiebung zum Aufreißen der Kornstoßstellen (Bild 5 und 6) - Tripelpunktkeilrisse genannt - und weiter fortschreitend zu Sekundärrissen, wie im Bild 7 dargestellt. Eine ungenügende Akkommodation ist besonders dann zu erwarten, wenn die Verformungsgeschwindigkeiten hoch sind, d. h., wenn viskoses Korngrenzgleiten die Verformung bestimmt. Dies wurde an untersuchten

handelsüblichen Qualitäten mehrfach festgestellt / 102, 107, 109, 174-178 / .

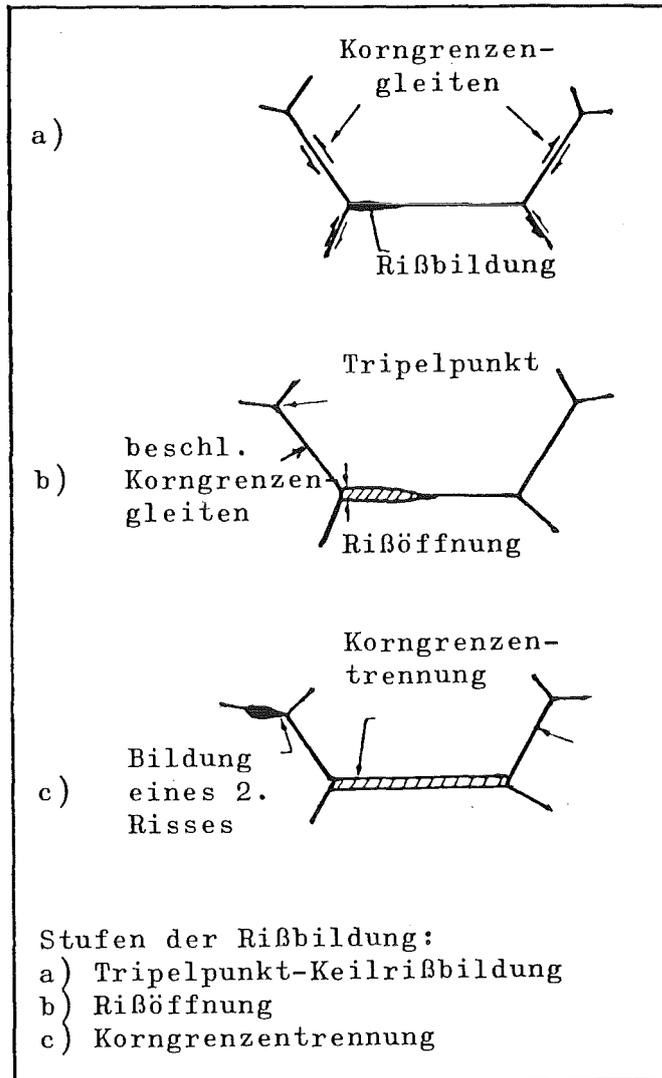


Bild 5: Stufen der Rißbildung

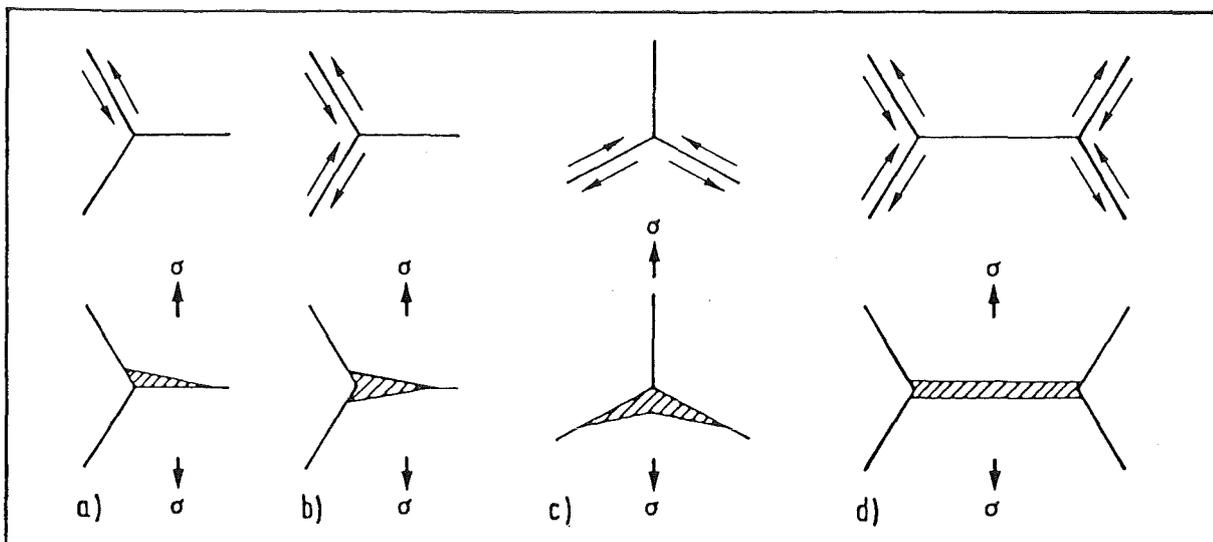


Bild 6: Mögliche Rißbildung beim Korngrenzensgleiten

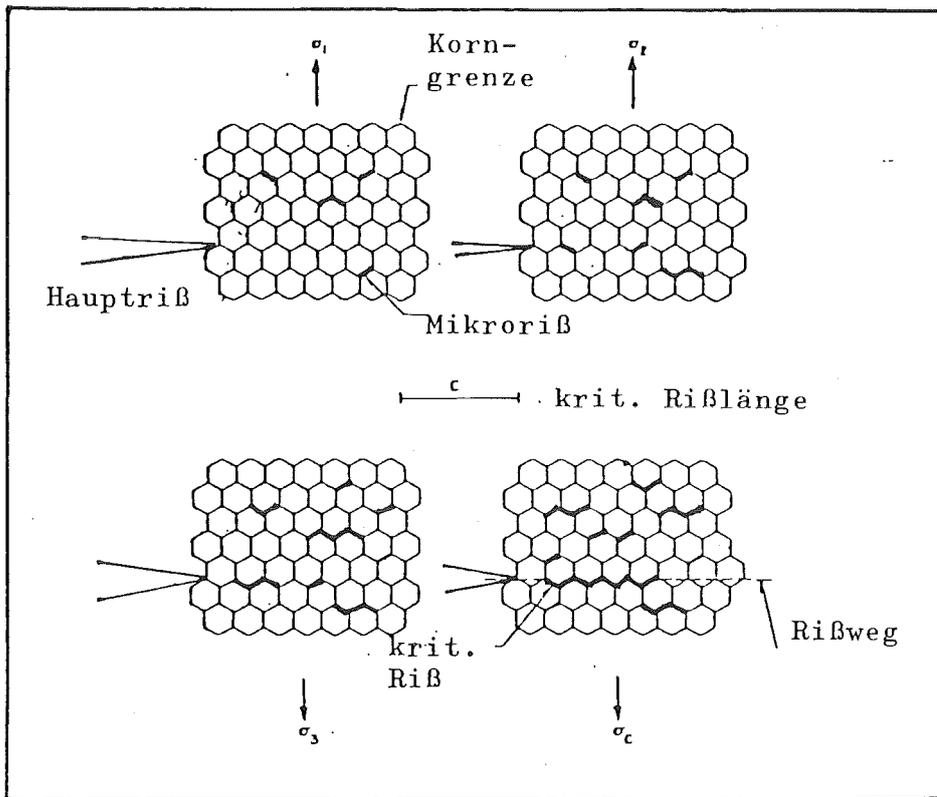


Bild 7: Bildung von Sekundärrissen und Rißverlängerung

Es wurde gezeigt, daß sich die Korngrenzenglasphase zumeist in den Tripelpunkten und Mehrfachkornstoßstellen befindet / 74, 178 / . Häufig benetzt die Glasphase jedoch auch die Stoßstellen zwischen zwei Körnern / 74, 178 / . Übereinstimmend wird gesagt, daß das Glas einen dominierenden Einfluß auf das mechanische Verhalten von HPSN bei höheren Temperaturen hat. Auch wird das zeitabhängige Rißwachstum meist der Bildung von Sekundärrissen zugeschrieben, die vor dem Hauptriß ebenfalls durch Korngrenzengleitprozesse entstehen. Das wurde durch Bruchflächenuntersuchungen bestätigt / 80, 83, 178 / . Der in den Bildern 7 und 8 schematisch dargestellte physikalische Mechanismus des Korngrenzengleitprozesses zeigt, daß durch weiteres Abgleiten der Körner eine Verbindung zwischen dem Hauptriß und den Mikrorissen geschaffen und so der Riß um eine Kornlänge verlängert wird. Bis das geschieht, können viele solcher Mikrorisse oder Tripelpunktkeilrisse sowie Poren vor der Rißspitze entstehen (Bild 9).

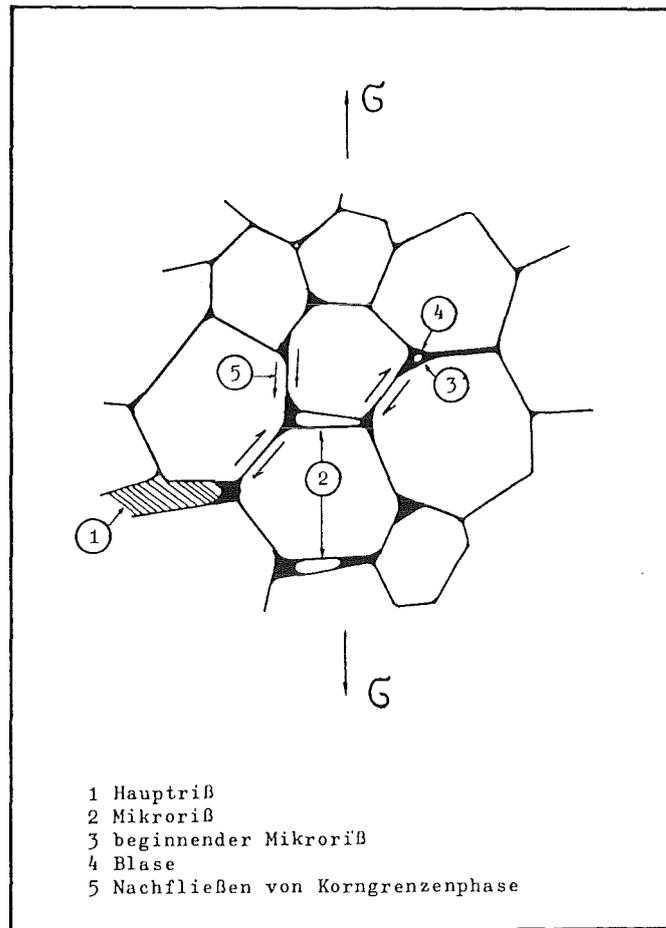


Bild 8: Rißbildung durch nicht-akkommodiertes Korngrenzengleiten

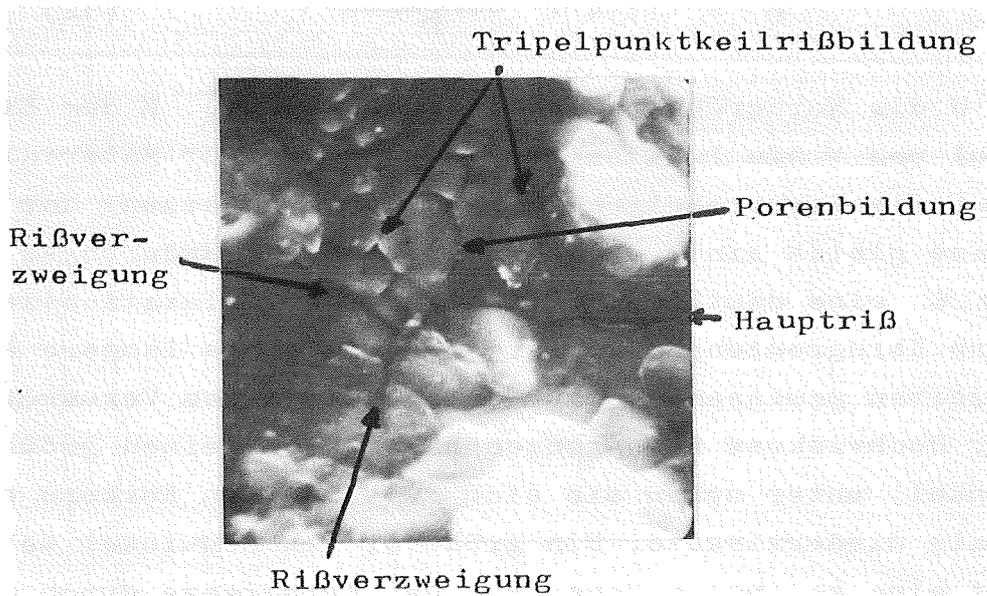


Bild 9: REM-Aufnahme

Bildung von Tripelpunktkeilrissen und Rißverzweigung

Die Folge wird ein beschleunigtes Kriechen sein, es sei denn, es kommt durch Rißverzweigung (Verringerung der Spannungskonzentration vor der Rißspitze) zur Verlangsamung der Rißgeschwindigkeit. Aus diesen Überlegungen folgt, daß das Rißwachstum neben den geschwindigkeitsbestimmenden Prozessen der Korngrenzengleitung auch durch die geschwindigkeitsbestimmenden Prozesse für die Mikrorißbildung beeinflusst wird.

Der Einfluß der in der Korngrenzenphase konzentrierten Verunreinigungen auf die Zeitkonstante für das Korngrenzengleiten / 179 / kann z. B. durch innere Reibungsmessung bestimmt werden / 74, 179, 180 / . Diese Viskosittmessungen mit der Torsionspendeltechnik, zeigen eine Dämpfung, deren Maß für die Mikroribildungsgeschwindigkeit von Bedeutung ist. Wenn η die Viskosität und δ die Dicke der Korngrenzenphase ist, dann ergibt sich die Relaxationszeit zu

$$\tau = \beta \cdot \frac{\eta}{\delta} \quad (11)$$

Dabei ist β ein Parameter, der von der Korngröße, Kornform und den elastischen Eigenschaften des Materials abhängt, aus denen die Körner bestehen. Für eine quiaxiale Kornform ist

$$\beta = 1.14 \cdot \frac{(1 - \nu^2)d}{E} \quad (12)$$

Dabei ist d die Korngröße (effektive Gleitlänge), E der Elastizitätsmodul und ν die Poisson-Zahl des Korns. Für Materialien, die bis auf die Verunreinigungen bzw. Zusammensetzung der Korngrenzenphase gleich sind, ergibt sich durch Veränderungen des Faktors η/δ eine deutliche Veränderung der Relaxationszeit. Für saubere Korngrenzenphasen werden dabei stets längere Relaxationszeiten gemessen als für solche mit hohem Verunreinigungsgrad. Hochviskose Korngrenzenphasen haben einen größeren Flächenwinkel, unter denen sie sich zwischen den Körnern erstrecken als niederviskose. Ein größerer Flächenwinkel weist jedoch auf eine geringere Benetzung der Korngrenze durch das Glas hin. Das kann zu einer geringeren Gleitgeschwindigkeit führen. Die sich aus der Dämpfungsmessung ergebenden Akti-

vierungsenergien für das Korngrenzengleiten im HPSN liegen zwischen 636 und 712 KJ/mol, und somit in der gleichen Größenordnung wie die Aktivierungsenergien aus Kriechexperimenten / 179 / .

Wegen des Viskositätseinflusses der zweiten Phase auf das Korngrenzengleiten kommt der Zusammensetzung und Menge der Korngrenzenphase besondere Bedeutung zu. Dies wurde auch durch Kriechuntersuchungen bestätigt / 93, 104, 106 / . Bild 10 zeigt eine typische Kriechkurve von HPSN. Es gibt ein erstes Stadium oder einen Übergangsbereich (Primärbereich), wo die Dehnungsgeschwindigkeit ziemlich schnell mit der Zeit abnimmt. Dann folgt ein zweiter Bereich, das stationäre Kriechen (Sekundärbereich), der sich über den größten Teil der Lebensdauer des Prüfkörpers oder des Bauteils erstrecken kann. Das dritte Stadium, oder der Bereich des beschleunigten Kriechens (Tertiärbereich), ist in der Regel sehr kurz oder in vielen Fällen gar nicht erkennbar.

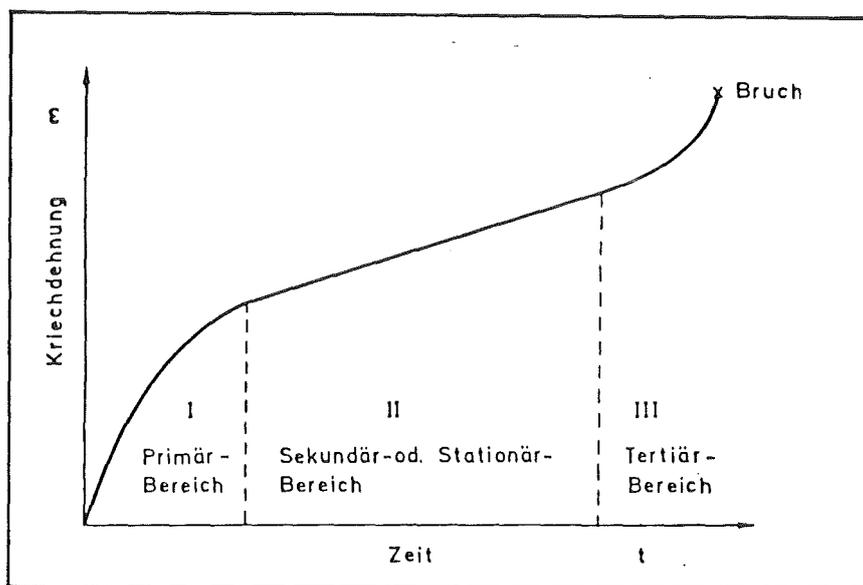


Bild 10: Bereiche einer typischen Kriechkurve (ϵ - t -Diagramm)

In etlichen Fällen ist das stationäre Kriechen nicht vorhanden (abhängig von Temperatur, Spannung und Verunreinigungen); hier wird das beschleunigte Kriechen beinahe sofort beginnen, und eine kurze Lebensdauer bei geringer Kriechdehnung ist die Fol-

ge.

Die Kriechkurven werden im Primärbereich meistens durch ein Potenzgesetz der Form

$$\varepsilon(t) = b \cdot t^{1-c} \quad (13)$$

$$\dot{\varepsilon}(t) = a \cdot t^{-c} \quad (14)$$

beschrieben / 108, 181 / . Dabei sind a, b und c Konstanten, wobei $a = b \cdot (1-c)$ ist. Wie im Primärbereich wird auch im stationären Kriechbereich die Kriechgeschwindigkeit vom Werkstoff und den Versuchsparametern bestimmt und kann als Variable von Temperatur und Spannung ausgedrückt werden / 102, 171 / wie:

$$\dot{\varepsilon}_S = A^*(\sigma, T, S, G) \cdot l^{-m} \sigma^{n^*} \cdot \exp \left[- \frac{Q(\sigma, T, S, G)}{RT} \right] \quad (15)$$

Dabei sind A^* , m und n^* (Spannungsexponent für das Kriechen) Konstanten, σ die angelegte Spannung bei Temperatur T, S ist der Gefügeterm und schließt Korngröße, Versetzungsdichte und Reinheit ein, G ist die Atmosphäre, Q die Aktivierungsenergie, R die Gaskonstante und l die Korngrenzenlänge. Für jeden Kriechmechanismus steht ein bestimmter Wert von n^* und m (Tabelle 1) / 101, 182 / .

Korngrenzenmechanismen			
	m	n^*	D
a) Diffusionskriechen			
- Nabarro-Herring	2	1	D_G
- Coble	3	1	D_{KG}
b) Korngrenzengleiten			
- mit flüssiger Phase	1	1	$D_{2. Ph}$
- ohne flüssige Phase	1	2	D_G oder D_{KG}

Tabelle 1: Angaben von m und n^* sowie der Diffusionskoeffizienten

D_G = Gitterdiffusion

D_{KG} = Korngrenzendiffusion

$D_{2.Ph}$ = Diffusion durch 2. Phase

Kriechversuche an unterschiedlichen HPSN-Qualitäten zeigten hinsichtlich Temperatur, Verunreinigung und Atmosphäre einen deutlichen Einfluß. Unterschiede in Korngröße und Versetzungsstruktur wurden nicht gefunden / 102 / .

Die relevanten Ergebnisse sind:

- Eine wesentliche Zunahme der Lebensdauer wird durch Bildung einer Oxidschicht und damit durch weitergehende Rißabstumpfung und Rißausheilung für das gleiche Material bei Tests in Luft gegenüber inerter Atmosphäre festgestellt.
- Eine geringe Abnahme der Verunreinigungen zeigt eine deutliche Zunahme der Lebensdauer bis zum Bruch (Kriechbruch).
- Die Zeit, um eine konstante Dehnung z. B. 1 % zu erreichen, nimmt mit der Reinheit zu und mit steigender Temperatur ab.
- In inerter Atmosphäre (kürzere Lebensdauer als in Luft) tritt der Bruch bei weniger als 1 % gegenüber 3 % Gesamtverformung an Luft ein.
- Der Spannungsexponent n^* ist in inerter Atmosphäre bei gleicher Temperatur höher als in Luft.
- Die Aktivierungsenergie nimmt mit zunehmenden Verunreinigungen ab und liegt zwischen 500 und 630 KJ/mol.
- Der Bruch verläuft im gesamten Temperaturbereich (1150 - 1350 °C) intergranular.
- TEM-Aufnahmen zeigen eine ausgeprägte Hohlraumbildung (cavitation) zwischen den Si_3N_4 -Körnern und Korngrenzentrennungen der gekrochenen Proben.
- Von den Verunreinigungen wirken sich die Elemente der Gruppe Ia und IIa, hier besonders Li, Na, K, vor allen Dingen aber Ca, als verschlechternd auf die Hochtempera-

tureigenschaften aus.

So verursacht z. B. 5 % CaO als Zusatz zum SiO_2 eine scharfe Reduktion des Erweichungspunktes und eine Abnahme um zwei Größenordnungen in der Viskosität des Glases / 104, 183 / . Da im HPSN unterschiedliche Mengen an Ca und SiO_2 vorhanden sind, muß auch hier ein deutlicher Unterschied erwartet werden.

Die Aktivierungsenergien für die Diffusion von Alkali- und Erdalkalimetallen durch Glas liegen zwischen 84 und 336 KJ/mol / 95, 104, 107 / . Da die Aktivierungsenergien für das Kriechen von HPSN sehr viel höher liegen, muß die Diffusion von Alkali- und Erdalkaliverunreinigungen als geschwindigkeitsbestimmender Schritt ausgeschlossen werden.

Die erhaltenen Aktivierungsenergien und der Einfluß der Verunreinigungen auf Q sind in guter Übereinstimmung mit den Aktivierungsenergien des viskosen Fließens von Gläsern (600 KJ/mol) / 174, 184 / . Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, daß die Kriechverformung in Si_3N_4 offensichtlich dort durch das viskose Fließen der Korngrenzenglasphase beherrscht wird, wo die Verformung durch einen Korngrenzengleitprozeß erzeugt wird. Dabei müssen sich Keilrisse an den Kornstoßstellen öffnen, um die Spannungskontinuität während eines nicht akkommodierten Korngrenzengleitprozesses zu gewähren / 105, 107, 114, 185, 186 / . Dies führt bei weiterer Verformung zu Korngrenzentrennungen und schließlich zum Bruch.

Durch Modellbetrachtung für das Kriechen eines zweiphasigen Gefüges mit viskoser Phase und unter Berücksichtigung des Newtonschen Fließens zeigt sich, daß unter gleichen Bedingungen die Dehnungsgeschwindigkeit aufgrund des Gleitens erheblich höher ist als die sich bei der Trennung einstellende Geschwindigkeit / 171 / . Da beide Prozesse nebeneinander ablaufen können, wird also die Korngrenzentrennung als der langsamere Prozeß die Kriechgeschwindigkeit bestimmen. Im Gefüge realer Werkstoffe ist ein reines Newtonsches Fließen jedoch nicht gegeben. Daraus folgt, daß der zunehmende Abstand zwischen den Körnern nicht

mehr von der viskosen Phase aufgefüllt werden kann (Void-Bildung), da die Phasenumverteilung - Fließen von Druckspannungen zu Zugspannungen - mit kleinerer Geschwindigkeit erfolgt als die Korngrenzentrennungen. Die dadurch resultierende Behinderung des Fließens macht das Wachsen von etwaigen vorhandenen Blasen, die durch Unterdrücke dem Korngrenzengleiten entgegenwirken, notwendig. Das Vorhandensein einer glasartigen Oxidschicht (Kriechen an Luft) kann im Gegensatz zur fehlenden Oxidschicht (Kriechen in inerter Atmosphäre) aufgrund der als Kapillarnetzwerk zu betrachtenden Korngrenzen mehr Glas für das Auffüllen der Voids zur Verfügung stellen, und dadurch eine stärkere Annäherung an das Newtonsche Kriechen ($n^* = 1$) ermöglichen. Dies könnte die Unterschiede der Spannungsexponenten $n^* = 2$ (Kriechen in Luft) und $n^* = 3$ (Kriechen in inerter Atmosphäre) erklären.

Unter diesen Betrachtungen läßt sich die Kriechverformung von HPSN durch ein Modell genauer beschreiben (siehe Bild 8).

Das Anfangsstadium des Kriechens wird durch die sukzessive Bildung von Tripelpunktkeimen und -keilrissen gekennzeichnet. Während des stationären Kriechens werden diese Keilrisse vermutlich mit einer Geschwindigkeit wachsen, die proportional zur Kriechgeschwindigkeit ist. Wenn die Dehnung einen Grenzwert erreicht, verbinden sich die Korngrenzentrennungen, und es können sich instabile Risse bilden, die weiter wachsen. Dies kennzeichnet den Bereich III, das beschleunigte Kriechen. Die Zeit bis zum Bruch durch Korngrenzengleiten kann in Abhängigkeit von der Korngröße und der stationären Kriechgeschwindigkeit ausgedrückt werden / 102 / :

$$t_B = \left[\frac{L_G \cdot 8\pi(1-\nu)\gamma}{G \cdot D^2} \right]^{1/2} \cdot \dot{\epsilon}_S^{-1} \quad (16)$$

Dabei ist G der Schubmodul, D der durchschnittliche Korndurchmesser, t_B die Zeit bis zum Bruch, ν die Poisson-Zahl L_G die Kantenlänge des Kornes, γ die Bruchenergie und $\dot{\epsilon}_S$ die stationäre Kriechgeschwindigkeit. Für eine gegebene Korngröße und Temperatur ist das Produkt $t_B \cdot \dot{\epsilon}_S$ eine Konstante und gleich der Gesamtdehnung ϵ_B ($\epsilon_B = t_B \cdot \dot{\epsilon}_S$).

Der Bruch während des Kriechens geschieht fast immer an kritischen Defekten von der Oberfläche aus. Wegen dieser meist schon vor dem Kriechen bestehenden Risse wird ein Kriechverhalten hervorgerufen, das von der Gleichung abweicht, d. h. es werden geringere Lebensdauern auftreten. Wenn jedoch diese Fehler z. B. durch Oxidation neutralisiert werden, kann die Kriechverformung gemäß der theoretischen Vorhersage fortschreiten.

3.2 Lebensdauer als Funktion von Temperatur und Spannung

Die klassische Lebensdauerkurve für eine Temperatur weist für Keramik drei Bereiche auf, die sich durch verschiedene Reißempfindlichkeitsparameter n voneinander unterscheiden (Bild 11)

/ 72, 187 / .

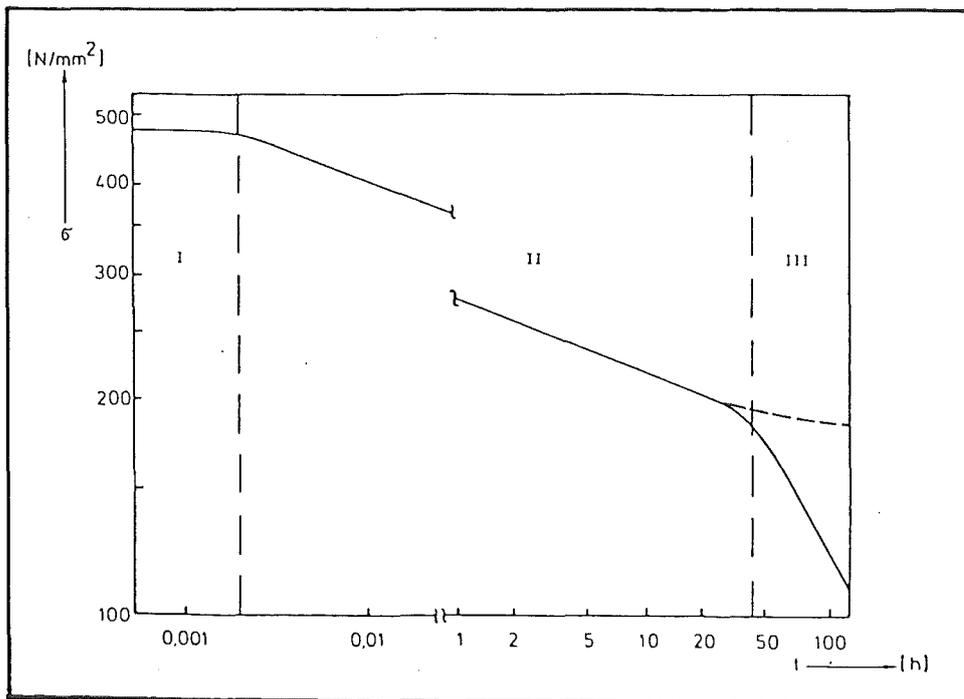


Bild 11: Lebensdauerkurve am Beispiel von Norton HS 130 bei 1260 °C / 72, 187 /

Bereich I:

Die Festigkeit des Materials wird durch die in Keramik immer vorhandenen Defekte (Korngrenzen, Risse, Einschlüsse) und deren Verteilung bestimmt. Die zulässige Spannung kann mit Hilfe der Weibull-Statistik ermittelt werden. Die Weibullverteilung läßt sich in einer zwei- bzw. dreiparametrischen Form beschreiben:

$$P_{\ddot{U}} = 1 - P_B = e^{-\frac{S}{S_0} \cdot \left(\frac{\sigma}{\sigma_{os}}\right)^{m_s}} \quad (17)$$

$$P_{\ddot{U}} = 1 - P_B = e^{-\frac{S}{S_0} \cdot \left(\frac{\sigma - \sigma_{US}}{\sigma_{os}}\right)^{m_s}} \quad (18)$$

Dabei ist $P_{\ddot{U}}$ die Überlebenswahrscheinlichkeit und P_B die Bruchwahrscheinlichkeit des Bauteils. S bedeutet das Volumen, falls das Teil durch einen Volumenfehler versagt, oder die Oberfläche, falls das Teil durch einen Oberflächenfehler versagt. S_0 steht für Einheitsvolumen (1 mm^3) bzw. Einheitsoberfläche (1 mm^2). σ ist die Spannung, unter der das Bauteil bricht. σ_{os} und m_s sind Kenngrößen der Weibullstatistik. σ_{US} ist die Spannung, unterhalb der kein Bruch auftritt / 188, 189 /.

Die zulässige Spannung hängt dabei von der zugelassenen Ausfallwahrscheinlichkeit P_B und der Bauteilgröße ab. Ohne Einfluß sind hier die Beanspruchungsdauer und der zeitliche Ablauf der Beanspruchung / 190 / .

Bereich II:

Die Fehlstellen, insbesondere die Risse, die im Bereich I die Festigkeit bestimmen, können unter bestimmten Bedingungen wachsen, was zu einer stetigen Festigkeitsminderung mit zunehmender Beanspruchungsdauer führt. Die Gesetzmäßigkeiten des Spannungsabfalls sind in Kapitel 4 beschrieben. Auch hier hängt die zulässige Spannung bei vorgeschriebener Lebensdauer von Bauteilgröße und Ausfallwahrscheinlichkeit ab. Die für diesen Bereich gültige Beziehung zwischen der mittleren Lebensdauer t_B und der Spannung σ_T bei der jeweiligen Temperatur T lautet:

$$\sigma_T^n \cdot t_B = K(T) \cdot \sigma_{RT}^{n-2} = C = \text{konstant} \quad (19)$$

und daher

$$\sigma_1^n \cdot t_{B1} = \sigma_2^n \cdot t_{B2} \quad (20)$$

Dabei sind σ_{RT} die Raumtemperaturfestigkeit und $K(T)$ und n temperaturabhängige, materialspezifische Kenngrößen. Durch Messung der Lebensdauer bei vorgegebener Temperatur und Spannung und der Raumtemperaturfestigkeit lassen sich diese materialspezifischen Kenngrößen berechnen. Beim Eintragen der Meßpunkte in ein Diagramm (Ordinate $\ln \sigma$ und Abszisse $\ln t_B$) erhält man eine Gerade (Ausgleichsgerade nach der Gaußschen Methode der kleinsten Quadrate) mit der Steigung $- 1/n$.

Bereich III:

Hier sind bei hohen Temperaturen zwei Möglichkeiten bekannt:

1. Die Korngrenzenphase ist hier schon so stark erweicht (stark kriechende Materialien), daß neben der weiteren Rißausbreitung selbst geringe Spannungen schon zu einer starken Verformung bzw. zu einem starken Abgleiten der Kristalle aneinander führen. Das hat einen steilen Abfall der zulässigen Spannung zur Folge.
2. Bei kriechbeständigeren Materialien wird die Lebensdauer bei niedriger Spannung nur durch das Kriechen und die mit dem Kriechen einhergehenden Materialveränderungen bestimmt. In diesem Bereich sind die Spannungen zu gering, um den Riß weiter fortschreiten zu lassen.

Das Verhalten läßt sich auch mit Hilfe der dreiparametrischen Form der Weibullverteilung so erklären, daß die angelegte Spannung σ unter die Spannung σ_{US} sinkt, unterhalb der kein Bruch auftritt bzw. die das Bauteil mit Sicherheit ertragen kann.

Für das Standzeitintervall des Bereiches II, für den die Beziehung 19 oder 20 gültig ist, gibt es keine feste Regel, da es von Material zu Material verschieden sein kann. Von technischem Interesse für eine Lebensdauerberechnung ist jedoch nur der Übergang von Bereich II in Bereich III sowie die Steigungsänderung der Geraden. Eine steilere Gerade ergibt bei Nichtberücksichtigung der Änderung eine zu große Lebensdauer, und eine flachere Gerade eine zu geringe Lebensdauer. Die Richtungsänderung (Bereich II nach Bereich III) der Geraden kann zwischen 40 und 1000 Stunden auftreten / 72, 178, 187 / .

Zur exakten Bestimmung sind daher Versuche mit einem hohen Zeitaufwand erforderlich. Für den Übergang von Bereich I in Bereich II werden Standzeiten von 1 - 10 sec. angegeben.

Der Mechanismus des langsamen Rißwachstums wird fast immer von plastischen Prozessen in der Nähe der Rißspitze, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, begleitet. Diese Plastizität wird der meist amorphen 2. Phase zugeschrieben / 66, 102, 114, 138 / . Langsame Rißwachstumsprozesse werden normalerweise durch die Rißgeschwindigkeit v und den Spannungsintensitätsfaktor K_I gemäß

$$v = A \cdot K_I^n \quad (21)$$

beschrieben. Dabei sind A und n Konstanten.

Durch Messung der Rißgeschwindigkeit und des Spannungsintensitätsfaktors können die das langsame Rißwachstum charakterisierenden Parameter bestimmt werden. Es ist bei diesen Messungen jedoch nicht immer leicht oder auch nicht möglich, anwendungsbezogene Bedingungen wie Kriechen, Oxidation, Materialveränderung durch Diffusion über lange Zeiträume durch entsprechend langsame Rißgeschwindigkeiten mit zu berücksichtigen. Dabei spielen vor allen Dingen die Oxidation sowie die Diffusion aus dem Materialinneren an die Oberfläche eine entscheidende Rolle. Daneben sind auch den Bauteilen meistens Grenzen hinsichtlich ihrer Kriechverformung gesetzt. Somit kann die Verwendbarkeit der Bauteile beendet sein, obwohl sie nicht durch Bruch versagt

haben. Die aus den Reißgeschwindigkeiten berechneten Aktivierungsenergien liegen zwischen 500 und 950 KJ/mol in den Bereichen, die auch für das Kriechen gemessen wurden / 73, 77, 83, 93, 191, 192 / .

3.3 Oxidation von HPSN

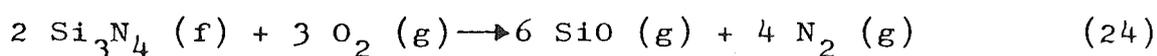
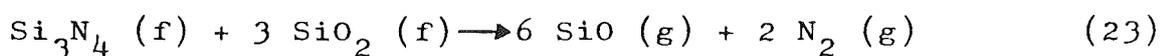
Bei der Oxidation von Si_3N_4 sind zwei Fälle in Abhängigkeit von Sauerstoffpartialdruck und Temperatur zu unterscheiden:

- a) Bei hohem Sauerstoffpartialdruck bildet sich ein dünner SiO_2 -Film, auf dem Si_3N_4 gemäß / 193 / :



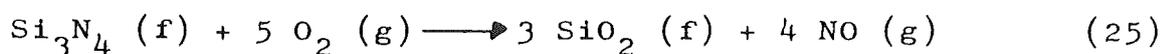
Die Bildung eines SiO_2 -Films verlangsamt die weitere Oxidation.

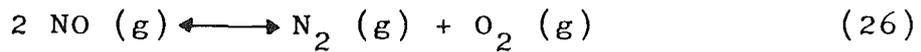
- b) Bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck bildet sich gasförmiges SiO gemäß / 194 / :



Hierbei wird stets ein deutlicher Gewichtsverlust festgestellt.

Die Oxidation von α - Si_3N_4 -Pulver in Luft wird durch die Diffusion von O_2 durch die SiO_2 -Schicht kontrolliert. Das wird daraus geschlossen, daß die im Temperaturbereich von 1150 bis 1250 °C erhaltenen Aktivierungsenergien von 294 KJ/mol sehr nahe an der Aktivierungsenergie ist, die bei der O_2 -Diffusion durch Quarzglas erhalten wird (298 KJ/mol). Es wurden folgende Oxidationsreaktionen vermutet / 195, 196 / .





Die erste Reaktion sollte jedoch geschwindigkeitsbestimmend sein. Die gesamte Oxidationsreaktion kann man daher, wie in Gleichung 22 gezeigt, beschreiben. Bei Temperaturen über 1200 °C wurde eine Abweichung von der parabolischen Oxidationsrate festgestellt (Bild 12).

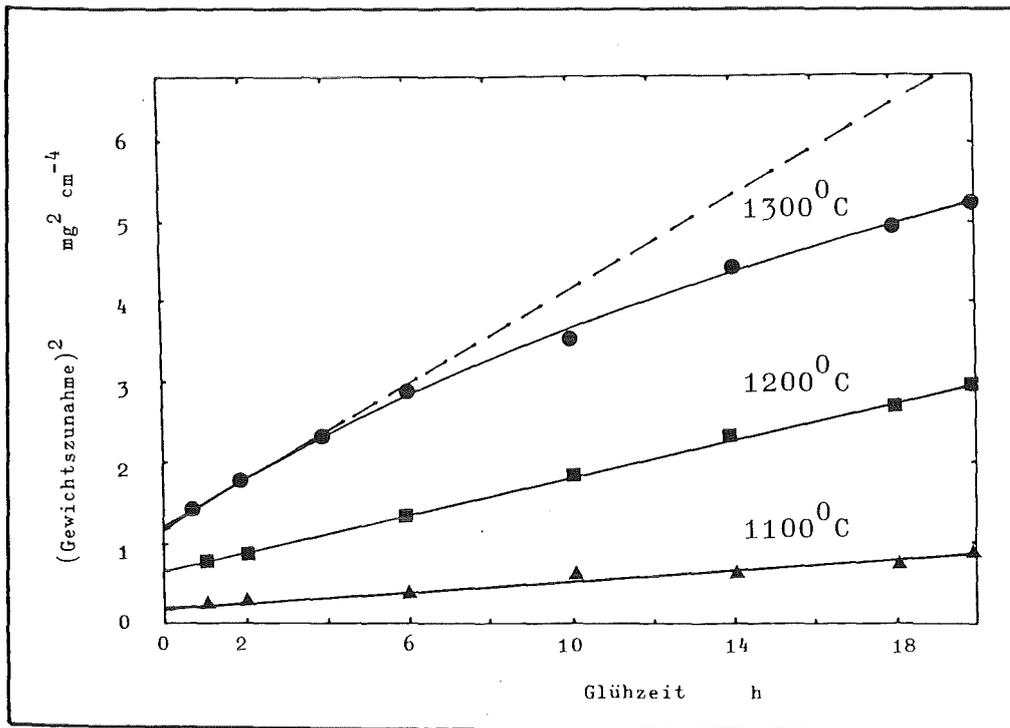
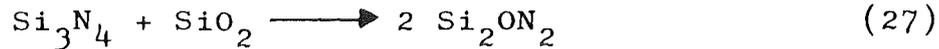


Bild 12: Abweichung vom parabolischen Oxidationsverlauf

Während bei der Oxidation von Si_3N_4 -Pulvern reines SiO_2 entsteht, wird es bei MgO , Y_2O_3 oder Al_2O_3 als Heißpreßhilfsmittel von HPSN ein Erdalkali- oder ein anderes Silikat sein. Im Temperaturbereich von > 1200 °C ist die Abweichung von der Geraden deutlich zu sehen. Hier kann keine Aktivierungsenergie angegeben werden. Röntgenographische Analysen zeigen Si_2ON_2 und Cristobalit. Si_2ON_2 ist dabei als Grenzphase zwischen Si_3N_4 und SiO_2 vorhanden. Dies ist wahrscheinlich auch der Grund für die Abweichung von der Geraden. Es kann also bei hohen Temperaturen die Reaktion



vorkommen / 196 / .

Eigene thermogravimetrische Messungen im Temperaturbereich von 1100 bis 1300 °C an HPSN zeigen, daß die Gewichtsänderung durch Oxidation in der Regel parabolisch verläuft. Die Aktivierungsenergien liegen zwischen 250 und 500 KJ/mol. Die Angaben der Aktivierungsenergien für die Oxidation von HPSN wird auch von anderen Autoren in der gleichen Größenordnung angegeben /196,201/. Die Oxidationsrate ist dabei unabhängig vom Stickstoff- oder Sauerstoffpartialdruck, jedoch ist sie in feuchter Atmosphäre größer als in trockener. Aus der Höhe der Aktivierungsenergie wird geschlossen, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Diffusion von Mg^{2+} durch die Oxidschicht ist / 196-199 / .

Das Heißpreßhilfsmittel MgO und andere zwischen dem Si_3N_4 befindlichen Verunreinigungen erhöhen die Oxidationsrate / 194-202 / . Es wird daher angenommen, daß die Verunreinigungen, wie auch das MgO, die Viskosität der SiO_2 -Schicht herabsetzen, indem sie z. B. MgSiO_3 bilden und den Diffusionskoeffizienten erhöhen. Nicht nur die Verunreinigungen, sondern auch ein Teil des gasförmigen Stickstoffes, der in der Schutzschicht verbleibt, macht das Oxidationsverhalten von HPSN sehr komplex.

Die sich durch die Oxidation gebildete Oberflächenschicht besteht hauptsächlich aus α -Cristobalit, SiO_2 -Glas und Silikaten (fast ausschließlich nadelförmige MgSiO_3 -Kristalle). Letzteres wird daraus geschlossen, daß energiedispersive Analysen dieser nadeligen Kristalle einen deutlichen Betrag an Mg und nur geringe Beträge an Ca, Fe und K finden ließen (Bild 13). Stark verunreinigtes HPSN dagegen zeigt nach Oxidation noch andere kristalline Phasen, wie z. B. Akermanit ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) oder Diopsid $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$. Da jedoch auch noch andere Verunreinigungen wie z. B. Fe, Al, Na und K sich in der Oxidschicht konzentrieren können, können die Silikate noch komplexer sein als die hier erwähnten. Vielleicht lassen sich hiermit einige unidentifizierte Linien bei der Röntgenbeugungsanalyse erklären.

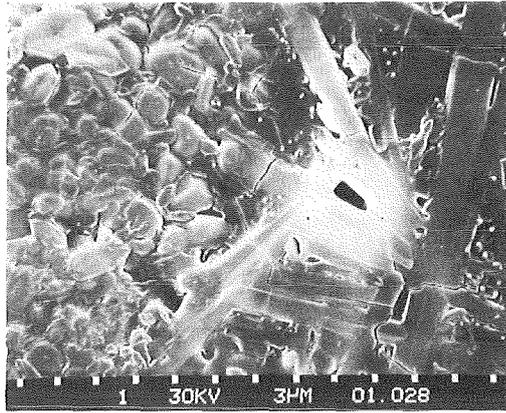


Bild 13: REM-Aufnahme einer oxidierten Oberfläche (MgO-dotiertes HPSN)

Bei einem Gesamtmagnesiumanteil von 1 - 3 % in der Probe wurden in der Oxidschicht zwischen 10 und 30 % Magnesium gefunden. Auch hat sich der Anteil an Kalzium, Eisen und Natrium in der Oxidschicht erhöht. Durch die Tieftemperaturumwandlung des Cristobalits bei etwa 250 °C ist die Oxidschicht in der Regel gerissen. Die Dicke der Oxidschicht ist größer als aus den Gewichtszunahmen erwartet werden kann. Man kann daraus schließen, daß die Oxidhaut einen großen Teil des herausgelösten Stickstoffes oder auch SiO enthalten muß. Kontrollierte Oxidationsversuche bestätigten das. Bei diesen Versuchen war das Verhältnis des entwichenen Stickstoffes zu dem aufgenommenen Sauerstoff kleiner, als aus der Stöchiometrie der Oxidation des Si_3N_4 zu erwarten wäre / 199 / .

Eigene rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen neben nadelförmigen Kristallen (Mg SiO_3) auch äquiaxiale Kristalle (Bild 13). Da als Ergebnis der energiedispersiven Analyse nur Si und O_2 erhalten wurde, müssen diese äquiaxialen Kristalle Cristobalit sein. Außerdem wurde ein glasartiges Matrixmaterial gefunden, das weniger hohe Anteile an Ca, K, Fe und Mg als die kristallinen Phasen zeigt und daher wahrscheinlich SiO_2 -Glas ist. Unterhalb der äußeren Schicht sowie an der Oberfläche befinden sich eine Anzahl von Poren, die wahrscheinlich durch die Stickstoffblasen gebildet wurden. Die Löcher in der Oberfläche der Oxidschicht könnten dann durch Aufplatzen

dieser Stickstoffblasen entstanden sein. Der Anteil der Verunreinigungen ist unterhalb der äußeren Schicht wesentlich geringer. Das Material besteht hier in der Hauptsache aus Cristobalit, Oxinitrid und teilweise oxidiertem Si_3N_4 (Mikrosondenuntersuchungen zeigen fast ausschließlich O_2 und N_2 sowie Si). Aluminium ist meist homogen über die gesamte Probe verteilt, d. h. in gleichen Anteilen in der Oxidschicht wie im unoxidierten Material enthalten, und bildet somit eine Ausnahme.

Der sehr hohe Mg- und Ca-Anteil in der Oberfläche der Oxidhaut zeigt an, daß beide Elemente selektiv aus dem Si_3N_4 -Basismaterial in die Oxidhaut (an die Oberfläche) diffundieren und als Teil des Oxidationsprozesses betrachtet werden müssen. Die Oxidationsrate von HPSN nimmt nicht nur mit zunehmendem MgO-Gehalt zu, sondern auch mit ansteigendem Ca-, Na- und K-Gehalt.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Oxidation von Si_3N_4 ist die Diffusion von Magnesium und/oder Kalzium durch das Silikatmaterial in den Korngrenzen der Nichtoxidkeramik, da die Aktivierungsenergie für die Oxidation mit der für die Diffusion dieser Kationen im Silikat (419 KJ/mol) vergleichbar ist / 203, 204 / .

Die Oxidation findet also in der Oxidschicht statt. Dabei löst sich Si_3N_4 in dem Oxid. Die N^{3-} -Ionen, die im Oxid gelöst sind, werden zu N_2 oxidiert, was zur Blasenbildung führt, die in der Oxidschicht beobachtet wird. In der Grenzfläche (Oxidschicht/Luft) reagiert das O_2 -Gas mit den freigesetzten Elektronen aus dem oxidierten N^{3-} und bildet O^{2-} . Die Bedeutung von Magnesiumoxid liegt darin, daß die Löslichkeit von Si_3N_4 in der Silikatschlacke mit steigendem MgO-Gehalt zunimmt / 199, 202 / .

Durch die Diffusion verarmen die Korngrenzen im Basismaterial, vor allen Dingen im Randbereich, an Mg und Ca. Das führt zu einer Versprödung bzw. einer drastischen Erhöhung der Viskosität der Korngrenzenphase. Voroxidierte Materialien zeigen häufig eine geringere Kriechbruchdehnung als unoxidierte. Durch

rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen konnte auch eine erhöhte Porosität nachgewiesen werden.

Einige der Y_2O_3 -haltigen heißgepreßten Siliziumnitridqualitäten sind trotz ihrer exzellenten Eigenschaften bei hohen Temperaturen ($\geq 1200^\circ C$) im mittleren Temperaturbereich von ca. $1000^\circ C$ instabil. Ursache hierfür sind einige schädliche Phasen im Si-Y-O-N-System, die bei obigen Bedingungen die mechanischen Eigenschaften und das Oxidationsverhalten drastisch reduzieren. Abhilfe schafft das Einhalten der Zusammensetzung in einem Verträglichkeitsdreieck im ternären System Si_3N_4 - Y_2O_3 - SiO_2 , wo die Phasen nicht vorhanden sind (Bild 14). Das stabile Gebiet liegt mit Dreieck Si_3N_4 - $Y_2Si_2O_7$ - Si_2ON_2 / 205-207 / . Dabei werden jedoch nicht die Verunreinigungen, wie z. B. auch der Kohlenstoffgehalt, berücksichtigt.

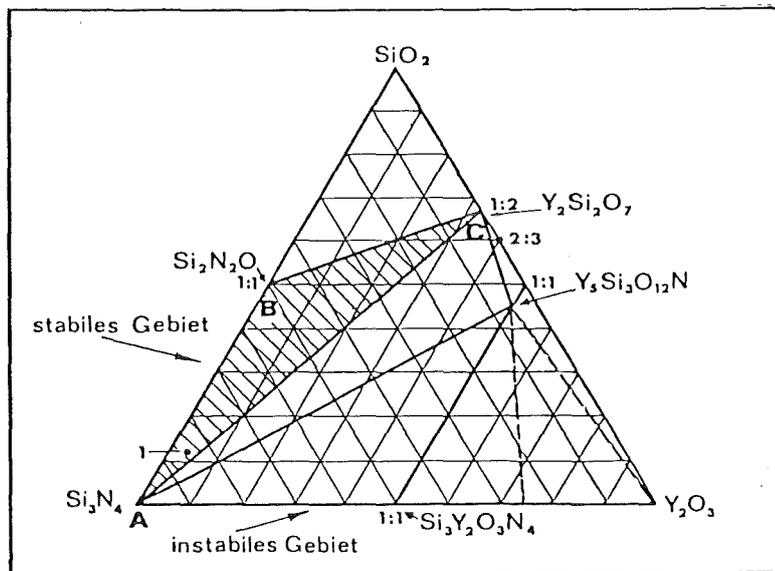


Bild 14: Phasenbeziehung im System Si_3N_4 - SiO_2 - Y_2O_3 bei $1600 - 1800^\circ C$

Materialien, die in diesem Dreieck heißgepreßt bzw. gesintert werden, zeichnen sich durch bessere Oxidationsbeständigkeit, Kriech- und Hochtemperatureigenschaften aus als solche, die nicht in diesem Dreieck heißgepreßt werden. Röntgenographische Analysen zeigen nach dem Heißpressen der Zusammensetzungen

außerhalb des Stabilitätsgebietes in der Regel β - Si_3N_4 als Hauptbestandteil, dann jedoch noch eine Reihe von Yttriumsilikatphasen in Abhängigkeit des SiO_2 zu Y_2O_3 -Verhältnisses des Ausgangspulvers. Die Phasen sind / 205, 208, 209-216 / :

$\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$	bzw. $\text{Si}_3\text{Y}_2\text{O}_3\text{N}_4$	oft als Phase I bezeichnet
$\text{Y}_5\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{N}$	bzw. $\text{Y}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$	oft als H-Phase bezeichnet
YSiO_2N		oft als K-Phase bezeichnet
$\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$		oft als J-Phase bezeichnet
$\text{Y}_4\text{Si}_3\text{O}_6\text{N}_4$	bzw. $2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4$	oft als Phase II bezeichnet
$\text{Y}_6\text{Si}_3\text{O}_9\text{N}_4$	bzw. $3 \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4$	manchmal als J-Phase bezeichnet
$\text{Y}_{10}\text{Si}_7\text{O}_{23}\text{N}_4$		manchmal als H-Phase bezeichnet

Alle genannten Phasen zeigen bei etwa 1000°C eine Instabilität, die durch Reaktion mit dem Sauerstoff hervorgerufen wird und durch starke Gewichts- und Volumenzunahme gekennzeichnet ist. Es ergibt sich außerdem eine gute Korrelation mit starker Oxidation und Rißbildung. Bei Raumtemperatur und Temperaturen \geq als 1200°C sind jedoch die mechanischen Eigenschaften gut.

Die instabilen Phasen oxidieren in der Regel zu Yttriumsilikaten und SiO_2 . Bei Temperaturen $\geq 1200^\circ\text{C}$ bildet sich eine schützende SiO_2 -Schicht aus und verhindert eine weitere schädliche Oxidation. Unterhalb 1200°C , wo die Oxidationsgeschwindigkeit langsam ist, werden die instabilen Phasen nicht durch eine SiO_2 -Schicht geschützt, und ihre Oxidation führt zu einer drastischen Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften. Dies zeigt sich auch im linearen Oxidationsverhalten (Bild 15). Ein deutlicher SiO_2 -Anteil ist also zwingend notwendig, um ein stabiles HPSN zu bekommen. Bei den instabilen Phasen können z. B. folgende Reaktionen ablaufen / 205-216 / :

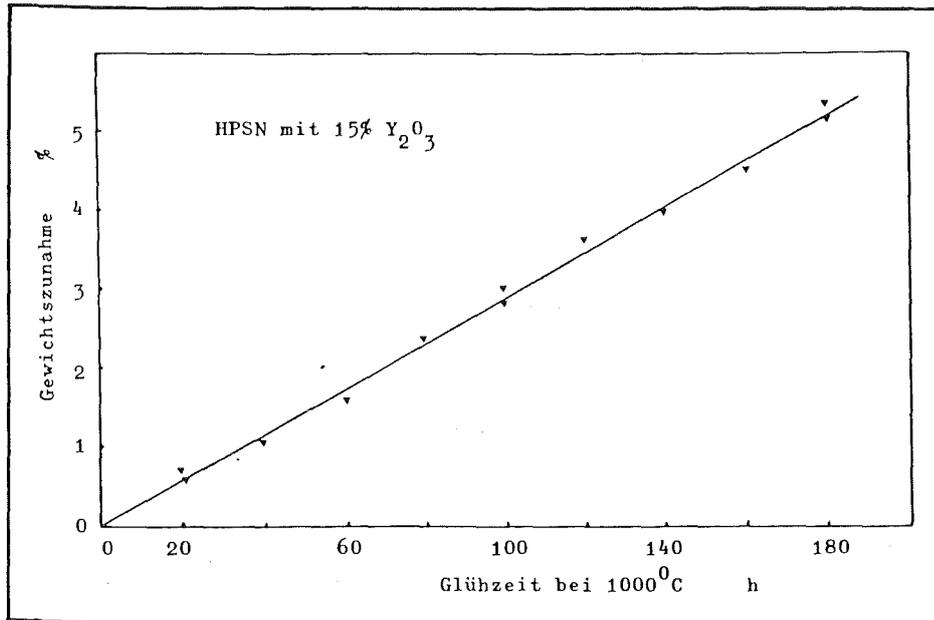
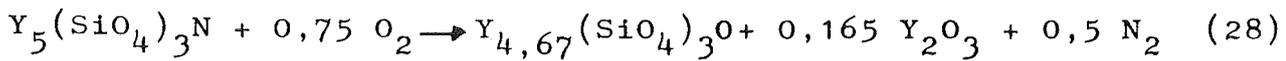
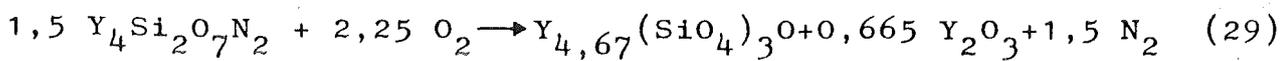


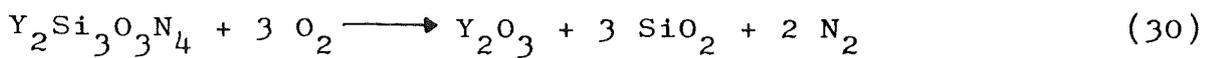
Bild 15: Linearer Oxidationsverlauf



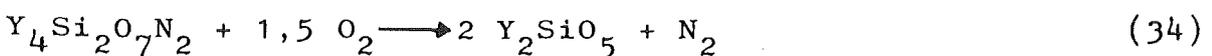
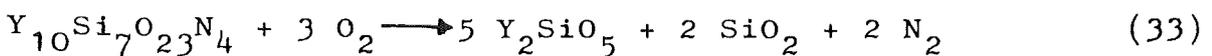
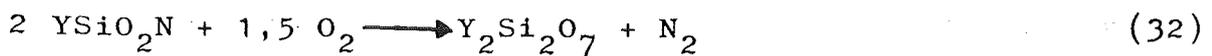
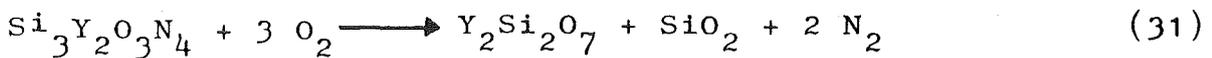
↳ Gewichtszunahme 1,2 %
 Volumenzunahme 35,0 %



↳ Gewichtszunahme 3,7 %
 Volumenzunahme 11,0 %



↳ Gewichtszunahme 9 %
 Volumenzunahme 120 %



Letztere zweite Phase ist noch am oxidationsbeständigsten. Die bevorzugte Entstehung kann durch veränderte Heißpreßparameter und durch Zufügen geringer Mengen von Kalzium oder Aluminium gefördert werden.

Man glaubt, daß das an den Korngrenzen befindliche $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ hauptsächlich amorphes SiO_2 mit etwas Y_2O_3 bildet. Die Spannungen durch dieses amorphe SiO_2 , das versucht, seine Oberflächenspannung zu verringern, könnte zu der beobachteten Rißbildung führen.

Es wurde gezeigt, daß durch Tempern von Y_2O_3 -HPSN in Stickstoff, auch wenn die Zusammensetzung nicht im stabilen Dreieck liegt, die schädliche Oxidation verhindert und somit auch im mittleren Temperaturbereich von 900 - 1000 °C exzellente Hochtemperatureigenschaften erhalten werden können / 217, 218 / . Der lineare Oxidationsverlauf der unbehandelten Proben geht über in einen parabolischen Verlauf der behandelten Proben. Bei keiner so getemperten Probe konnten starke Gewichtszunahmen und starke Rißbildung festgestellt werden. Die Biegefestigkeiten wie auch die Standzeiten unter recht hohen Lasten konnten im gesamten Temperaturbereich bis 1400 °C gesteigert werden / 217, 218 / .

Die Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit durch Zusätze von Al_2O_3 oder Kalziumoxid zu Yttriumoxid wurde zwar nachgewiesen, doch sinkt durch solche Zusätze die Heißbiegefestigkeit wie auch die Lebensdauer der Proben unter statischer Belastung bei höheren Temperaturen.

Mikrosondenuntersuchungen und TEM-Aufnahmen zeigen, daß in der Korngrenzenphase eines Y_2O_3 -dotierten HPSN Verunreinigungen wie Ti, W, Fe, Ni, Co, Zn, Ca, Mg und Al gefunden werden können / 59, 157, 219 / .

3.4 Rißbildung und Rißausheilung durch Oxidation

Die bei hohen Temperaturen gebildete Oxidschicht ist bei MgO-haltigen Proben - im Gegensatz zu Y_2O_3 -haltigen Proben - nicht als geschlossener, dichter Überzug zu betrachten / 195 / .

Sie ist mehr oder weniger porös, mit Blasen durchsetzt und ungleichmäßig stark (Bild 16). Dadurch kommt es zu keiner Schutzwirkung für das Grundmaterial, und die Schädigung des Materials kann bei weiterer Oxidation fortschreiten.

Risse und Schleifriefen können bei geeigneter Temperaturführung beim MgO-, besonders aber beim Y_2O_3 -haltigen Material, durch Oxidation wieder gefüllt werden. Die bei Langzeitoxidation von MgO-dotierten Proben gebildete dicke, polykristalline Oxidschicht ist uneben und weist Erhöhungen und Vertiefungen (mounts und pits) auf / 220-224 / . Nach 100 Stunden Glühen bei $1250^\circ C$ ist die Schicht in der Regel 50 bis $100 \mu m$, in einigen Fällen sogar bis $200 \mu m$ stark. REM-Untersuchungen zeigen, daß der Bruchausgang stets von solchen pits ausgeht. Die Abnahme der Raumtemperaturfestigkeit, die nach einer Hochtemperaturoxidation gemessen wird, steht mit der pit-Bildung vermutlich in Verbindung. Durch eine Oxidationsbehandlung erhöht sich die Magnesiumkonzentration in der Oxidschicht. Damit steigt die Löslichkeit des Si_3N_4 in der Grenzfläche zur Oxidschicht, und ein selektiver Angriff längs der Korngrenzen oder auch Risse sind die Folge. Eine ebene Grenzfläche zwischen der Oxidhaut und dem Grundmaterial ist daher instabil. Eine inhomogene MgO-Verteilung im HPSN fördert die Bildung einiger größerer Grübchen oder pits. Da eine hohe Mg-Konzentration stets vor den pits "hergeschoben" wird, wird die Fähigkeit Si_3N_4 zu lösen, vergrößert (lokaler Angriff), und das führt wiederum zum beschleunigten Eindringen der Oxidschicht in das Basismaterial an gleicher Stelle und damit zur verstärkten Grübchenbildung. Nach anfänglichem drastischem Festigkeitsverlust von HPSN durch Oxidation bei hohen Temperaturen (bis ca. 100 Std.) durch pit-Bildung mit kleinem Kerbradius wird bei längeren Glühzeiten (1000 Std.) kein weiterer drastischer Abfall festgestellt (Bild 17). Das kann dadurch erklärt werden, daß aufgrund des Konzentrationsausgleiches die Oberfläche des Basis-

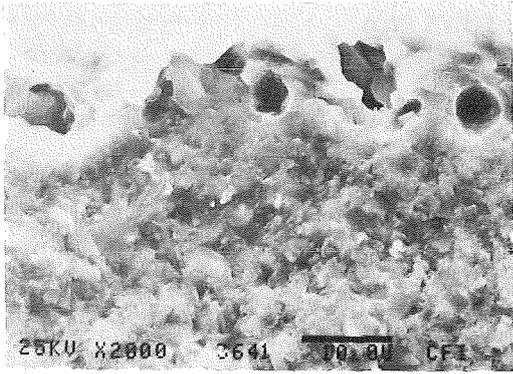


Bild 16:

REM-Aufnahme einer Oxidschicht
(1200 °C, 15 Stunden)

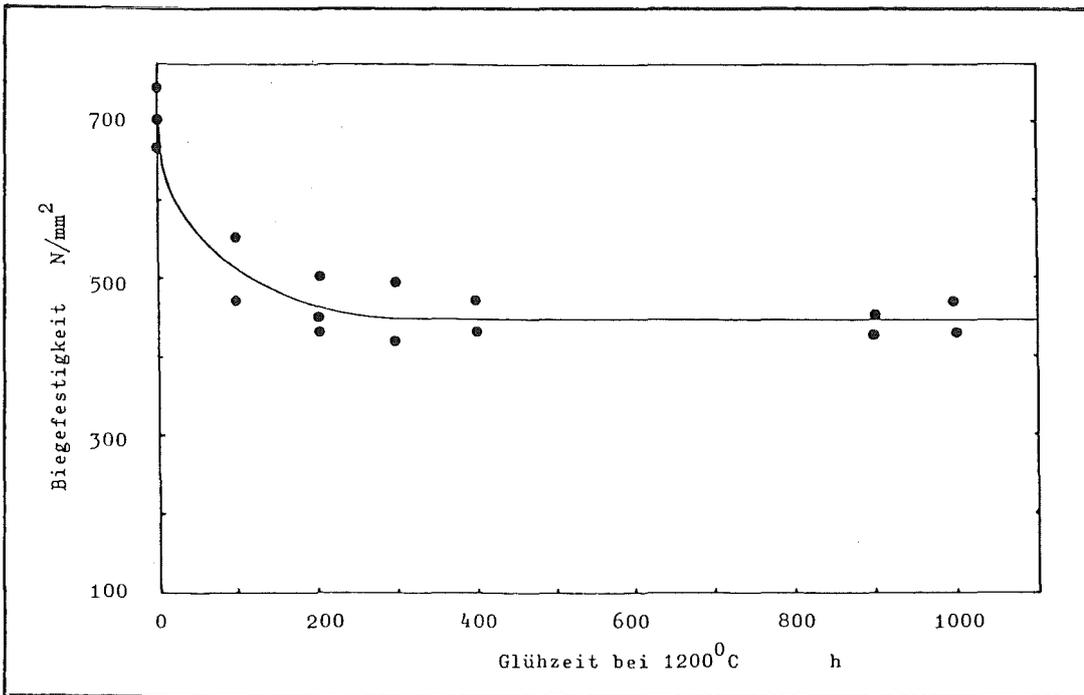


Bild 17: Festigkeitsabfall als Funktion der Glühzeit

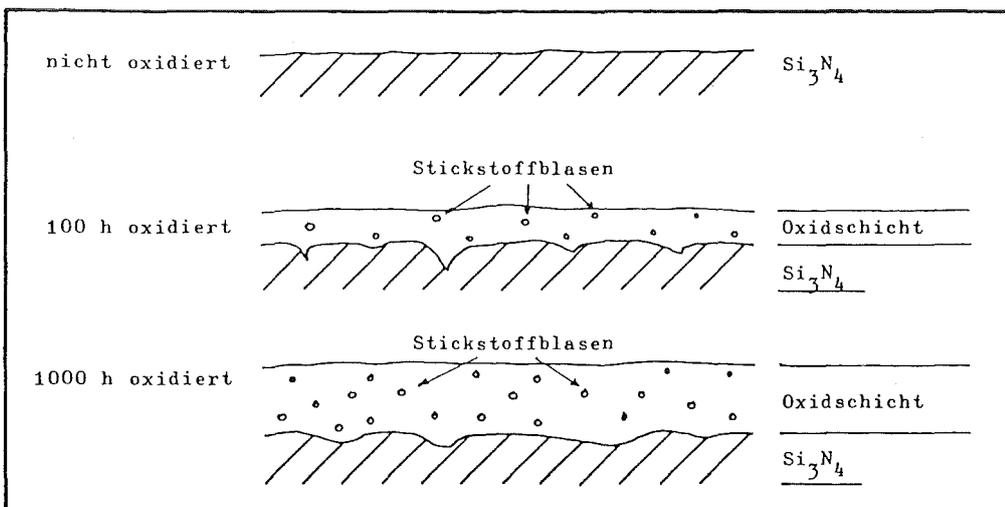


Bild 18: Schematische Darstellung der pit-Bildung als Funktion der Glühzeit

materials glatter wird und keine scharfen Kerben mehr aufweist (Bild 18).

Massentransport von Verunreinigungen, Bildung und Wachstum neuer Phasen in der Schicht sowie Eindringen der Schicht in die Si_3N_4 -Grenzfläche verlaufen längs von etwaigen Rissen und Volumenfehlern (Einschlüsse und Poren unter der Oberfläche). Dies führt zur Rißverkleinerung und Wechselwirkung des Einschlusses oder der Pore mit dem Oxid. Die Folge ist eine Rißausheilung sowie das Ersetzen des Einschlusses bzw. der Pore durch das Oxid. Langzeitoxidationen bei Temperaturen unter der Temperatur, wo die Korngrenzenphase eine deutliche Reduktion der Viskosität erfährt (Erweichungsbereich), - hier laufen die Diffusionsprozesse wesentlich langsamer ab -, führen aufgrund fehlender pit-Bildung und dichterem Oxidschicht zu keinem bzw. nur geringem Festigkeitsabfall.

Y_2O_3 -haltige Materialien zeigen selbst nach 100 Std. Glühdauer bei 1250°C nur eine $20\ \mu\text{m}$ dicke Schicht. Die vorwiegenden kristallinen Phasen sind Y_2SiO_7 und α -Cristobalit. Nach Abätzen der Schicht tauchen wieder Schleifspuren auf und flache Mulden (im Gegensatz zu tiefen, meist sehr spitz zulaufenden Mulden beim MgO-HPSN).

3.5 Rißeinbringung durch Knoop-Härteeindrücke

Zur Bestimmung des Einflusses der Rißgröße auf die Festigkeit geht man von Vickers- oder Knoophärteeindrücken aus, die in Keramiken reproduzierbare Rißgeometrien erzeugen (Bild 19). Auch lassen sich durch diese Methode die kritischen Spannungsintensitätsfaktoren ermitteln. Die durch Knoop-Härteeindrücke erhaltenen Oberflächenrisse sind nahezu halbkreisförmig. Bild 20 zeigt die schematische Darstellung sowie die Größe und Form eines Risses in HPSN, der durch einen Knoop-Härteeindruck (HK 7000) erzeugt wurde. Die Zone direkt unterhalb der Spitze des Knoop-Diamanten ist, wie im Bild 21 dargestellt, aufgrund des dort herrschenden hohen Druckes stark zerstört und vermutlich plastisch verformt.

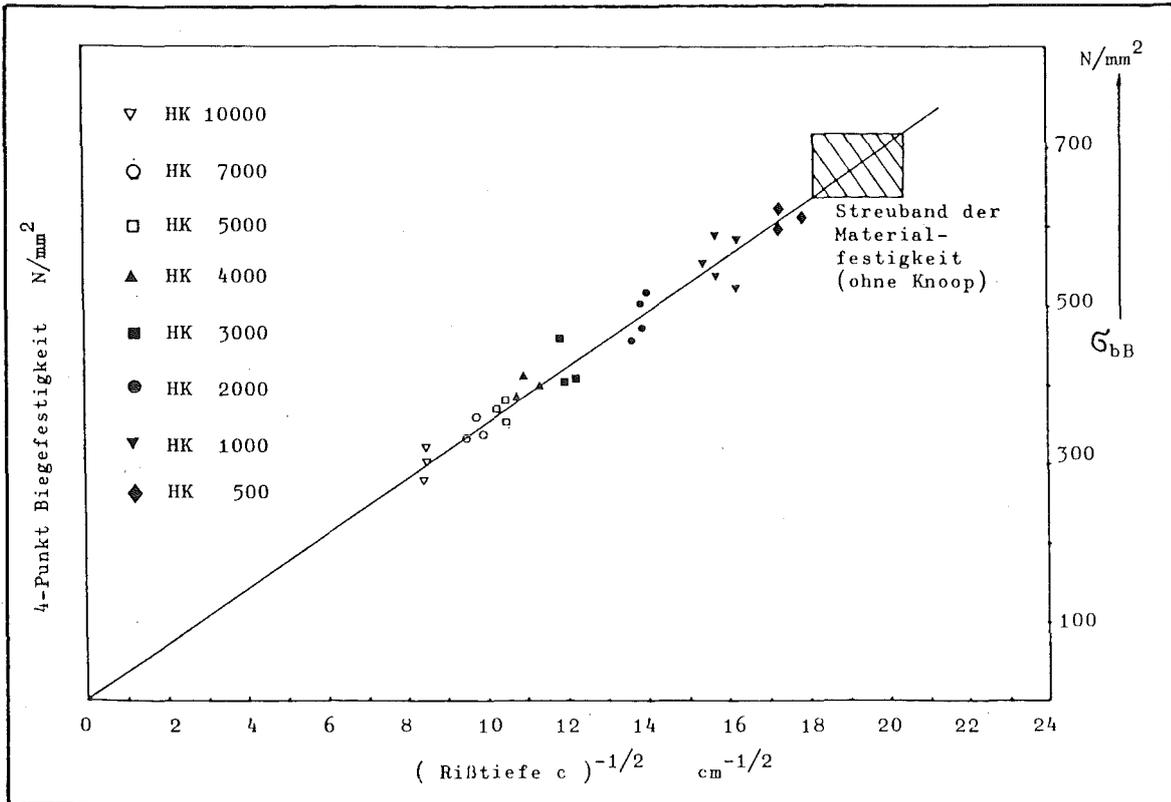


Bild 19: Rißtiefe und Biegefestigkeit von durch Knoop-Eindrücke geschädigten HPSN-Biegeproben

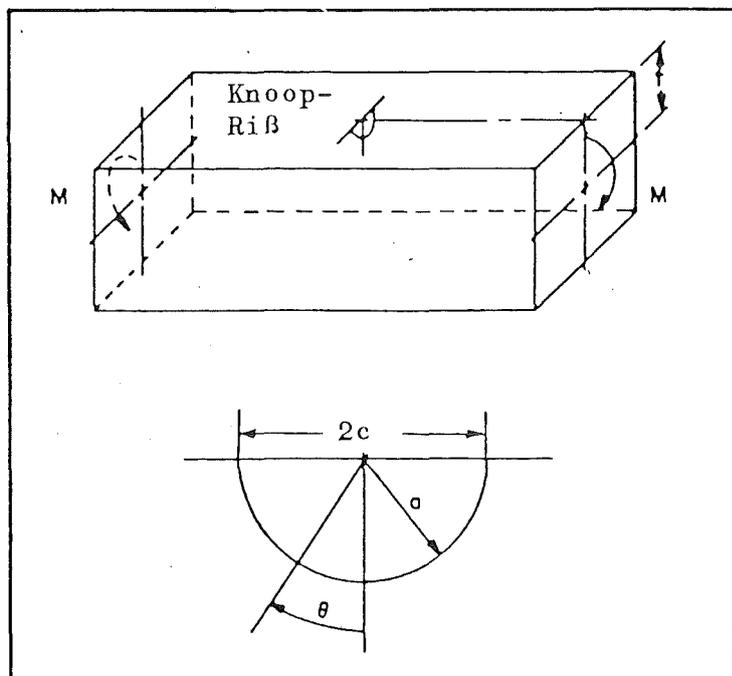
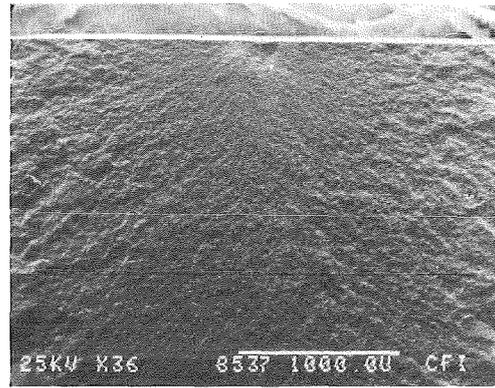


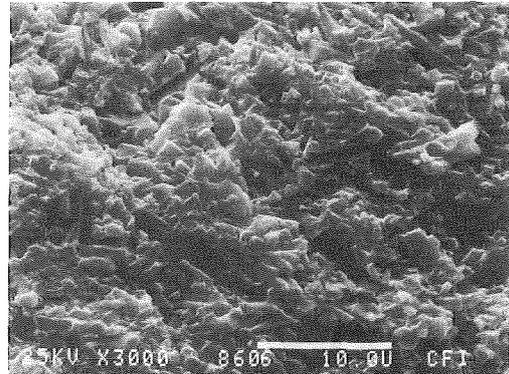
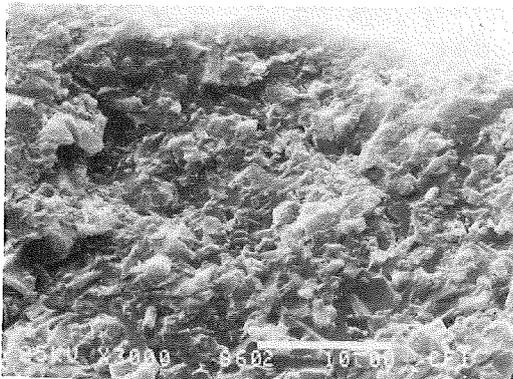
Bild 20a: Schematische Darstellung eines Risses durch einen Knoop-Härteeindruck (HK 7000)



b)

c)

Bild 20 b und c: Größe und Form eines Risses durch einen Knoop-Härteeindruck (HK 7000)



a)

b)

Bild 21: REM-Aufnahme

- a) geschädigter Bereich durch plastische Deformation (HK 7000)
- b) Bruchfläche direkt unterhalb des geschädigten Bereiches

Zwischen die Rißflanken gedrücktes Material hält den Riß offen. An der Rißspitze treten dadurch zusätzliche Zugspannungen auf. Das verschiebt die gemessenen Spannungsintensitätsfaktoren zu kleineren Werten als aus der Gleichung / 225 /

$$K_I = 1,03 \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sigma \sqrt{a} \quad (35)$$

zu erwarten wäre. Um diese Effekte zu umgehen, wurden zwei Methoden zur Beseitigung der Eigenspannungen vorgeschlagen:

- a) Vorsichtiges Abschleifen der geschädigten Zone
- b) Glühbehandlung

Wegen des sehr aufwendigen Abschleifens - vor allen Dingen bei großen Probeserien - wird meist die Glühbehandlung bevorzugt. Bild 22 zeigt den Einfluß der Glühtemperatur auf die Biegefestigkeit geknoopter HPSN-Proben. Neben der Spannungsrelaxation ist jedoch auch bei hohen Temperaturen ein viskoses Fließen an der Rißspitze (Rißabstumpfung) und ein Schließen des Risses durch Oxidation (Ausheilen) zu erwarten. Messungen haben jedoch gezeigt, daß selbst bei 1400 °C in Vakuum geglühte Proben und bei 1250 °C in Luft geglühte Proben der Bruch immer am Knoop-Eindruck erfolgt, und somit eine Rißausheilung nicht zu erkennen war / 37, 39, 76, 225 / . Obwohl nach der Glühbehandlung ein deutlicher Anstieg der Biegefestigkeit festgestellt wurde, lag das Festigkeitsniveau jedoch immer unter dem der gleichlang geglühten, jedoch ungeknoopten Proben. Gleichzeitig zeigten die Biegefestigkeitswerte der geknoopten Proben immer eine wesentlich geringere Standardabweichung als die der ungeknoopten Proben. Diesen Vorteil kann man sich bei der Bestimmung der unterkritischen Rißparameter im Standzeitversuch zunutze machen.

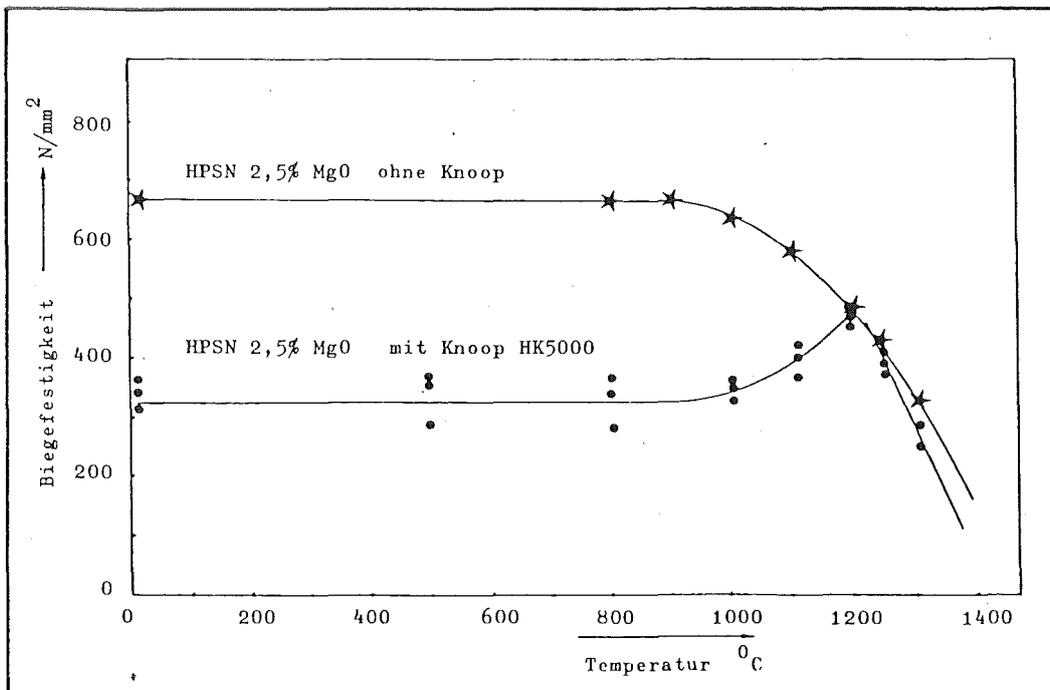


Bild 22: Einfluß der Glühtemperatur auf die Biegefestigkeit

Da jedoch der durch pit-Bildung bedingte Festigkeitsverlust größer sein kann als der durch einen Knoop-Eindruck mit 2 kp (HK 2000) hervorgerufene Festigkeitsverlust, müssen für Standzeitversuche höhere Knooplasten gewählt werden.

4. Theoretische Grundlagen und Berechnung der Lebensdauer unter Berücksichtigung des langsamen Rißfortschritts

An Werkstoffen, die sich annähernd linear elastisch verhalten, kann der Zusammenhang zwischen Rißausbreitungsgeschwindigkeit v und dem Spannungsintensitätsfaktor K_I durch eine Potenzfunktion

$$\frac{da}{dt} = v = A \cdot K_I^n \quad (36)$$

beschrieben werden / 70, 91, 95 / . Hierin sind a die Rißlänge, t die Zeit. A und n sind Kenngrößen, die von Versuchsparametern, wie Temperatur und Umgebungsmedium und dem Material selbst abhängen. Dies wurde vielfach, auch an HPSN, mit bruchmechanischen Rißausbreitungsexperimenten bestätigt / 70, 89-92, 100 / .

Der Spannungsintensitätsfaktor beschreibt dabei die Spannungsverteilung vor der Rißspitze entsprechend der Beziehung / 226 /

$$K_I = \sigma \cdot Y\left(\frac{a}{h}\right) \sqrt{a(t)}, \quad (37)$$

und hängt somit von der angelegten Spannung σ und der Rißlänge ab. $Y(a/h)$ ist dabei eine Korrekturfunktion für endliche Probenabmessungen und variiert mit dem Verhältnis Rißtiefe a zu Probenhöhe h . Überschreitet der Spannungsintensitätsfaktor einen kritischen Wert K_{IC} , z. B. durch Erreichen der kritischen Rißlänge a_c , so kommt es zum Bruch der Probe.

Für die Biegeprobe in 4-Punkt-Anordnung (Bild 23) errechnet sich die Spannung, die an der Unterseite ("Zugseite") der Probe anliegt, aus der Prüfgeometrie und der anliegenden Last P zu:

$$\sigma = \frac{P \cdot (1 - e)}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (38)$$

Falls die Probe mit einem geraden Kerb der Tiefe a behaftet ist, lautet die Korrekturfunktion $Y(a/h)$ in Gleichung 37:

$$Y \cdot \left(\frac{a}{h}\right) = 1,99 - 2,47 \frac{a}{h} + 12,97 \left(\frac{a}{h}\right)^2 - 23,17 \left(\frac{a}{h}\right)^3 + 24,80 \left(\frac{a}{h}\right)^4 \quad (39)$$

$$\text{für } 0 < \frac{a}{h} < 0,6$$

bzw.

$$Y \left(\frac{a}{h}\right) = 0,665 \cdot \left(\frac{a}{h}\right)^{-1/2} \left(1 - \frac{a}{h}\right)^{-3/2} \quad (40)$$

$$\text{für } 0,5 < \frac{a}{h} < 0,8$$

Falls die Biegeprobe mit einem halbelliptischen RiB behaftet ist, z. B. bei Knoop-Härteeindrücken, muß eine weitere Konturfunktion eingeführt werden / 227 / (Bild 24):

$$K_I = \sigma \cdot \sqrt{a} \cdot Y \left(\frac{a}{c}, \frac{a}{h}\right) \cdot \frac{1}{\phi \left(\frac{a}{c}\right)} = \sigma \cdot \sqrt{a} \cdot B(a, h, c) \quad (41)$$

Dabei beschreibt a/c das Halbachsenverhältnis der Ellipse. $\phi \left(\frac{a}{c}\right)$ ist das elliptische Integral der Form

$$\phi \left(\frac{a}{c}\right) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left[1 - \left(1 - \frac{a^2}{c^2}\right) \sin^2 \phi \right]^{1/2} d\phi \quad (42)$$

Das elliptische Integral läßt sich numerisch lösen. $\phi \left(\frac{a}{c}\right)$ kann dabei als Funktion des a/c -Verhältnisses, die in Tabelle 2 stehenden Werte annehmen / 227 / .

Unter Voraussetzung einer konstant angelegten Spannung σ ergibt sich durch Verknüpfung von Gleichung 36 und Gleichung 37 oder 41 und durch Integration von der Zeit $t = 0$ bis zum Bruch $t = t_B$ und von der Anfangsrißlänge a_0 bis zur kritischen Rißlänge a_c die Standzeit eines Prüfkörpers zu (siehe Seite 52)

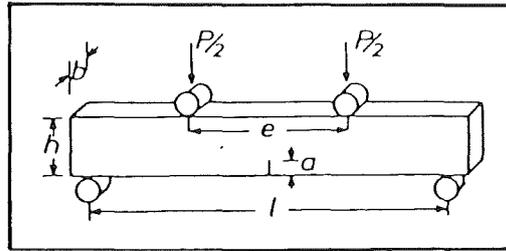


Bild 23:

Biegeprobe in 4-Punkt-Belastung

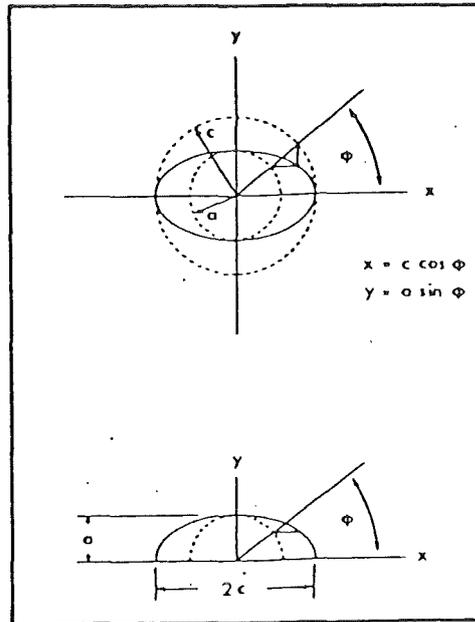


Bild 24:

Schematische Darstellung für einen halbelliptischen Riß

a/c-Verhältnis	ϕ	a/c-Verhältnis	ϕ
0	1.0000	0,55	1.2432
0,05	1.0049	0,6	1.2764
0,1	1.0160	0,65	1.3105
0,15	1.0316	0,7	1.3456
0,2	1.0506	0,75	1.3815
0,25	1.0723	0,8	1.4181
0,3	1.0966	0,85	1.4553
0,35	1.1227	0,9	1.4933
0,4	1.1506	0,95	1.5318
0,45	1.1802	1,00	1.5708
0,5	1.2111		

Tabelle 2: Wert des elliptischen Integrals ϕ als Funktion des a/c-Verhältnisses

$$t_B = \frac{\frac{2}{n-2} \left[\frac{1}{a_o^{\frac{n-2}{2}}} - \frac{1}{a^{\frac{n-2}{2}}} \right]}{A \cdot Y^n \cdot \sigma^n} \quad (43)$$

\uparrow
 bzw. B^n

Da für die meisten Keramiken $n = 8$ ist, braucht die Endrißlänge a_c wegen

$$a^{\frac{2-n}{2}} \ll a_o^{\frac{2-n}{2}} \quad (44)$$

nicht berücksichtigt zu werden. Der Geometrieparameter Y bzw. $Y \cdot \phi^{-1}$ wurde dabei als konstant betrachtet. Für Si_3N_4 , wo langsames Rißwachstum über einen großen Bereich von K_{IC} vorkommen kann, ist die Annahme zulässig, solange $a_o < 0,3 h$ ist / 83 / .

Unter der Voraussetzung, daß bei allen Temperaturen die gleichen Risse zum Versagen führen, gilt:

$$K_{IC} = Y \cdot \sigma_c \cdot \sqrt{a_o} \quad (45)$$

bzw.

$$\frac{1}{a_o^{1/2}} = \frac{Y \cdot \sigma_c}{K_{IC}} \quad (46)$$

wobei $\sigma_c = \sigma_{RT}$ die Bruchspannung bei Raumtemperatur ist, folgt:

$$t_B = \left[\frac{2}{(n-2) \cdot Y^2 \cdot A \cdot K_{IC}^{n-2}} \right] \cdot \frac{\sigma_{RT}^{n-2}}{\sigma^n} \quad (47)$$

Einschränkend muß jedoch gesagt werden, daß für HPSN bei hohen Temperaturen andere Fehlstellen zum Bruch führen können als bei Raumtemperatur. Die Gültigkeit der Gleichungen 45-47 bleibt jedoch erhalten, wenn z. B. ein großer Anfangsriß durch einen

Knoop-Härteeindruck eingebracht wird, der größer ist als irgendein anderer Fehler im Material oder an der Oberfläche des Materials.

Für eine gegebene Temperatur T lassen sich die in der Klammer stehenden Parameter der Gleichung 47 zu einem neuen, das langsame Rißwachstum charakterisierenden, Parameter zusammenfassen:

$$K(T) = \frac{2}{(n-2) \cdot Y^2 \cdot A \cdot K_{IC}^{n-2}} \quad (48)$$

Gleichung 47 ergibt dann die für diese Arbeit benutzte Beziehung

$$t_B = K(T) \frac{\sigma_{RT}^{n-2}}{\sigma_T^n} \quad (49)$$

bzw. für eine Temperatur

$$t_B \cdot \sigma_T^n = K(T) \sigma_{RT}^{n-2} = \text{Konstant} \quad (50)$$

Wenn t_B in Sekunden und σ_{RT} bzw. σ_T in N/mm^2 angegeben wird, muß $K(T)$ die Dimension $(N/mm^2)^2 \cdot \text{sec.}$ haben. Durch Messung der Standzeit bis zum Bruch, bei gegebener Spannung und Temperatur sowie der Raumtemperaturfestigkeit - z. B. durch einen 4-Punkt-Biegeversuch -, lassen sich die das langsame Rißwachstum kennzeichnenden Parameter n und $K(T)$ berechnen. Die Ermittlung des kritischen Spannungsintensitätsfaktors, der Anfangsrißlänge sowie der Parameter A , Y und ϕ erübrigt sich somit. Die Gültigkeit der Gleichung wurde für etliche keramische Werkstoffe nachgewiesen.

5. Andere gebräuchliche Methoden zur Bestimmung der Parameter des langsamen Rißwachstums

Aufgrund des relativ hohen Zeitaufwandes für statische Ermüdungstests haben sich dynamische Tests an Biegeproben ohne Kerb (Kompaktbiegeproben) / 71, 228, 229 / , gekerbten Biegeproben (ge-

rader durchgehender Kerb oder Chevronkerb) / 63, 71, 84, 98, 123, 229 / und an gekerbten Doppeltorsionsproben (DT-Proben mit und ohne Führungsrinne) / 214 / durchgesetzt. Dabei wurden die Parameter entweder durch verschiedene konstante Belastungsgeschwindigkeiten gemäß

$$\sigma_F^{n+1} = B (n+1) \sigma_{IC}^{n-2} \cdot \dot{\sigma} \quad (51)$$

mit der Bruchfestigkeit σ_F , der Inertfestigkeit σ_{IC} , der Belastungsgeschwindigkeit $\dot{\sigma}$ und den Rißausbreitungsparametern B und n oder durch Berechnung der Rißlänge aus der Änderung der Probennachgiebigkeit ermittelt / 63, 84 / .

5.1 Langsame Rißwachstumsergebnisse, Literaturübersicht

In Tabelle 3 sind die wichtigsten Ergebnisse der bis jetzt veröffentlichten HPSN-Daten des langsamen Rißwachstums zusammen mit einigen Werkstoffparametern zusammengefaßt. Auffallend sind neben den recht großen Unterschieden des Rißparameters n - speziell an der am intensivsten untersuchten Qualität NC 132 - die Abnahme von n mit steigender Temperatur. Außerdem wird bei dynamischen Messungen ($\dot{\sigma}$ - bzw. DT-Messungen) immer ein höherer Wert für n erhalten als unter statischen Bedingungen. Eine Erklärung wurde von den Autoren bis jetzt noch nicht gegeben. Man kann jedoch annehmen, daß die Materialveränderung durch Oxidation und Diffusion bei den statischen Versuchen (Versuchsdauer einige 100 Stunden) besser berücksichtigt wurden als bei den schnelleren dynamischen Messungen (Versuchsdauer einige Stunden). Dies würde bedeuten, daß die angegebene Lebensdauer aus Berechnungen, die nur auf dynamischen Versuchsergebnissen beruhen, zu hoch sind.

Material	Mg	Ca	Al	Fe	Temperatur [°C]	n	Q [KJ/mol]	Meßmethode	Literatur			
Norton "Standard"	-	~1	-	-	1400	5,5±0,5	712	DT-Proben	191			
Norton "sehr rein"	-	0,25	-	-	1400	7,2±0,7						
Norton Si ₃ N ₄ /SiC-Verbund	-	>3	-	-	1400	4,6±0,6						
Annawerk NH 206	1,75	0,04	0,54	1,08	22 800 900 1000	50 48 30 17		DT-Proben	63			
Norton HS 130	0,35	0,04	0,1	0,5	1200 - 1300	10 ± 2				921	DT-Proben	192
					1100 - 1400	6				712	DT-Proben	93
					1000	90					DT-Proben	90
Norton NC 132	0,25	0,08	0,09	0,13	1204	9,5		Biegeproben G	89			
					1204	12,4		Zugproben G				
					1300	7,6		Zugproben G				
					1200	12,1		Biegeproben G		230		
					1200	23,1		Biegeproben G				
					1200	11,5		Biegeproben G		231		
					1038	72		Biegeproben G		232		
					1204	19,1						
					1371	17,2						
					1204	30		DT-Proben		233		
1200	30	DT-Proben	80									
Ford FHPSN 3,5 % MgO	-	-	-	-	1204	15,9		Biegeproben	232			
					1100	> 100						
Lucas	0,98	0,24	0,58	3,42	1000	17,5		Biegeproben	72			
					1100	17,5						
					1150	17,5						
					1200	17,5						
Dagussa	1,83	0,05	0,15	1,20	1200	43,2		Biegeproben	76			
					1250	43,2						
Annawerk	1,14	0,06	0,14	0,78	1100	39,8		Biegeproben	76			
					1150	39,8						
					1200	39,8						
					1250	39,8						

Tabelle 3: Ergebnisse von Lebensdauermessungen aus der Literatur

6. Experimentelle Angaben zu eigenen Untersuchungen

6.1 Vorbereitung und Charakterisierung der Proben

Für die Versuche wurden 5 heißgepreßte Siliziumnitrid-Qualitäten hergestellt. Das Ausgangsmaterial (Tabelle 4) war in allen Fällen das gleiche. Die Qualitätsunterschiede wurden dadurch erreicht, daß

- unterschiedliche Mahlverfahren gewählt wurden,
- als Sinterhilfsmittel neben MgO auch Y₂O₃ verwendet wurde,
- der Eisengehalt durch unterschiedliche Mahlprozesse sowie

durch ein Nachreinigungsverfahren (Säurebehandlung) variiert wurde,

- d) die Verunreinigung an Kalzium, die als besonders kritisch angesehen wird, in einem Falle gegenüber dem Ausgangsmaterial verdoppelt wurde.

Tabelle 5 zeigt die 5 HPSN-Qualitäten und ihre wichtigsten Unterscheidungsmerkmale im Überblick.

Die heißpreßfähigen Si_3N_4 -Pulver wurden wie folgt erhalten:

- Material A (Standardqualität):

Das grobe Si_3N_4 -Pulver (siehe Tabelle 4) wurde mit 2 % MgO vermischt und zur Vermeidung der Oxidation in einem organischen Lösungsmittel in Eisenkugelmühlen bis zu einer Oberfläche von $3,5 \text{ m}^2/\text{g}$ aufgemahlen.

- Material B unterscheidet sich von Material A durch eine größere Oberfläche ($6 \text{ m}^2/\text{g}$), die durch einen zusätzlichen Mahlvorgang in einer Rührwerkskugelmühle mit ZrO_2 -Kugeln erreicht wurde.
- Material C hat einen höheren MgO-Gehalt (4,5 %) als Material A und B, wurde jedoch wie Material B aufgemahlen. Anschließend erfolgte zusätzlich eine Säurebehandlung zur Verringerung des Eisenanteiles.
- Material D unterscheidet sich von Material B durch einen höheren Kalziumgehalt und durch einen weiteren Mahlprozeß in einer Eisenkugelmühle, um das zusätzlich hinzugegebene CaO zu homogenisieren. Trotz vorsichtiger Mahlung stieg auch die durch Abrieb bedingte Eisenverunreinigung des Si_3N_4 -Pulvers beachtlich an.
- Material E:
Das grobe Si_3N_4 -Pulver wurde mit 8 % Y_2O_3 vermischt und wie

	Gew.-%
α -Si ₃ N ₄	87
β -Si ₃ N ₄	2,5
Si ₂ ON ₂	-
FeSi	-
FeSi ₂	-
Si frei	-
N	36,05
O	1,63
C Gesamt	0,21
Al	0,15
Fe	0,21
Ca	0,14
Mg	< 0,05
Zr	< 0,05
Ti	0,02
Na	< 0,02
K	< 0,02

Tabelle 4:

Röntgenographische und chemische Analyse des für alle HPSN-Qualitäten verwendeten Si₃N₄-Pulvers

Si ₃ N ₄ -Pulver für HPSN-Qualität	Mahlverfahren/Reinigung	spez. Oberfläche [m ² /g]	Kornverteilung [%]			MgO [%]	Ca [%]	Fe [%]	ZrO ₂ [%]	Y ₂ O ₃ [%]
			< 5 µm	5-10 µm	> 10 µm					
A	Kugelmühle	3,5	85	11,2	3,8	1,97	0,34	1,37	-	-
B	Kugelmühle + Rührwerksmühle	6,0	99,5	0,2	0,3	1,97	0,24	1,48	0,46	-
C	Kugelmühle + Rührwerksmühle + HCl-Reinigung	6,8	99,7	0,0	0,3	4,38	0,21	0,18	0,50	-
D	2 x Kugelmühle	6,2	99,3	0,1	0,6	1,92	0,45	3,62	0,39	-
E	Kugelmühle	5,9	100,0	-	-	0,00	0,20	1,17	0,00	7,83

Tabelle 5: Unterscheidungsmerkmale der heißpreßfähigen Si₃N₄-Pulver für die 5 HPSN-Qualitäten

Material A in einer Eisenkugelmühle gemahlen. Durch ein anderes Gewichtsverhältnis von Mahlgut zu Mahlkugel sowie eine andere Kugelgröße gelang es jedoch bei gleicher Mahldauer die spezifische Oberfläche des Pulvers zu vergrößern, bei gleichem Abrieb.

Die getrockneten und gesiebten Si_3N_4 -Pulver für die Qualitäten A - D wurden bei 1700°C mit 350 kp/m^2 zu Platten ($\varnothing 200 \text{ mm}$, Höhe 8 mm) heißgepreßt. Das Si_3N_4 -Pulver für die Qualität E wurde bei gleichem Druck wegen des erst bei höherer Temperatur einsetzenden Erweichungs- bzw. Verdichtungsbeginns mit 1800°C gepreßt. Die Haltezeit betrug in allen Fällen 1 Stunde.

Aus den Platten wurden Prüfkörper der Abmessung (B x H x L) $3,5 \times 4,5 \times 45,0 \text{ mm}$ herausgearbeitet. Die Proben wurden allseitig in Längsrichtung geschliffen, und die Längskanten wurden verrundet. Die Planparallelität konnte über die Länge mit einer Toleranz $\leq 5 \mu\text{m}$ eingehalten werden. Die Zug- und Druckflächen wiesen eine Oberflächenrauigkeit von $R_z \leq 5 \mu\text{m}$ auf.

Um die Standardabweichung der zu messenden Kenngrößen des langsamen Reißwachstums so niedrig wie möglich zu halten, mußte der Probenbruch aufgrund unkontrollierbarer innerer Defekte wie auch unkontrollierbarer Oberflächenfehler ausgeschlossen werden. Das geschah jeweils an einem Teil der Proben durch Aufbringen von je 4 Knoop-Härteeindrücken (HK 5000) in der Mitte der Zugseite. Die Lage der Härteeindrücke ist in Bild 25 skizziert.

Nachdem anhand von Material A nachgewiesen wurde, daß die durch Knoop-Härteeindrücke hervorgerufenen Eigenspannungen durch vorsichtiges Abschleifen wie aber auch durch einstündiges Tempern an Luft bei 1250°C erfolgen kann (siehe auch Tabelle 6), wurde wegen des sehr aufwendigen Abschleifens der Oberfläche das Tempern gewählt. Das zuletzt auch deshalb, damit eine relativ gleiche Ausgangsbasis für die späteren Standzeitversuche bei

unterschiedlichen Temperaturen (Raumtemperatur - 1300 °C) an der Rißspitze erhalten wurde.

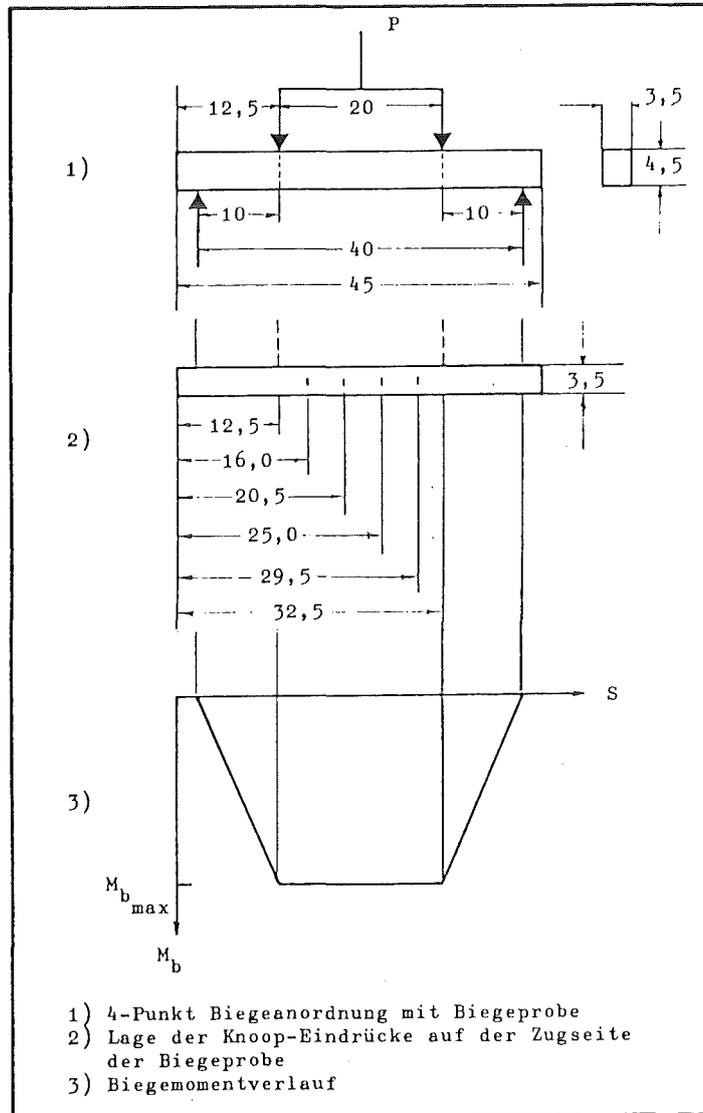


Bild 25: Biegemomentverlauf und Lage der Knoop-Härteeindrücke auf der Biegeprobe

Zur Charakterisierung der 5 HPSN-Qualitäten wurde die Biegefestigkeit bei Raumtemperatur und bei 1200 °C an unterschiedlich vorbehandelten Prüfkörpern bestimmt (Tabelle 6).

	Biegefestigkeit der HPSN-Qualitäten [MN/m ²]					Anzahl der Prüfkörper
	A	B	C	D	E	
$\sigma_{25\text{ °C}}$ σ_{min} σ_{max} n	713	693	642	763	793	10
	663	640	548	633	733	
	742	735	719	848	870	
	29	23	12,8	10,7	16	
$\sigma_{25\text{ °C}}$ HK 5000 σ_{min} σ_{max}	403	345	333	375	421	5
	378	334	308	361	407	
	453	351	355	391	435	
$\sigma_{25\text{ °C}}$ HK 5000 gegläht σ_{min} σ_{max}	530	432	387	538	730	5
	494	403	364	482	728	
	556	455	403	580	731	
$\sigma_{25\text{ °C}}$, ge- gläht σ_{min} σ_{max}	575	547	565	586	819	5
	523	521	500	378	784	
	631	588	644	666	897	
$\sigma_{25\text{ °C}}$ HK 5000 abgeschliffen σ_{min} σ_{max}	517	-	-	-	-	5
	488	-	-	-	-	
	550	-	-	-	-	
$\sigma_{1200\text{ °C}}$ HK 5000 gegläht σ_{min} σ_{max}	483	400	537	288	582	5
	430	383	512	282	529	
	518	419	589	305	607	
$\sigma_{1200\text{ °C}}$ σ_{min} σ_{max}	512	486	510	352	667	5
	503	429	455	308	665	
	538	501	579	389	669	
$\sigma_{25\text{ °C}}$, oxi- diert, 5 Std. $\sigma_{1500\text{ °C}}$ σ_{min} σ_{max}	-	527	-	-	-	5
	-	516	-	-	-	
	-	538	-	-	-	
$\sigma_{25\text{ °C}}$, oxi- diert, 5 Std. $\sigma_{1500\text{ °C}}$, geschliff σ_{min} σ_{max}	-	527	-	-	-	5
	-	506	-	-	-	
	-	547	-	-	-	

Tabelle 6: Biegefestigkeitswerte der 5HPSN-Qualitäten

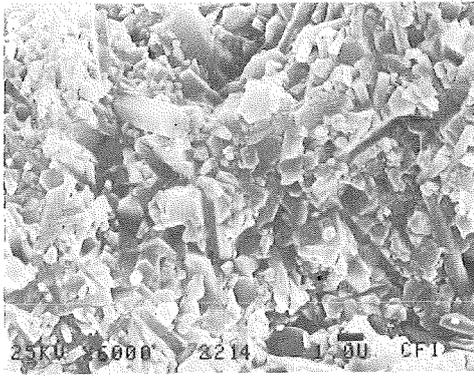
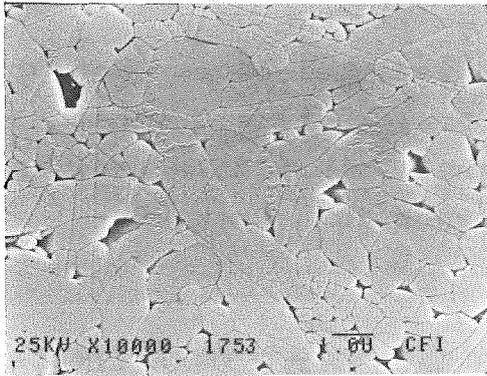
Die Biegefestigkeit bei Raumtemperatur wurde bei einem Jochvorschub von 0,1 mm/min. in einer Instron-Prüfmaschine und bei 1200 °C bei einer Belastungsgeschwindigkeit von 6,25 N/sec. in einer Heißbiegeprüfmaschine der Fa. Netzsch in 4-Punkt-Belastung gemessen. (siehe auch Bild 25).

In Tabelle 7 sind die Dichten (gemessen nach der H₂O-Auftriebsmethode) sowie die Ergebnisse der quantitativen, röntgenographischen und chemischen Analyse der geschliffenen HPSN-Qualitäten zusammengefaßt.

Ergebnisse der röntgenographischen und chemischen Analyse der HPSN-Qualitäten [%]					
	A	B	C	D	E
α -Si ₃ N ₄	20	5,5	-	25	-
β -Si ₃ N ₄	70	82	86,5	52	81
Si ₂ ON ₂	-	-	-	8	-
FeSi	3	3	-	3	-
FeSi ₂	-	-	-	-	3
Si frei	-	-	-	-	1,5
N	36,10	35,93	35,54	34,14	33,75
O	2,19	2,81	3,97	3,50	2,57
C Gesamt	0,24	0,40	0,37	0,23	0,30
Al	0,43	0,69	0,69	0,63	0,38
Fe	1,37	1,48	0,18	3,62	1,17
Ca	0,34	0,24	0,20	0,46	0,20
Mg	1,14	1,19	2,67	1,16	-
Zr	-	0,34	0,37	0,29	-
Y	-	-	-	-	6,17
Ti	0,06	0,06	0,04	0,07	0,07
Na	0,007	0,007	0,003	0,011	0,007
K	0,012	0,012	0,010	0,010	0,020
ρ [g/cm ³]	3,20	3,19	3,18	3,21	3,28

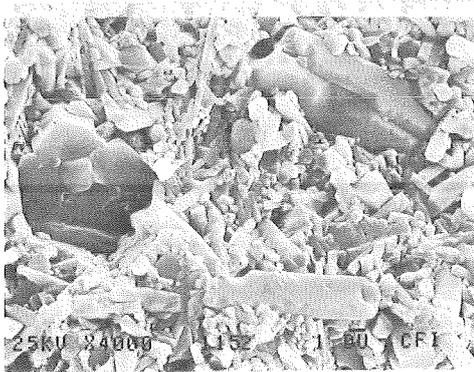
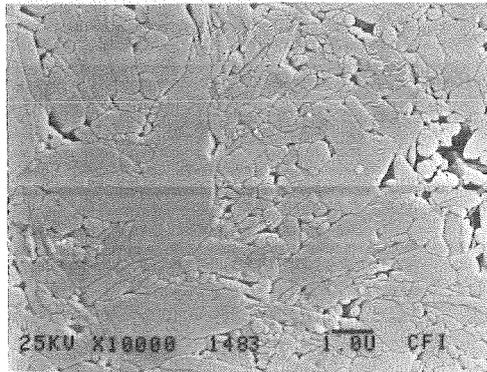
Tabelle 7: Röntgenographische und chemische Analyse der 5 HPSN-Qualitäten

Wegen der sehr kleinen Korngröße von HPSN sowie der sehr hohen Dichte (> 99,5 % TD) kann man mit den üblichen keramographischen

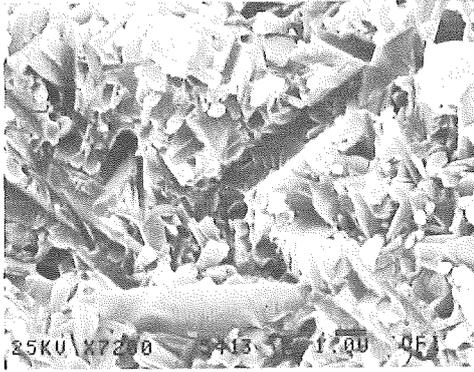
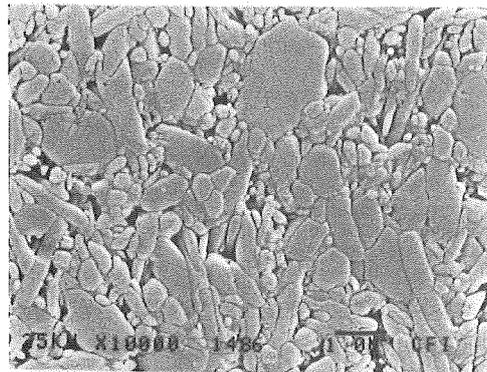


HPSN-
Qualität

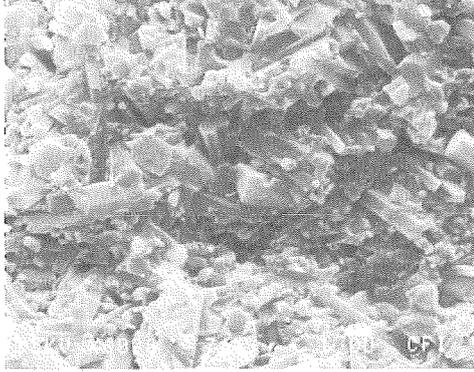
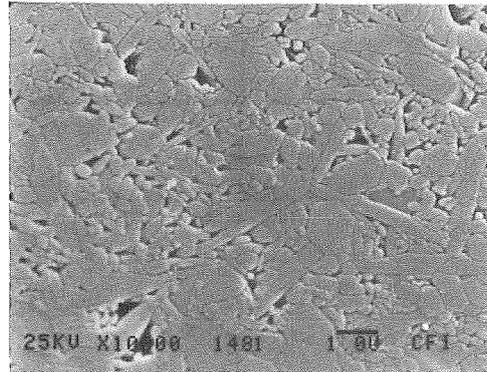
A



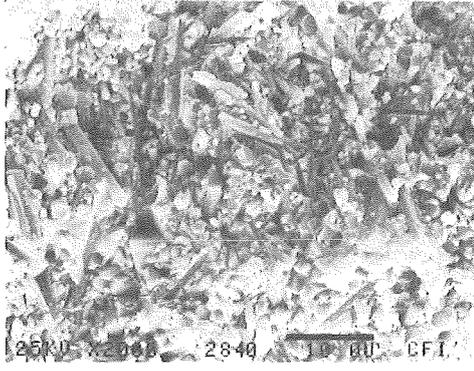
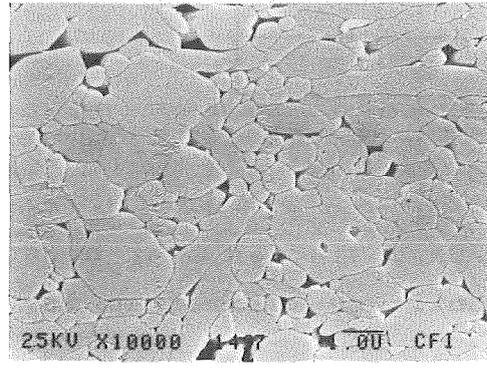
B



C



D



E

Bild 26: REM-Aufnahmen von geätzten Schliffen und ungeätzten Bruchflächen der 5 HPSN-Qualitäten

Untersuchungsverfahren nur unzureichende Erkenntnisse über den Gefügebau erhalten. Wegen der besseren Auflösung und Tiefenschärfe wurden ausschließlich rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen zur Materialcharakterisierung durchgeführt. Bild 26 zeigt die REM-Aufnahmen von Anschliffen und Bruchflächen der 5 HPSN-Qualitäten. Die Möglichkeit, Schliffbilder und Bruchflächen bei hohen Vergrößerungen zu untersuchen, läßt eine gute Beurteilung der Kornform und des Verzahnungsgrades zu. Desweiteren können qualitative Aussagen über den Korngrenzenphasengehalt sowie die Bruchart (transkristallin bzw. intergranular) gemacht werden.

Durch vergleichende Untersuchungen von Bruchflächen, die unter verschiedenen Bedingungen erhalten wurden, z. B. Kurzzeitbruch und Langzeitbruch, lassen sich Hinweise auf das spezifische Materialverhalten erarbeiten. Die Ergebnisse werden in den dafür vorgesehenen Kapiteln dargestellt.

Durch die Anwendung der Elektronenstrahl-Mikrosonde konnten Fremdphasen nachgewiesen und deren Verteilung im Material beschrieben werden. Durch Vergleich der Impulsraten mit Standards und dem Basismaterial konnte z. B. die Materialzusammensetzung der Oxidschicht oder die Materialveränderung vom Probenrand zum Probenzentrum hin bedingt quantitativ angegeben werden. Für die REM- und Mikrosondenuntersuchungen wurde ein Rasterelektronenmikroskop der Fa. Joel JSM/35 C mit einem wellenlängendispersiven 4-Kristallspektrometer benutzt.

6.2 Aufbau der Versuchsanlage

Um quantitative Aussagen über das Verformungs- und Bruchverhalten der 5 HPSN-Qualitäten im statischen Ermüdungstest machen zu können, wurde eine vorhandene Heißbiegeprüfapparatur so umgebaut, daß die zur Prüfung vorgesehenen Biegeproben im 4-Punkt-Biegeversuch bis zu Temperaturen von 1300 °C über lange Zeiträume (bis zu 200 Std.) gesichert unter konstanten Lasten getestet werden konnten. Eine Umrüstung der Anlage auf SiC-Heiz-

leiter und eine verbesserte Ofenisolierung - insbesondere an den Belastungs-, Meß- und Einbauöffnungen - ermöglichten Dauertemperaturen von 1400°C bei einer Temperaturkonstanz längs der Probe von ± 1 K. Die eingebaute Einrichtung zur Bestimmung der Probendurchbiegung (niederohmiger induktiver Wegaufnehmer Lino-tast, Typ F 205.1 g, der Fa. Novotechnik) erlaubte Messungen mit einer Genauigkeit von $\pm 0,89 \mu\text{m}$ bei einer gewählten Schreiberempfindlichkeit von 50 mV/cm bei einem Eingangswiderstand von $200.000 \Omega / \text{Volt}$ sowie bei einer Strichbreite von 1 mm .

Die Belastung wurde über einen Hebelarm auf einen in einer wassergekühlten Kugelbüchse laufenden Stahlzylinder, an dem ein in die heiße Zone hineinführender Aluminiumoxidstempel eingeklebt ist, aufgebracht. Die Belastungsgeschwindigkeit wurde durch Einrieseln von Bleikugeln in einen Auffangbehälter so eingestellt, daß sie für alle Proben bei $3,1 \pm 0,15 \text{ N/sec. lag}$. Bild 27 zeigt die Prinzipskizze der Anlage mit der Meßeinrichtung für die Durchbiegung. Die Konstruktion für die Verformungsmessung erlaubt eine direkte Übernahme der gemessenen Durchbiegung, da die Wegmessung, bedingt durch die sich stets in Bezug auf die unteren Auflager im gleichen Abstand gehaltene Meßbrücke, unabhängig vom Belastungszustand ist. Die Messungen der Eigenverformung des unteren und oberen Auflagers, wobei das obere Auflager direkt auf das untere gesetzt wurde, zeigten bei 1100°C und 1300°C und einer aufgebrachten Last, die 5 kp über der bei den Versuchen benutzten Lasten lag, bei empfindlichster Einstellung auch keine wesentlichen temperaturbedingten Unterschiede, so daß die Auflagerverformung ohne größere Verfälschung der späteren Meßergebnisse vernachlässigt werden konnte. Tabelle 8 zeigt die gemessenen Verformungen. Wegen der wesentlich höheren Durchbiegungen der HPSN-Prüfkörper mußte jedoch bei den Standzeitmessungen eine um den Faktor 100 geringere Empfindlichkeit gewählt werden. Die bei einer Vergleichsmessung an heißgepreßtem Siliziumkarbid gemessenen Durchbiegungen betrugen bei 1100°C direkt nach der Lastaufbringung $85 \mu\text{m}$, und 10 Stunden nach der Lastaufbringung $196 \mu\text{m}$.

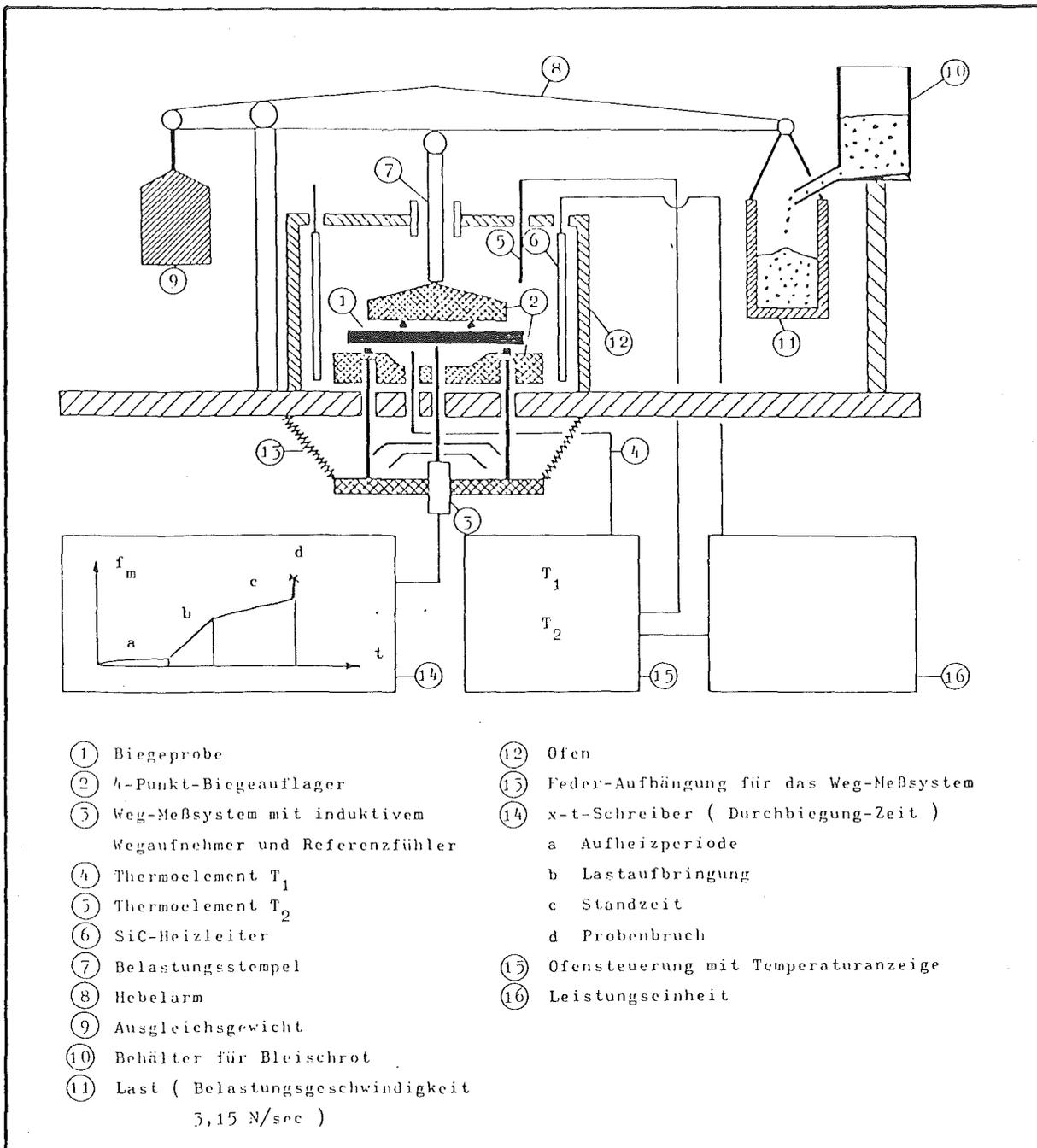


Bild 27: Prinzipskizze der Prüfanordnung

Last auf oberem Auflager	Gesamtverformung der Auflager in [μm] (gemessen gegen oberes Auflager)		
	25 °C	1100 °C	1300 °C
2 kp	0,0	< 0,1	< 0,2
25 kp *	< 0,3	~ 0,3	~ 0,4
25 kp **	~ 0,4	< 0,5	< 0,6

* direkt nach der Lastaufbringung gemessen

** 10 h nach der Lastaufbringung gemessen

Tabelle 8: Überprüfung des Wegmeßsystems

Da erste Messungen mit einem kommerziellen 4-Punkt-Biegeauflager aus RBSN mit starren Auflagerrollen aufgrund der die Biegespannung überlagernden Torsionskräfte zu große Streuungen der Biegefestigkeit - und somit auch der Standzeiten - zeigten, wurde zur Herabsetzung dieser Streuung ein Auflagerkonzept entwickelt, das wegen beweglicher Auflagerrollen eine mögliche Torsion ausschloß (Bild 28). Eine Biegerolle des unteren Auflagers war feststehend, während das andere beweglich blieb. Beim oberen Auflager wurden beide Biegerollen beweglich gehalten. Die Krafteinleitung erfolgte über den Aluminiumoxidstempel und über einen Bolzen auf das obere Auflager. Wegen der besseren Oxidationsbeständigkeit als RBSN und der höheren Festigkeit wurden Biegerollen aus heißgepreßtem SiC benutzt. Die mittlere Bohrung im unteren Auflager diente zur Durchführung des Meßfühlers für die Durchbiegungsmessung, die Bohrung direkt daneben zur Durchführung des Thermoelements, und die Bohrungen direkt unterhalb der Biegerollen zur Aufnahme der Referenzfühler der Meßeinrichtung für die Durchbiegung.

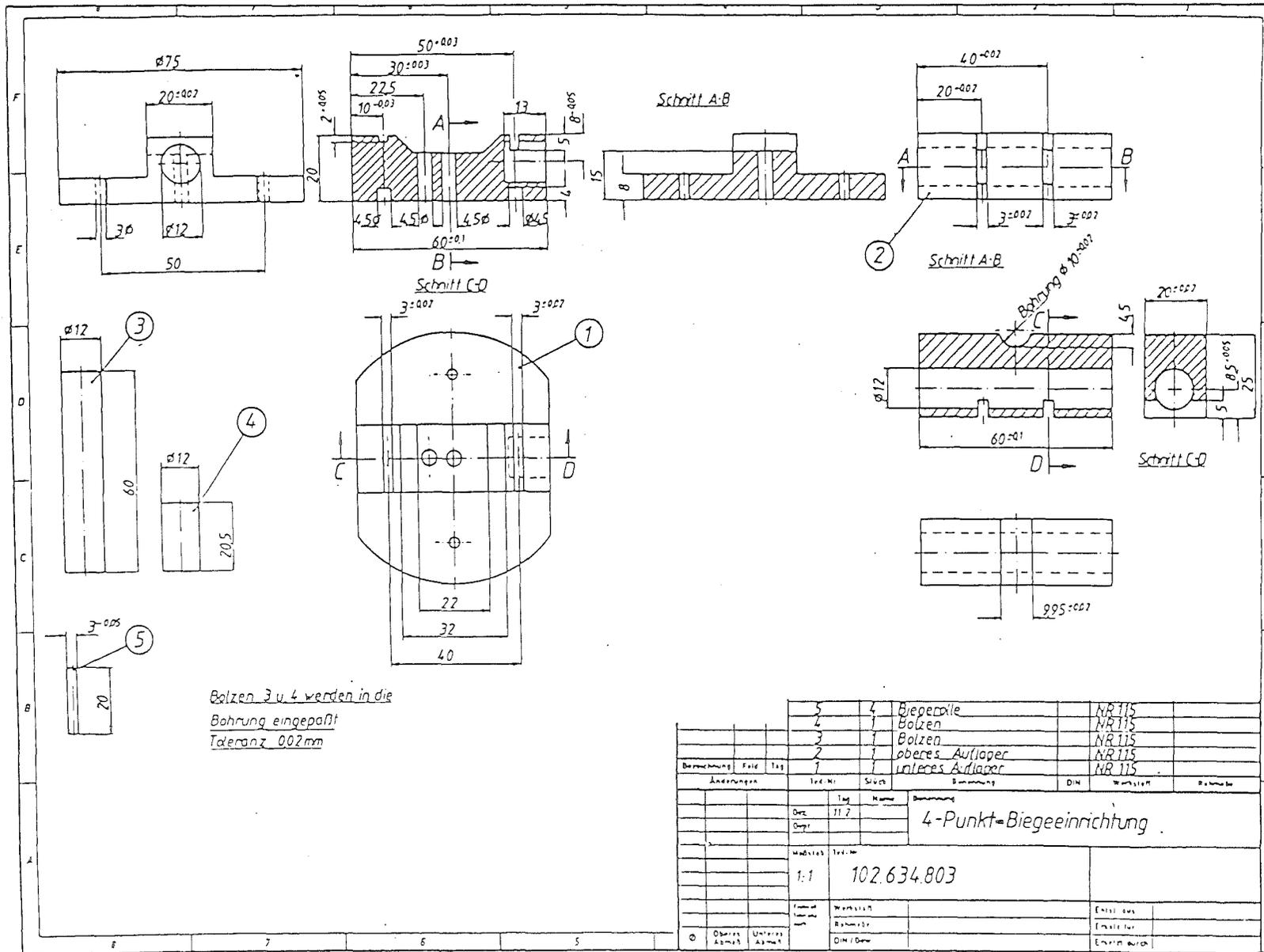


Bild 28: 4-Punkt-Biegeauflager

6.3 Versuchstechnik

Die auf der Zugseite mit jeweils vier Knoop-Härteeindrücken versehenen und 1 Stunde bei 1250 °C getemperten Biegeproben wurden, um stets eine gleiche Lage zu gewährleisten, mit Hilfe einer Schablone in die 4-Punkt-Biegeeinrichtung der Standzeitanlage eingebaut und mit 8,3 N/mm² (aus Stempelgewicht und Gewicht des oberen Auflagers) vorbelastet. Danach wurde der Ofenraum mit 5 °C/min. auf Meßtemperatur aufgeheizt. Die Lastaufgabe erfolgte 15 Minuten nach Erreichen der Endtemperatur durch Einrieseln von Bleischrot (gleichmäßige Kugelform) in den dafür vorgesehenen Behälter (siehe Bild 27). Proben durchbiegung und Temperatur wurden bis zum Probenbruch auf einen x-t-Schreiber mitgeschrieben. Die statischen Ermüdungsversuche bei hohen Temperaturen wurden stets an Luft durchgeführt. Die für die Messungen ausgewählten Temperaturen lagen bis auf zwei Ausnahmen (Raumtemperatur und 1000 °C) bei 1100 °C, 1150 °C, 1200 °C, 1250 °C und 1300 °C. Der Bereich der aufgebrauchten Biegespannung lag, in Abhängigkeit von der Temperatur und der HPSN-Qualität, zwischen 100 und 600 N/mm². Prüfkörper, die während des Standzeittests nicht gebrochen waren, wurden auf einer Instron-Prüfmaschine in gleicher 4-Punkt-Belastung bei Raumtemperatur gebrochen. Die Biegefestigkeit wurde dann mit bei gleicher Temperatur und gleichlang geglühten, jedoch unbelasteten Proben verglichen, um eventuelles unterkritisches Rißwachstum bei den belasteten Proben feststellen zu können. Alle Prüfkörper wurden vor dem Versuch gewogen. Eine Gewichtszunahme durch Oxidation konnte eindeutig jedoch nur an Proben bestimmt werden, die den Standzeitversuch ungebrochen überstanden hatten, da in den meisten anderen Fällen vor allen Dingen die Scherlippe der HPSN-Proben in kleinere Bruchstücke zersplittert war.

Von jedem im Standzeitversuch getesteten Prüfkörper wurden neben dem Temperatur-, Zeit- und Festigkeitsverhalten auch das Verformungsverhalten durch Messung der Durchbiegung f_m , der daraus berechneten Randfaserdehnung ϵ und der Dehnungs-

geschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ während der Lastaufbringung und der Standzeit bestimmt. Die Meßgröße f_m ist stets die Niveaudifferenz zwischen der Probenmitte und den Punkten unterhalb der unteren Biegerollen. Die Meßanordnung arbeitete dabei über eine Wegstrecke (Meßhub) von 10 mm linear mit einem Linearitäts-Fehler von 0,06 %.

Um zu entscheiden, ob der Bruch der Proben auch vom kontrolliert aufgebrauchten Riß ausging, wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht. Mit Hilfe dieser Aufnahmen kann eindeutig ausgesagt werden, ob der Bruch am Knoop-Eindruck erfolgte oder nicht (Bild 29), sowie erklärt werden, wieso einige Proben früher oder später brachen, als durch den Verlauf der Geraden im Temperatur-Zeit-Spannungsdiagramm gegeben. Durch REM-Untersuchungen konnten desweiteren Aussagen zum Bruchverhalten (transkristallin, intergranular) und zum Oxidationsverhalten (bei Kopplung des Rasterelektronenmikroskops mit der Mikrosonde) sowie zur Veränderung des Mikrogefüges durch die aufbrachte Beanspruchung gemacht werden.

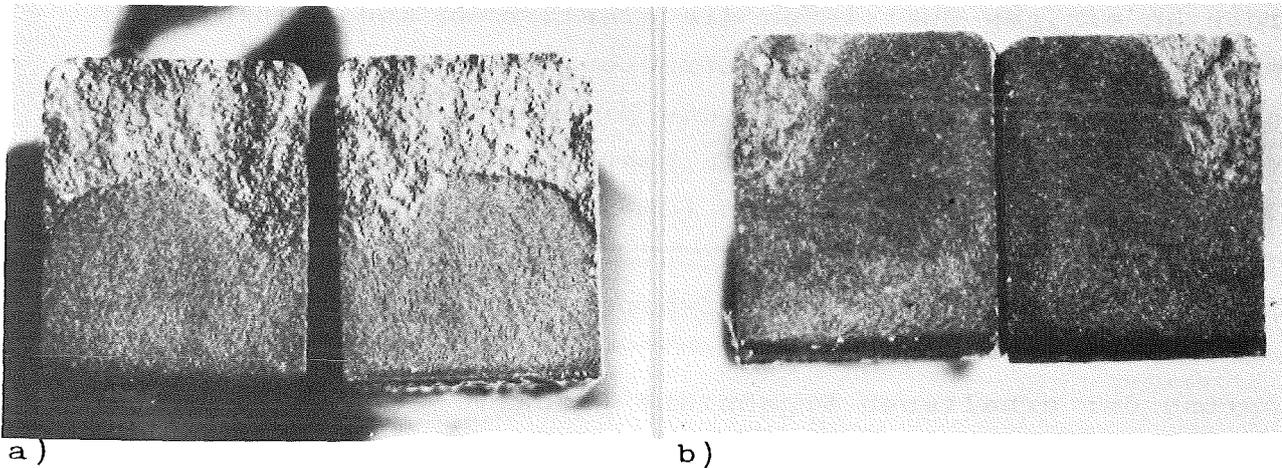


Bild 29: Bruchflächen von durch langsames Rißwachstum gebrochenen Biegeproben

- a) Rißursprung am Knoop-Eindruck
- b) Rißursprung an einem Verrundungsfehler

Die Bildauswertung der Bruchflächen mit einem Gerät zur halb-automatischen Erfassung von bildanalytischen Daten, MOP AM 03 der Fa. Kontron, ermöglichte quantitative Angaben zur Zone des langsamen Rißfortschritts, und damit auch zur Rißlänge und zum Rißverlauf unter unterkritischen Bedingungen.

Ein Teil der Proben wurde nach den Versuchen abermals röntgenographisch und chemisch analysiert, damit etwaige Materialveränderungen durch das Tempern an Luft festgestellt werden konnte.

7. Versuchsergebnisse

In statischen Ermüdungstests wurde der Einfluß von Versuchs- und Werkstoffparametern auf den verzögerten Bruch von HPSN in Luft bei Raumtemperatur sowie zwischen 1000 °C und 1300 °C in einem Spannungsbereich von 100 bis 600 N/mm² bestimmt. Zur Komplettierung der Daten zur Materialcharakterisierung und zum Vergleich mit der hier durchgeführten Untersuchungsmethode wurden an einigen Qualitäten die elastischen Konstanten durch dynamische Messungen (Resonanzfrequenz) sowie die kritischen Spannungsintensitätsfaktoren, die Bruchenergie, der Rißempfindlichkeitsparameter n durch Aufnahmen der $v-K_I$ - bzw. $v-R$ -Kurven (Rißwiderstand R) an gekerbten (Chevron-Kerb) Biegeproben bestimmt. Außerdem wurde das Kriechverhalten und die Heißbiegefestigkeit an ungeknoopten Prüfkörpern ermittelt.

Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse (Tabelle 9 und Bild 30) sowie unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus den Vorversuchen (Tabelle 6) können nicht nur Aussagen über das unterschiedliche Materialverhalten unter konstanten Versuchsbedingungen, sondern auch Aussagen zu Faktoren, die das langsame Rißwachstum beeinflussen, und zum Mechanismus des langsamen Rißwachstums gemacht werden. Durch diese Erkenntnisse wird die Möglichkeit einer gezielten HPSN-Herstellung bzw. weiterer Materialentwicklung für Bauteile gegeben, die eine bestimmte Beanspruchung auch im Langzeiteinsatz, bei vorgegebener Ausfallwahrscheinlich-

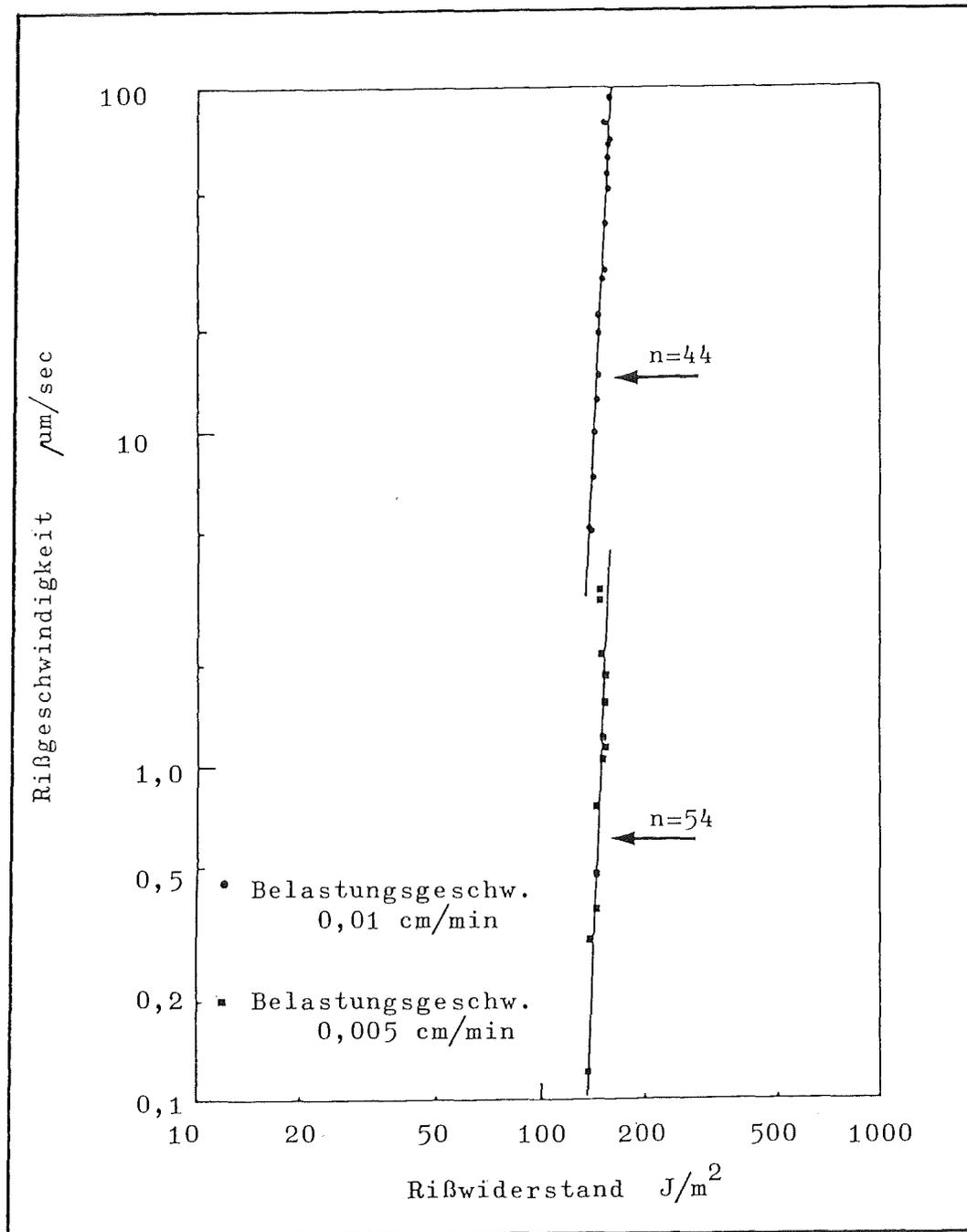


Bild 30: Rißgeschwindigkeitsverlauf als Funktion des Rißwiderstandes aus kontrollierten Bruchversuchen (4-Punkt-Biegung mit Chevron-Kerb) an HPSN-Qualität A

keit, ohne Versagen durch Bruch oder zu starke Deformation zu tragen vermögen. Aus bekannten Rand- bzw. Einsatzbedingungen kann das maximale Beanspruchungsprofil (Temperatur, Spannung) bzw. die zu erwartende Lebensdauer aus berechneten Festigkeits-Wahrscheinlichkeits-Zeitdiagrammen entnommen werden.

Materialeigenschaften bei 25 °C		HPSN-Qualität		
		A	B	E
Elastizitätsmodul E	[GN/m ²]	322,1	316,5	321,8
Schubmodul G	[GN/m ²]	125,0	123,0	121,6
Poisson-Zahl ν	-	0,262	0,286	0,323
spez. Bruchenergie γ_F	[J/m ²]	67-75	69-82	66-68
Rißwiderstand R	[J/m ²]	167,0	165,0	-
K _{IC} -Wert	[MN/m ^{3/2}]	7,7	7,5	7,2
Rißempfindlichkeitsparameter n	-	-	-	-
Prüfgeschwindigkeit 5 µm/min		54,0	156,0	74,0
Prüfgeschwindigkeit 10 µm/min		54,0	-	94,0
Kriechuntersuchungen bei 1250 °C und 80 MN/m ²				
Randfaserdehnung ϵ	[%]	3,06	3,49	0,17
Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$	[h ⁻¹]	4,3 · 10 ⁻⁵	7,5 · 10 ⁻⁵	≈ 1 · 10 ⁻⁶

Tabelle 9a: Materialeigenschaften bei 25 °C und Kriechigenschaften bei 1250 °C

Kriechdaten der Qualität E

T [°C]	σ [MN/m ²]	$\dot{\epsilon}$ [h ⁻¹]	n*	Q [KJ/mol]
1250	80	1 · 10 ⁻⁶		220
1300	80	3,5 · 10 ⁻⁶		
1300	100	4,3 · 10 ⁻⁶		
1300	120	5,0 · 10 ⁻⁶		
1350	80	11,0 · 10 ⁻⁶		

n* = Spannungsexponent

Hochtemperatureigenschaften der Qualität E

T [°C]	E [GN/m ²]	G [GN/m ²]	ν -	σ [MN/m ²]	m -
25	321,8	121,6	0,323	793	16,0
800	311,5	117,8	0,317	756	19,0
900	309,0	117,0	0,316	791	15,0
1000	306,5	116,3	0,315	753	22,2
1100	301,2	114,3	0,315	753	22,2
1200	280,8	105,5	0,327	683	24,8
1300	278,1	104,6	0,324	618	21,0
1400	277,0	104,0	0,326	524	21,5

m = Weibull-Modul

Tabelle 9b1 Kriechdaten und Hochtemperatureigenschaften der HPSN-Qualität E

7.1 Lebensdauer der untersuchten HPSN-Qualitäten

Nachdem Standzeitmessungen an HPSN-Qualitäten der englischen Fa. Lucas-Industries, der deutschen Firmen Degussa (Wolfgang) und Annawerk (Rödental) überraschend temperaturabhängige Reißempfindlichkeitsparameter n ergaben (Bild 31) / 72, 76 / , konnte das für die 5 HPSN-Qualitäten A - E (Bild 32-36) nicht festgestellt werden. In allen Fällen zeigte sich die eigentlich erwartete Temperaturabhängigkeit des Exponenten n . Tabelle 10 zeigt die aus den Bildern 32-36 entnommenen und mit der Regressionsanalyse berechneten Reißempfindlichkeitsparameter n in Abhängigkeit von Temperatur und Qualität. In allen Fällen ist ein Abfall der n -Werte mit der Temperatur festzustellen. Bild 37 verdeutlicht noch einmal den Einfluß der Temperatur auf den Reißempfindlichkeitsparameter. In diesem Bild sind die Ergebnisse der Standzeitversuche mit den Ergebnissen zusammengefaßt, die an den gleichen HPSN-Qualitäten bei Raumtemperatur durch kontrollierte Bruchversuche an gekerbten (Chevron-Kerb) Biegeproben bei Prüfgeschwindigkeiten von 5 und 10 $\mu\text{m}/\text{min}$. erhalten wurden.

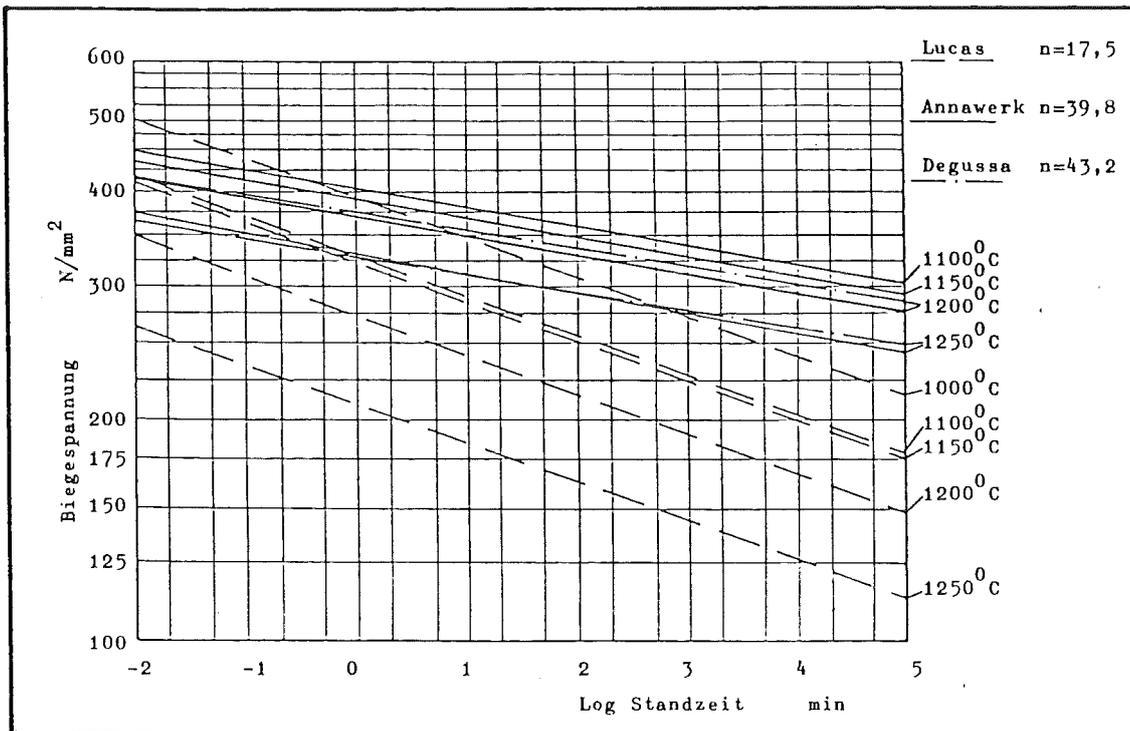


Bild 31: Lebensdauer als Funktion von Temperatur und Spannung von 3 HPSN-Qualitäten

Insbesondere läßt sich dabei feststellen:

- Obwohl Qualität A auch schon bei Raumtemperatur einen deutlich feststellbaren Rißfortschritt (Festigkeitsabfall mit zunehmender Standzeit) zeigt ($n \approx 55$), führt eine Temperatursteigerung nur zu einer geringen Abnahme des n -Wertes (1300 °C: $n = 31,2$).
- Material B zeigt bei Raumtemperatur ein kaum meßbares Rißwachstum ($n > 100$), bei 1100 °C reduziert sich der n -Wert jedoch auf etwa die Hälfte ($n = 58,5$). Eine Temperatursteigerung auf 1150 °C bringt eine weitere leichte Reduktion ($n = 41,2$). Eine weitere Temperaturerhöhung um 100 K führt nochmals zu einem deutlichen Abfall des n -Wertes ($n = 18,1$).
- Material C (mit säuregereinigtem Si_3N_4 -Pulver hergestellt) verhält sich bis 1100 °C hinsichtlich des langsamen Rißwachstums wie bei Raumtemperatur ($n > 100$). Dann setzt jedoch auch hier bei einer um 50 K höheren Temperatur ein Abfall auf $n = 50,6$, und bei einer um 100 K angehobenen Tem-

peratur ein weiterer Abfall auf $n = 27,2$ ein. Bei $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird dann wiederum ein Abfall auf $n = 12,6$ gemessen.

	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	n	Korrelations- koeffizient	Bemerkungen
Qualität A	1300	31,2	0,985	mit Knoop,geglüht
	1200	25,6	0,915	" " "
	1150	45,4	0,923	" " "
	1100	36,0	0,962	" " "
	25	56,0	-	" " "
Qualität B	1300	19,0	0,944	" " "
	1250	18,1	0,985	" " "
	1200	18,5	0,943	" " "
	1150	42,2	0,956	" " "
	1100	58,5	0,916	" " "
Qualität C	1300	12,6	0,956	" " "
	1250	26,0	0,998	" " "
	1200	27,2	0,992	" " "
	1150	50,6	0,960	" " "
	1100	> 100,0	-	" " "
Qualität D	1250	14,6	0,959	" " "
	1250	20,8	0,792	ohne Knoop,geglüht
	1250	14,0	0,810	" " ,ungeglüht
	1200	22,4	0,916	mit Knoop,geglüht
	1150	23,7	0,865	" " "
	1100	26,6	0,941	" " "
	1000	~ 93,0	-	" " "
Qualität E	1250	40,1	0,795	" " "
	1200	42,0	0,829	" " "
	1150	90,8	0,992	" " "
	1100	76,0	0,999	" " "

Tabelle 10: Rißempfindlichkeitsparameter und Korrelationskoeffizient in Abhängigkeit von der Temperatur

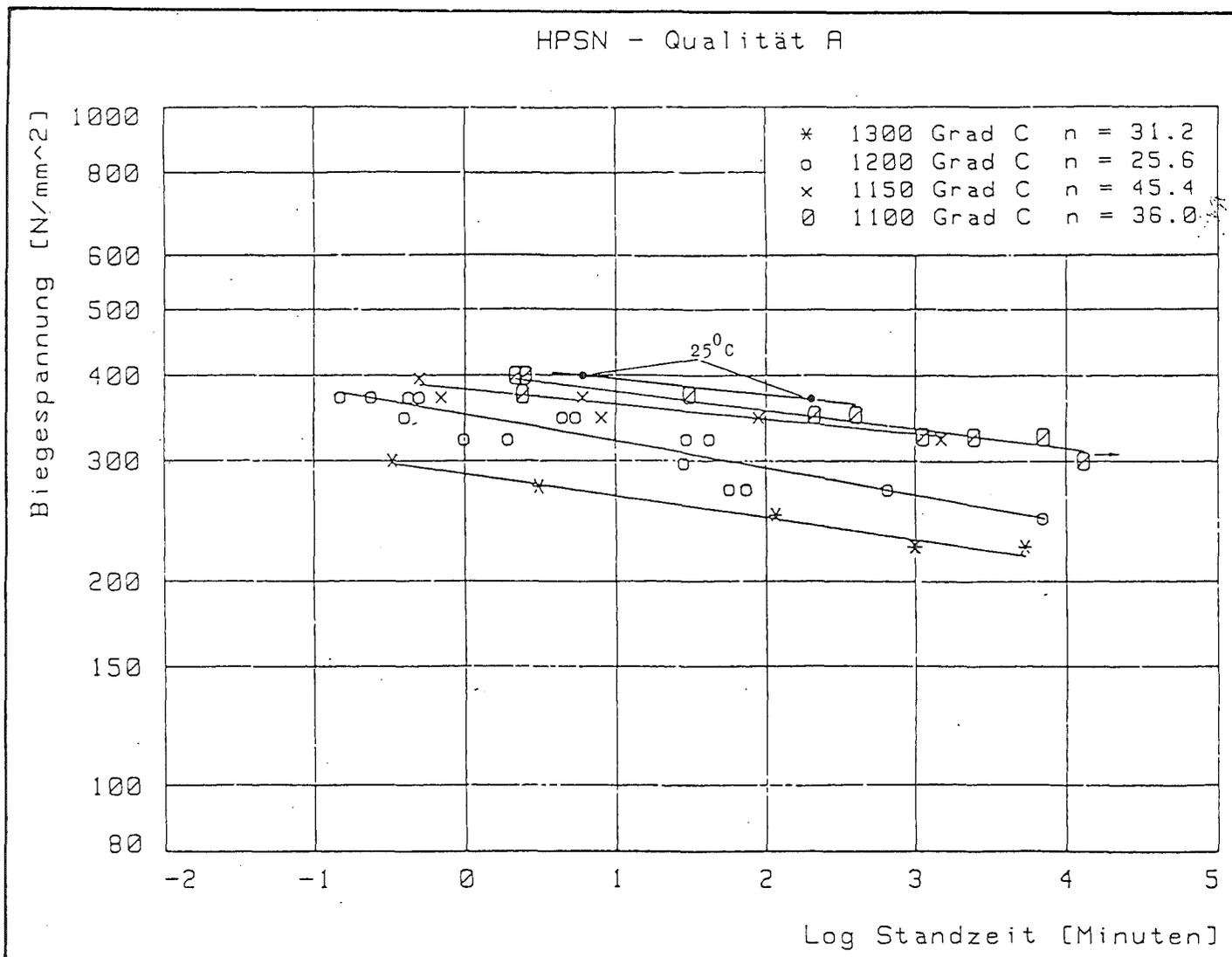


Bild 32: Gemessene Standzeit der HPSN-Qualität A

HPSN - Qualität B

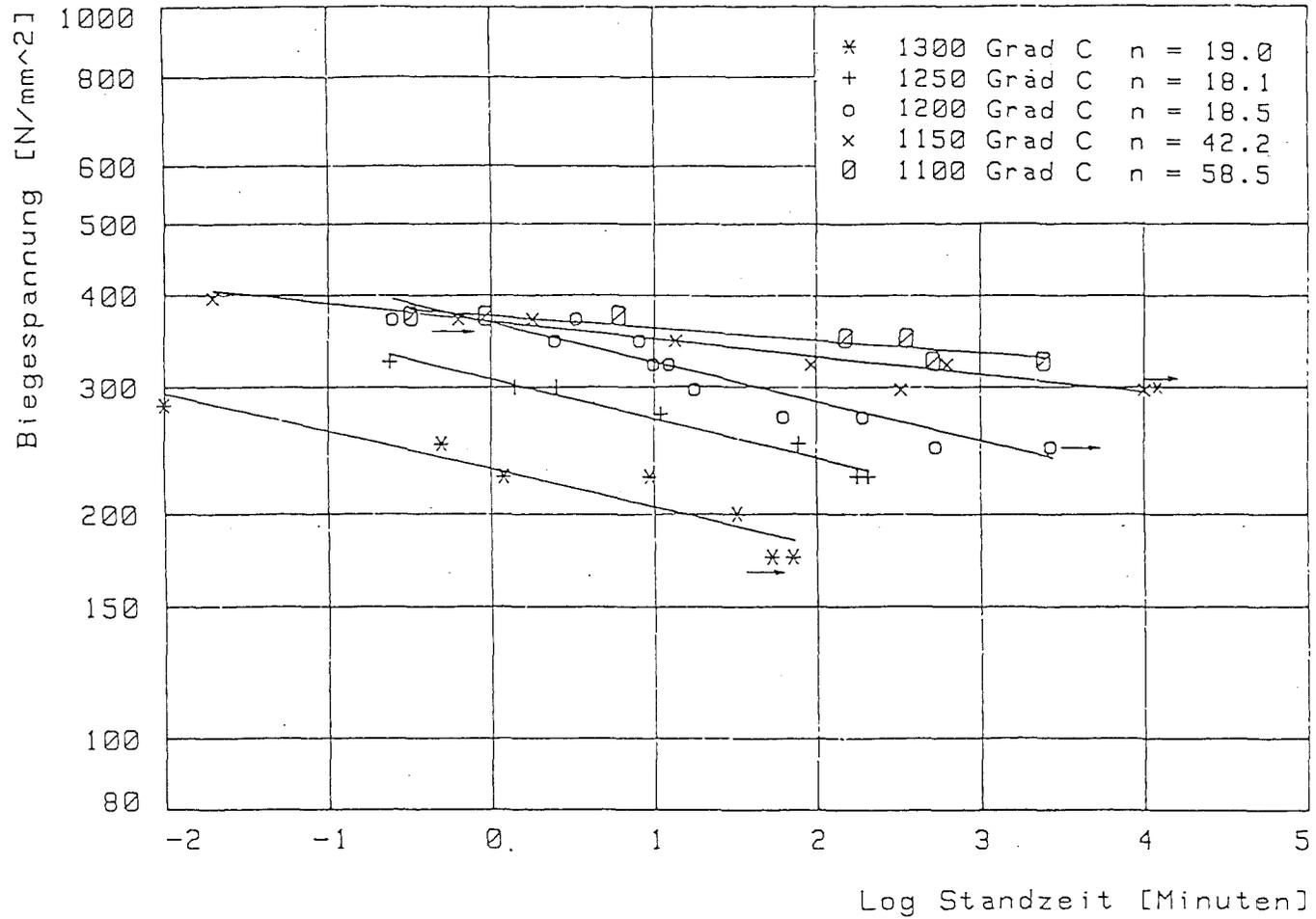


Bild 33: Gemessene Standzeit der HPSN-Qualität B

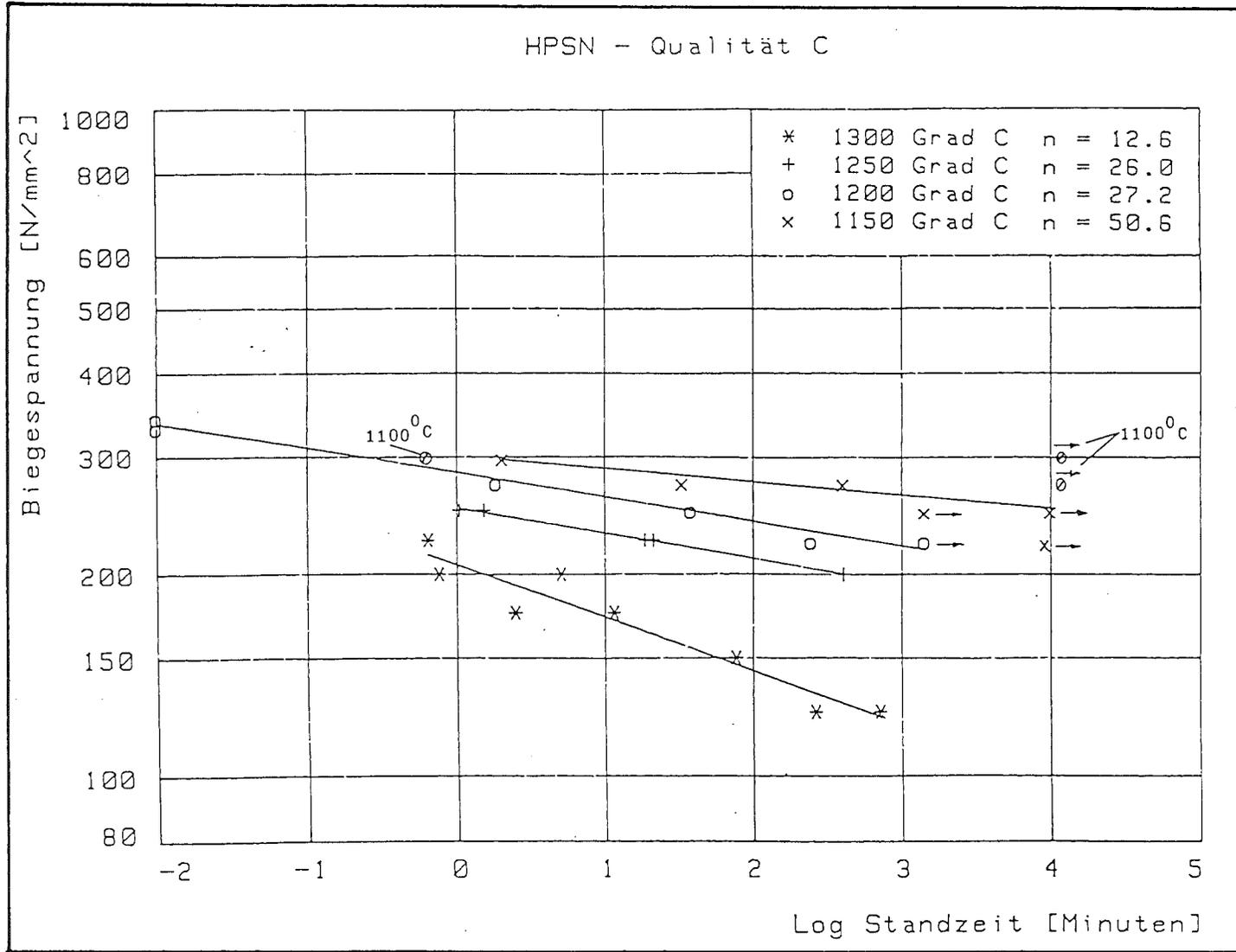


Bild 34: Gemessene Standzeit der HPSN-Qualität C

HPSN - Qualität D

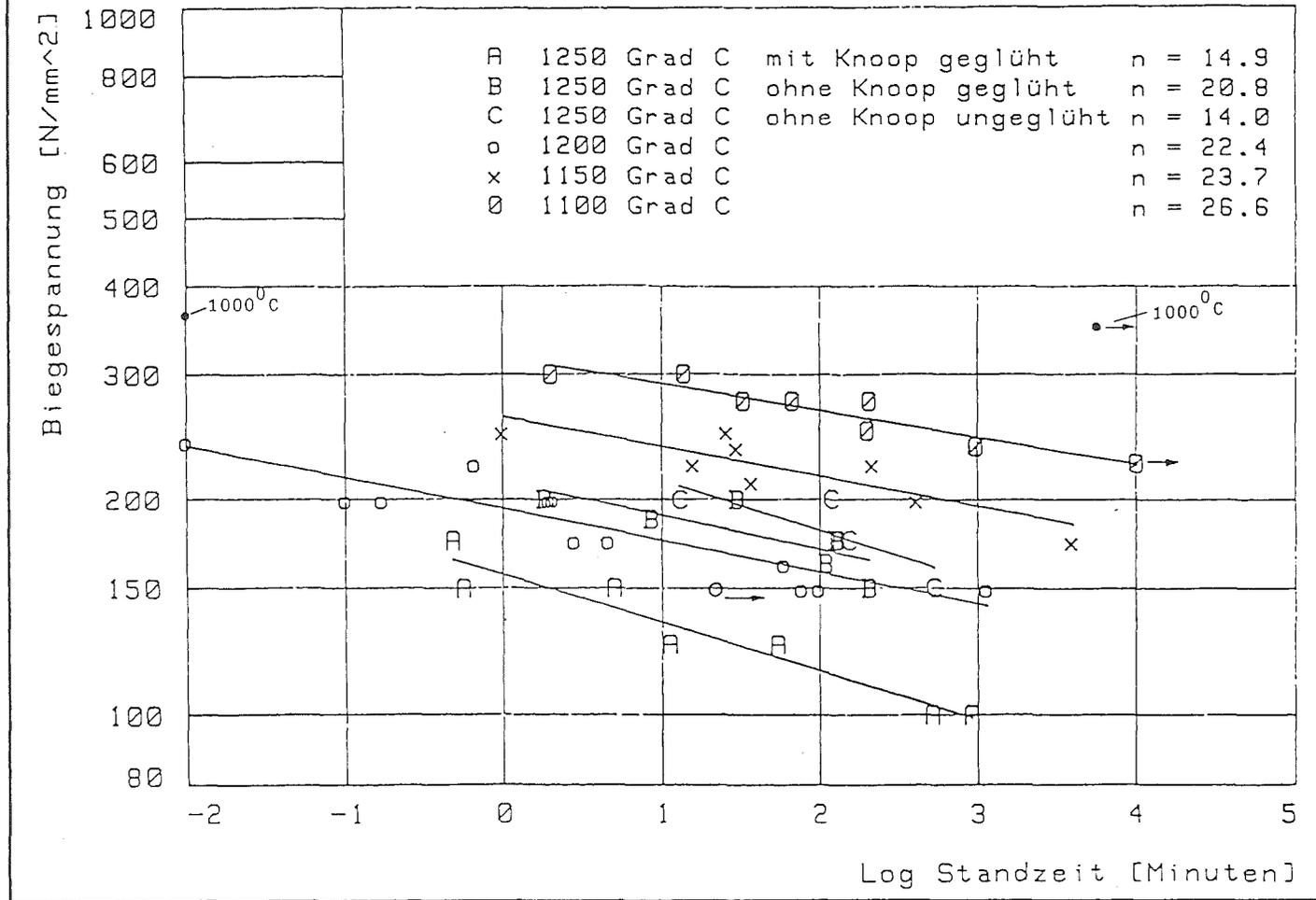


Bild 35: Gemessene Standzeit der HPSN-Qualität D

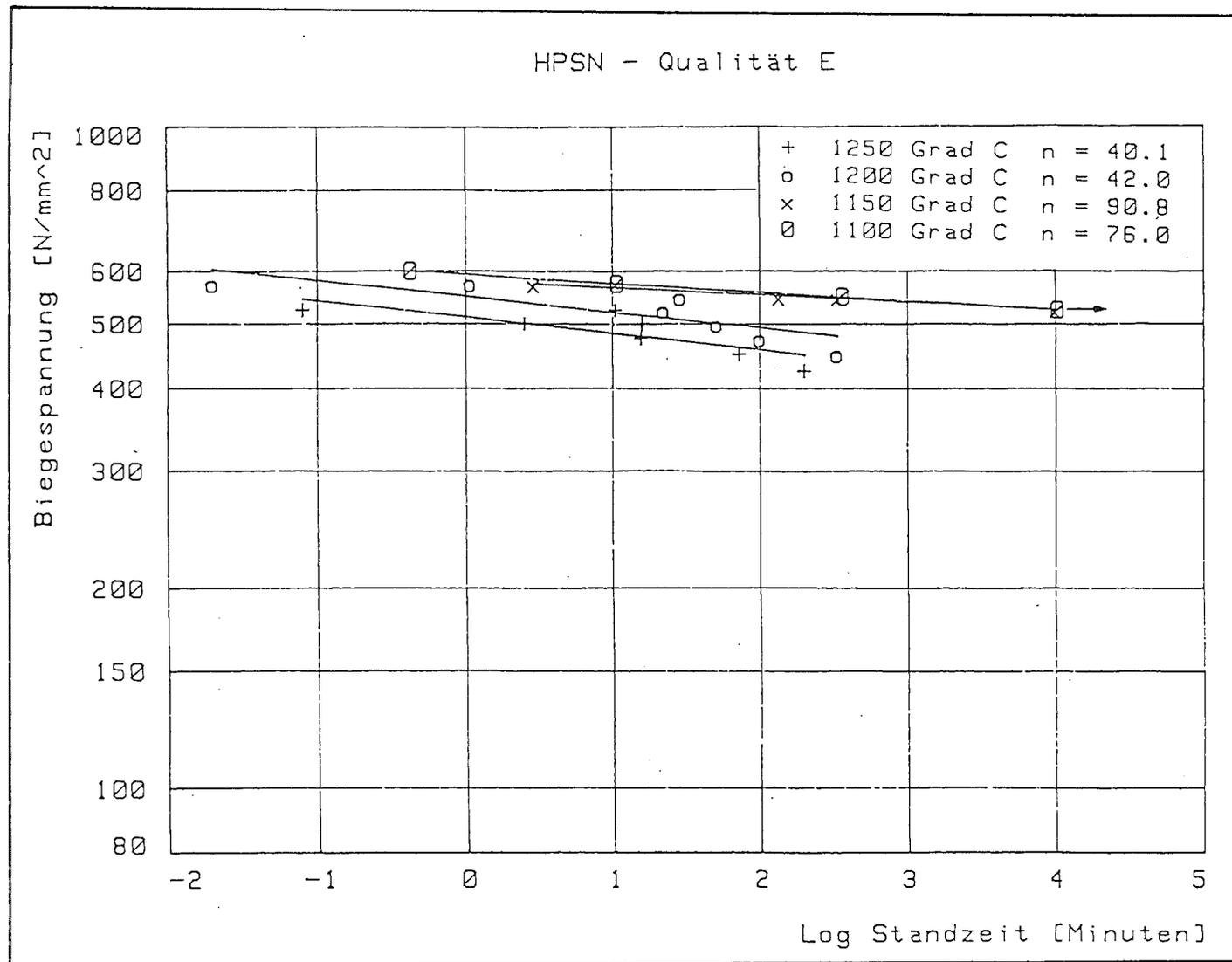


Bild 36: Gemessene Standzeit der HPSN-Qualität E

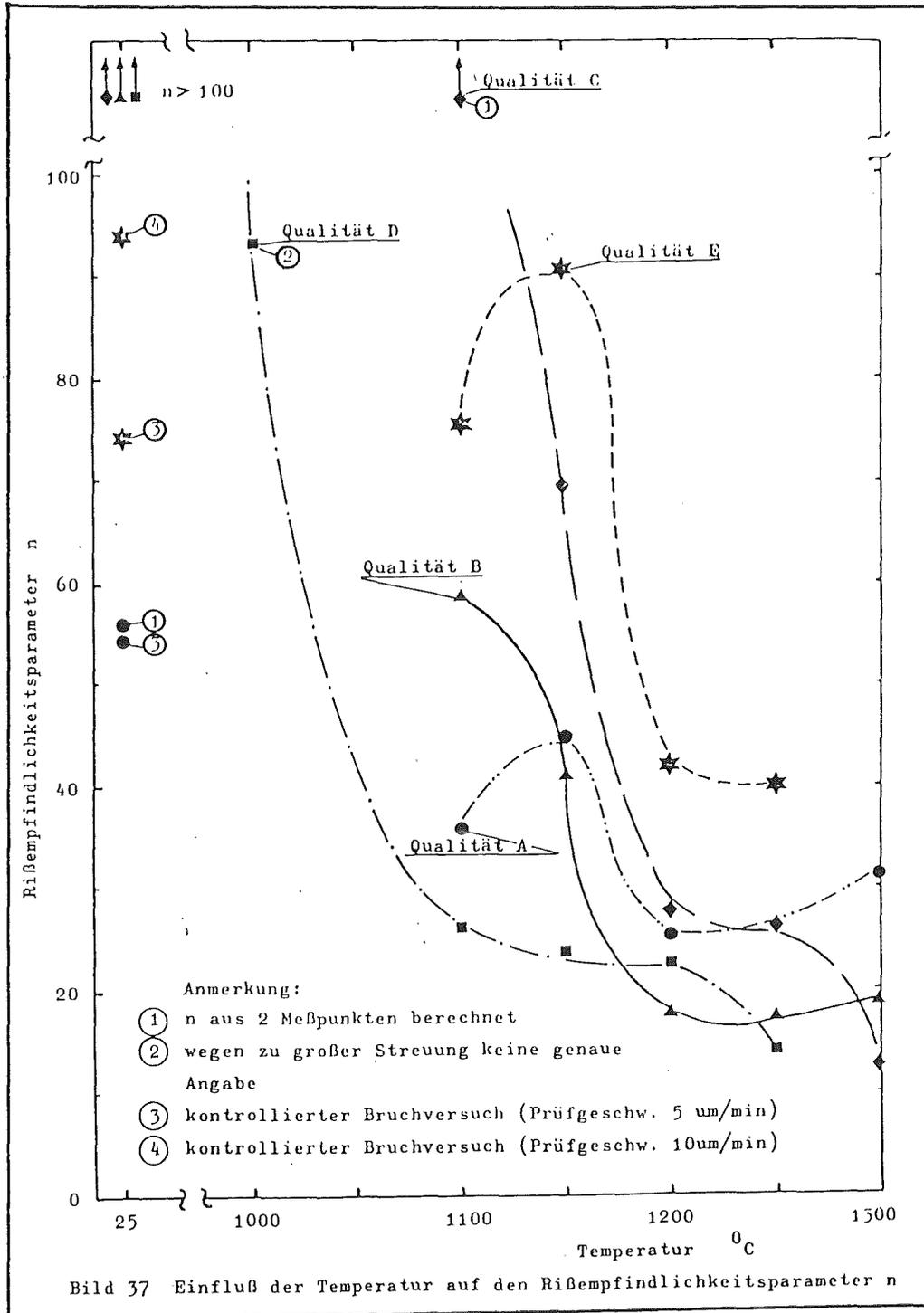
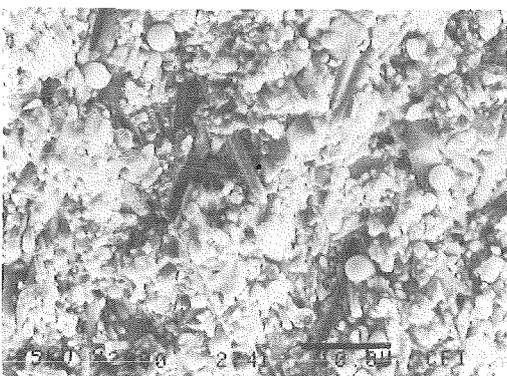


Bild 37 Einfluß der Temperatur auf den Rißempfindlichkeitsparameter n

- Material D, das unreinste HPSN, zeigt bis 1000 °C nahezu konstantes Verhalten unter statischen Bedingungen ($n \approx 93$). Danach setzt jedoch ein rapides Absinken des Reißempfindlichkeitsparameters ein. Bei 1100 °C wird nur noch ein n-Wert von 26,6 und bei 1250 °C ein n-Wert von 14,9 gemessen.
- Material E, das Y_2O_3 dotierte HPSN, zeigt aufgrund der teilkristallinen Korngrenzenphase von Raumtemperatur bis 1150 °C hinsichtlich des unterkritischen Reißausbreitungsverhaltens keine wesentlichen Unterschiede. Bei 1200 °C wird jedoch ein deutlich geringerer n-Wert gemessen ($n = 42,0$). Zwei zusätzliche Versuche mit einer durch eine nachträgliche mehrstündige Temperaturbehandlung unter Stickstoff stärker kristallisierten Korngrenzenphase (wesentlich stärkerer Yttriumsilikatpeak bei der röntgenographischen Analyse) zeigen, daß das Absinken der n-Werte zu hohen Temperaturen hin verschoben werden kann. Gleichzeitig wird jedoch auch das Niveau der angelegten Spannung angehoben. Da lediglich zwei Prüfkörper bei 1250 °C getestet wurden, wurde die Steigung der Geraden nur aus den Spannungen (600 und 575 N/mm²) und den Standzeiten (6 min. und 152 min.) berechnet. Der aus der Steigung ermittelte n-Wert beträgt 75,9. Der Bruch erfolgte bei den kristallisierten Proben nicht mehr am Knoop-Eindruck, sondern aufgrund materialinhärenter Fehler - in beiden Fällen Eisenanreicherungen - ca. 20 µm unter der Oberfläche der Zugseite (Bild 38).



Bruchfläche der getemperten
HPSN-Qualität E

Bild 38: REM-Aufnahme

Um eventuelles unterkritisches Rißwachstum bei einigen Proben, die während des Standzeitversuches nicht gebrochen waren, feststellen zu können, wurden diese und gleichlang geglühte, unbelastete Prüfkörper in einem 4-Punkt-Biegeversuch bei Raumtemperatur bis zum Bruch belastet (Tabelle 11). Ein Vergleich der Bruchspannungen läßt Rückschlüsse zu, ob unterkritisches Rißwachstum stattgefunden hat, oder ob sogar die durch Knoop-Eindrücke erzeugten Risse ausheilen konnten.

HPSN-Qualität	Temp. [°C]	σ_T [N/mm ²]	Haltezeit [min]	σ_{RT} [N/mm ²]	Ausgangsfestigkeit [N/mm ²]
A	1100	300	13020	442	$\sigma_{\min} = 494$
	1100	0	13020	458	
B	1150	300	10140	318	$\sigma_{\min} = 403$
	1150	0	10140	354	
	1200	250	2739	389	$\sigma_{\max} = 455$
	1200	0	2739	471	
C	1100	275	10120	389	$\sigma_{\min} = 364$
	1100	0	10120	477	
	1100	287,5	10060	410	
	1100	0	10060	444	$\sigma_{\max} = 403$
	1150	225	9642	348	
	1150	0	9642	519	
D	1000	350	7314	562	$\sigma_{\min} = 482$
	1000	0	7314	502	
	1100	225	10087	379	
	1100	0	10087	621	$\sigma_{\max} = 580$
	1200	150	20	385	
	1200	0	20	427	
E	1100	525	10186	637	$\sigma_{\min} = 728$
	1100	0	10186	560	

Tabelle 11: Vergleich der Biegefestigkeit bei Raumtemperatur (K=4) von belasteten und unbelasteten Prüfkörpern

Wie aus Tabelle 11 ersichtlich, zeigen die Materialien ein recht unterschiedliches Verhalten.

- Qualität A (Standardmaterial):

Die Raumtemperatur-Biegefestigkeit des belasteten wie unbelasteten Prüfkörpers liegt nach gleicher Glühdauer von ca. 217 Std. bei 1100 °C auf dem gleichen Niveau. Eine unterkritische Rißausbreitung hat trotz der angelegten Spannung von 300 N/mm² nicht stattgefunden. Trotzdem ist durch die lange Glühdauer eine Materialschwächung eingetreten, denn beide Raumtemperaturfestigkeitswerte liegen mit 442 bzw. 458 N/mm² unter der Mindestfestigkeit der geknoopten und 1 Std. bei 1250 °C geglühten Proben ($\sigma_{\min} = 494 \text{ N/mm}^2$).

- Qualität B (feineres Si₃N₄-Pulver, mehr SiO₂):

Wie bei Qualität A wurde auch bei einem ca. 169 Std. geglühten (1100 °C) Prüfkörper eine Materialschwächung gefunden, doch liegt die Raumtemperaturfestigkeit des beim Glühen belasteten Prüfkörpers ($\sigma_{RT} = 318 \text{ N/mm}^2$) deutlich unter der des unbelasteten Prüfkörpers ($\sigma_{RT} = 354 \text{ N/mm}^2$). Das heißt, daß unterkritisches Rißwachstum stattgefunden hat. Die Ausgangsfestigkeit (σ_{\min}) betrug für beide Proben 403 N/mm². Bei einer Glühdauer von ca. 45,7 Std. bei 1200 °C und 250 N/mm² wird mit einer Raumtemperaturbiegefestigkeit von 389 N/mm² eine deutlich geringere Festigkeit als bei einem gleichbehandelten, jedoch unbelasteten Prüfkörper ($\sigma_{RT} = 471 \text{ N/mm}^2$) gemessen. Die durch Knoop-Härteeindrücke erzeugten Risse sind bei der unbelasteten Probe noch weiter ausgeheilt. Dies kann daraus geschlossen werden, daß die Ausgangsfestigkeit ($\sigma_{\max} = 455 \text{ N/mm}^2$) betrug.

- Qualität C (mehr MgO, weniger Eisen wegen der Säurebehandlung):

Nach mehr als 167 Std. Glühzeit bei einer Temperatur von 1100 °C konnte trotz einer Beanspruchung von 275 bzw. 287 N/mm² keine Verschlechterung der Raumtempera-

tur gegenüber der Ausgangsfestigkeit festgestellt werden. Die unbelasteten, jedoch gleichlang getemperten Proben zeigten gegenüber der Ausgangsfestigkeit bei Raumtemperatur eine höhere Festigkeit und damit noch eine weitere Rißausheilung. Durch Anheben der Temperatur auf 1150 °C bei ca. 160 Std. Glühdauer kann die Ausheilung noch weiter vorangetrieben werden. Gleichzeitig nimmt aber - im belasteten Fall - die Schädigung des Materials durch Rißwachstum trotz geringer Spannung gegenüber 1100 °C zu.

- Qualität D (mehr Kalzium und Eisen):

Bei 1000 °C und einer Standzeit von ca. 122 Std. wird im belasteten und unbelasteten Fall kein Festigkeitsverlust bzw. Festigkeitsanstieg festgestellt. Dies ändert sich jedoch rapide bei 1100 °C. Einen deutlichen Festigkeitsanstieg der unbelastet geglühten Probe steht ein deutlicher Festigkeitsabfall der belasteten Probe gegenüber. Bei 1200 °C wird trotz geringer Glühzeit (ca. 20 Min.) sowohl für den unbelasteten Prüfkörper als auch - etwas mehr - für den belasteten Prüfkörper ein Festigkeitsverlust gegenüber der Ausgangsfestigkeit gemessen.

- Qualität E (Y_2O_3 , statt MgO):

Belastet wie unbelastet sinkt die Raumtemperaturfestigkeit der bei 1100 °C geglühten Proben gegenüber dem Ausgangsniveau ab. Wie auch schon bei Qualität D (1000 °C) ist die gemessene Bruchspannung der belasteten Proben bei Raumtemperatur höher als die der unbelasteten. Bei Qualität E wie aber auch für die Qualitäten A-D wird eine stärkere Gewichtszunahme der unter Last getemperten Prüfkörper gegenüber den ohne Last getemperten festgestellt.

7.2 Verformungsverhalten der untersuchten Materialien

Neben der Kriechverformung (Bild 10 zeigt eine typische Kriechkurve) wird die an den Prüfkörpern im statischen Ermüdungstest gemessene Verformung auch durch die Öffnung eines oder mehrerer sich an der Zugseite der Probe befindlichen Risse bestimmt. Deswegen wird in dieser Arbeit unter der sonst für die Kriechdehnung und Kriechgeschwindigkeit gewählten Bezeichnung ξ und $\dot{\xi}$ die gesamte Verformung (Randfaserdehnung) bzw. Verformungsgeschwindigkeit (Dehnungsgeschwindigkeit) verstanden.

Die Bilder 39-40 zeigen einen Computerausdruck für die Qualität B (Preß-Nr.: 348) und die Bilder 41-42 zeigen einige typische ξ - bzw. $\dot{\xi}$ -Verläufe über der Zeit. Durchläufer (in Standzeitversuchen nicht gebrochene Proben), die bei Messung der Raumtemperaturbiegefestigkeit keinen oder fast keinen Festigkeitsabfall gegenüber der Ausgangsfestigkeit aufwiesen, zeigen ein ähnliches Verhalten, wie es auch von reinen Kriechuntersuchungen her bekannt ist (siehe Bild 41 a und b) / 44,171 / .

Wird jedoch die Kriechverformung durch Rißwachstum überlagert, (Durchläufer, die bei Raumtemperaturmessung eine deutlich geringere Festigkeit als die Ausgangsfestigkeit hatten) sehen auch die Verformungskurven bzw. Dehnungsgeschwindigkeitskurven verändert aus. (Bild 42 a und b). Der bekannte stetige Abfall der Kriechgeschwindigkeit mit der Zeit wird bei Rißwachstum durch schwankende, von der Tendenz her gesehen jedoch auch abnehmende Verformungsgeschwindigkeit ersetzt. Dieses Verhalten wurde nicht nur bei den Durchläufern, deren Bruchflächen nach dem Bruch bei Raumtemperatur deutliche Zonen des langsamen Rißwachstums aufwiesen, sondern bei fast allen Prüfkörpern festgestellt, die aufgrund unterkritischer Rißausbreitung gebrochen waren.

Da für den Langzeiteinsatz nicht nur die Lebensdauer, sondern auch die Gesamtverformung ein den Einsatz begrenzender Faktor ist, wurde diese an den 5 HPSN-Qualitäten festgehalten. Dabei wurde die an allen im Standzeitversuch getesteten Prüfkörpern

gemessene Durchbiegung f_m in die Randfaserdehnung \mathcal{E} umgerechnet / 234 / . Die Randfaserdehnung \mathcal{E} setzt sich zusammen aus der Probendehnung, der Probennachgiebigkeit durch Reißöffnung und der Porenbildung. Für die 4-Punkt-Biegeanordnung gemäß Bild 25 ergibt sich die Randfaserdehnung zu

$$\mathcal{E} = \frac{3,6666 \cdot h \cdot f_m}{0,84028 \cdot l^2 + f_m^2} \quad (52)$$

Das zweite Glied im Nenner kann vernachlässigt werden, da f_m^2 stets kleiner als l^2 ist. Mit einer Stützlänge von $l = 40$ mm ergibt sich Gleichung 52 zu

$$\mathcal{E} = 2,727 \cdot 10^{-3} \cdot h \cdot f_m \quad (53)$$

Dieser Zusammenhang zwischen der Prüfkörperhöhe h und der Durchbiegung f_m wurde in dieser Arbeit benutzt. Mit h in [mm] und f_m in [μ m] erhält man \mathcal{E} in [%] .

Die im Diagramm \mathcal{E} über \mathcal{E}_B eingetragenen Randfaserdehnungen beim Probenbruch (Bild 43), d. h. Bruchdehnung, zeigen bei sehr geringer Streuung - trotz großer Materialunterschiede - eine Abhängigkeit von der Spannung, die für alle gemessenen Temperaturen sowie Standzeiten durch die Gleichung

$$\mathcal{E}_B = C \cdot \mathcal{E}^{-b} \quad (54)$$

mit C und b als Konstanten ausgedrückt werden kann. Durch doppellogarithmische Auftragung der Werte ergibt sich Bild 44.

Für $C = 137.871$ und $b = 1,82$ wird der Kurvenverlauf in Bild 44 bestens beschrieben. Für alle getesteten 5 HPSN-Qualitäten läßt sich somit die Randfaserdehnung beim Bruch bei vorgegebener Spannung berechnen.

Auftrags - Nummer : 1721

20.03.1981

Statische Dauerfestigkeitsprüfung in Abhängigkeit von der Temperatur

an Si3N4-HS-Proben der Press-Nr 348

Proben - Nummer : 39

Probenabmessungen :

Länge	=	4.460E+01	MM
Breite	=	3.490E+00	MM
Höhe	=	4.490E+00	MM
Masse	=	2.243E+00	GRAMM
Raumgewicht	=	3.209E+00	g/cm ³

Versuchsbedingungen :

Belastungsart	=	Vierpunkt
K - Zahl	=	4
Stützlänge	=	40 mm
Belastung	=	3.250E+02 N/mm ²
Bel. Geschw.	=	2.344E+00 N/sec
Prüftemp.	=	1.100E+03 Grad C
Aufheizgeschw.	=	5.000E+00 Grd C/min

Messwerte :

1. Lastaufbringung :

Zeit	=	5.280E+00	Min
Durchbiegung	=	1.236E-01	mm
Randf. Dehn.	=	1.513E+00	Prom
Dehn. Geschw.	=	1.613E-02	1/Std

2. Stat. Belastung :

Zeit	=	2.457E+03	Min
Durchbiegung	=	3.202E-01	mm
Randf. Dehn.	=	3.921E+00	Prom
Dehn. Geschw.	=	1.286E-04	1/Std

3. Bel.Beginn bis Bruch :

Zeit	=	2.462E+03	Min
Durchbiegung	=	4.438E-01	mm
Randf. Dehn.	=	5.434E+00	Prom

Bild 39a: Computer-Ausdruck: Auswertung eines Prüfkörpers der HPSN-Qualität B

Lastaufbringung

Zeit [Min]	Durchbiegung [mm]	Randf. Dehnung [Promille]	Dehnungsgeschw [1/Std]
0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
1.250E-01	3.598E-03	4.405E-02	2.119E-02
2.500E-01	7.196E-03	8.811E-02	2.108E-02
3.750E-01	1.079E-02	1.322E-01	2.096E-02
5.000E-01	1.439E-02	1.762E-01	2.084E-02
6.250E-01	1.786E-02	2.187E-01	2.055E-02
7.500E-01	2.129E-02	2.607E-01	2.020E-02
8.750E-01	2.472E-02	3.027E-01	1.985E-02
1.000E+00	2.815E-02	3.447E-01	1.950E-02
1.125E+00	3.140E-02	3.845E-01	1.903E-02
1.250E+00	3.450E-02	4.224E-01	1.845E-02
1.375E+00	3.759E-02	4.603E-01	1.787E-02
1.500E+00	4.069E-02	4.982E-01	1.728E-02
1.625E+00	4.364E-02	5.343E-01	1.671E-02
1.750E+00	4.628E-02	5.667E-01	1.615E-02
1.875E+00	4.893E-02	5.991E-01	1.558E-02
2.000E+00	5.158E-02	6.315E-01	1.502E-02
2.125E+00	5.420E-02	6.636E-01	1.451E-02
2.250E+00	5.661E-02	6.932E-01	1.444E-02
2.375E+00	5.903E-02	7.228E-01	1.438E-02
2.500E+00	6.144E-02	7.523E-01	1.432E-02
2.625E+00	6.386E-02	7.819E-01	1.425E-02
2.750E+00	6.640E-02	8.130E-01	1.463E-02
2.875E+00	6.895E-02	8.442E-01	1.506E-02
3.000E+00	7.150E-02	8.755E-01	1.550E-02
3.125E+00	7.406E-02	9.068E-01	1.594E-02
3.250E+00	7.683E-02	9.407E-01	1.632E-02
3.375E+00	7.972E-02	9.761E-01	1.667E-02
3.500E+00	8.261E-02	1.011E+00	1.703E-02
3.625E+00	8.549E-02	1.047E+00	1.738E-02
3.750E+00	8.843E-02	1.083E+00	1.756E-02
3.875E+00	9.143E-02	1.119E+00	1.752E-02
4.000E+00	9.443E-02	1.156E+00	1.747E-02
4.125E+00	9.743E-02	1.193E+00	1.743E-02
4.250E+00	1.004E-01	1.229E+00	1.734E-02
4.375E+00	1.033E-01	1.264E+00	1.712E-02
4.500E+00	1.061E-01	1.300E+00	1.690E-02
4.625E+00	1.090E-01	1.335E+00	1.667E-02
4.750E+00	1.119E-01	1.370E+00	1.645E-02
4.875E+00	1.146E-01	1.404E+00	1.637E-02
5.000E+00	1.174E-01	1.438E+00	1.630E-02
5.125E+00	1.202E-01	1.471E+00	1.622E-02
5.250E+00	1.229E-01	1.505E+00	1.615E-02

Bild 39b: Computer-Ausdruck: Verformungsverhalten während der Lastaufbringung

Proben - Nummer : 39

20.03.1981

Statische Belastung

Gesamtzeit [Min]	Zeit [Min]	Durchb. [mm]	Randf. Dehn. [Promille]	Dehn. Geschw [1/Std]
5.280E+00	0.000E+00	1.236E-01	1.513E+00	6.780E-04
6.528E+01	6.000E+01	1.677E-01	2.053E+00	4.606E-04
1.253E+02	1.200E+02	1.959E-01	2.399E+00	2.714E-04
1.853E+02	1.800E+02	2.173E-01	2.660E+00	2.589E-04
2.453E+02	2.400E+02	2.379E-01	2.913E+00	2.428E-04
3.053E+02	3.000E+02	2.568E-01	3.144E+00	2.175E-04
3.653E+02	3.600E+02	2.733E-01	3.347E+00	1.876E-04
4.253E+02	4.200E+02	2.874E-01	3.519E+00	1.573E-04
4.853E+02	4.800E+02	2.988E-01	3.659E+00	1.239E-04
5.453E+02	5.400E+02	3.088E-01	3.771E+00	1.030E-04
6.053E+02	6.000E+02	3.159E-01	3.868E+00	9.112E-05
6.653E+02	6.600E+02	3.231E-01	3.957E+00	8.810E-05
7.253E+02	7.200E+02	3.305E-01	4.047E+00	9.306E-05
7.853E+02	7.800E+02	3.382E-01	4.141E+00	9.406E-05
8.453E+02	8.400E+02	3.458E-01	4.234E+00	9.169E-05
9.053E+02	9.000E+02	3.531E-01	4.323E+00	8.597E-05
9.653E+02	9.600E+02	3.598E-01	4.405E+00	7.656E-05
1.025E+03	1.020E+03	3.656E-01	4.477E+00	6.681E-05
1.085E+03	1.080E+03	3.707E-01	4.539E+00	5.901E-05
1.145E+03	1.140E+03	3.753E-01	4.595E+00	5.306E-05
1.205E+03	1.200E+03	3.795E-01	4.646E+00	4.896E-05
1.265E+03	1.260E+03	3.834E-01	4.694E+00	4.781E-05
1.325E+03	1.320E+03	3.872E-01	4.741E+00	4.539E-05
1.385E+03	1.380E+03	3.908E-01	4.785E+00	4.241E-05
1.445E+03	1.440E+03	3.941E-01	4.825E+00	3.890E-05
1.505E+03	1.500E+03	3.971E-01	4.862E+00	3.483E-05
1.565E+03	1.560E+03	3.997E-01	4.894E+00	2.753E-05
1.625E+03	1.620E+03	4.018E-01	4.920E+00	2.495E-05
1.685E+03	1.680E+03	4.038E-01	4.945E+00	2.483E-05
1.745E+03	1.740E+03	4.059E-01	4.970E+00	2.718E-05
1.805E+03	1.800E+03	4.083E-01	5.000E+00	3.200E-05
1.865E+03	1.860E+03	4.115E-01	5.039E+00	4.787E-05
1.925E+03	1.920E+03	4.156E-01	5.088E+00	5.106E-05
1.985E+03	1.980E+03	4.197E-01	5.139E+00	4.914E-05
2.045E+03	2.040E+03	4.235E-01	5.185E+00	4.210E-05
2.105E+03	2.100E+03	4.264E-01	5.221E+00	2.995E-05
2.165E+03	2.160E+03	4.270E-01	5.229E+00	5.330E-07
2.225E+03	2.220E+03	4.269E-01	5.227E+00	6.998E-07
2.285E+03	2.280E+03	4.274E-01	5.234E+00	1.561E-05
2.345E+03	2.340E+03	4.298E-01	5.263E+00	4.516E-05
2.405E+03	2.400E+03	4.352E-01	5.328E+00	8.855E-05

Bild 39c: Computer-Ausdruck: Verformungsverhalten nach der Lastaufbringung

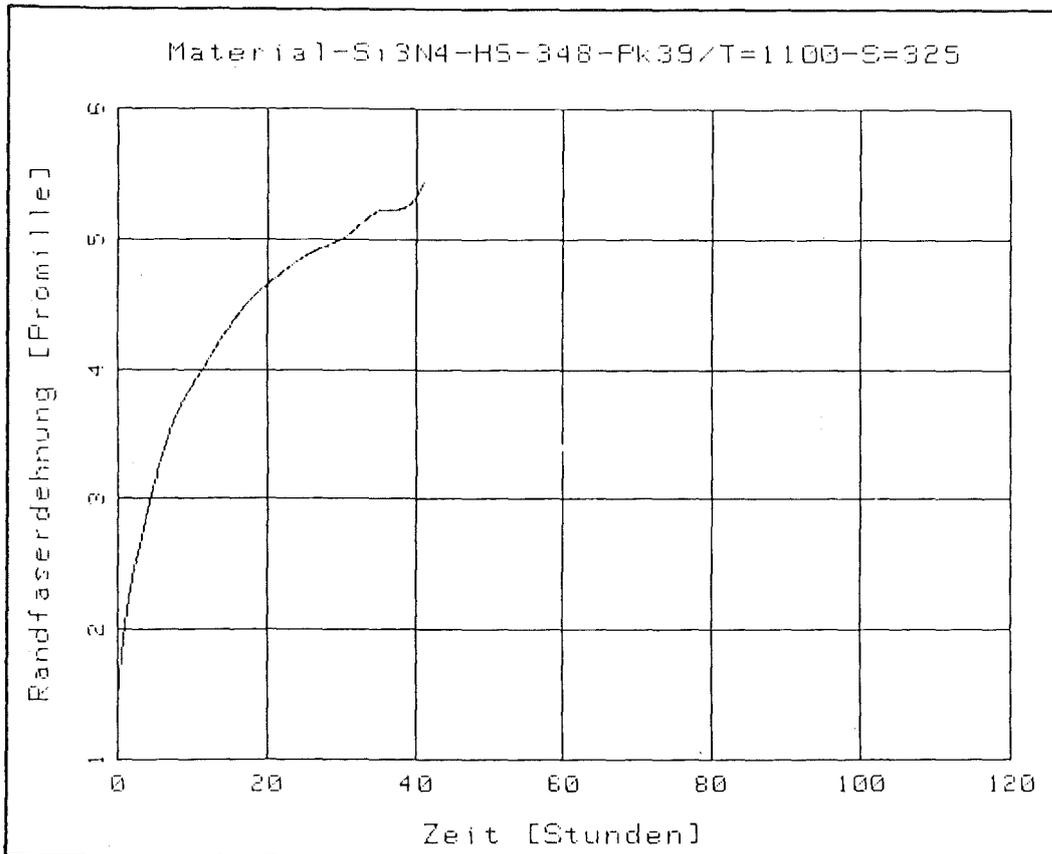


Bild 40a: ϵ -Verlauf über der Standzeit (zu Bild 39c)

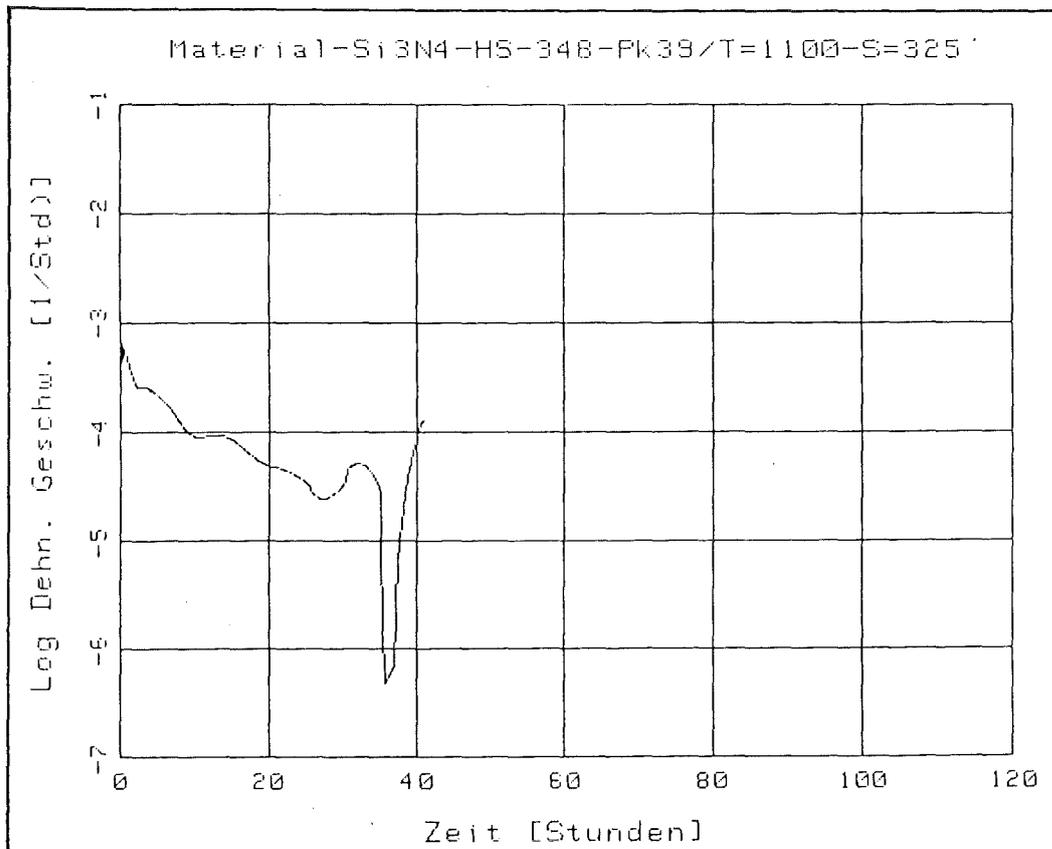


Bild 40b: $\dot{\epsilon}$ -Verlauf über der Standzeit (zu Bild 39c)

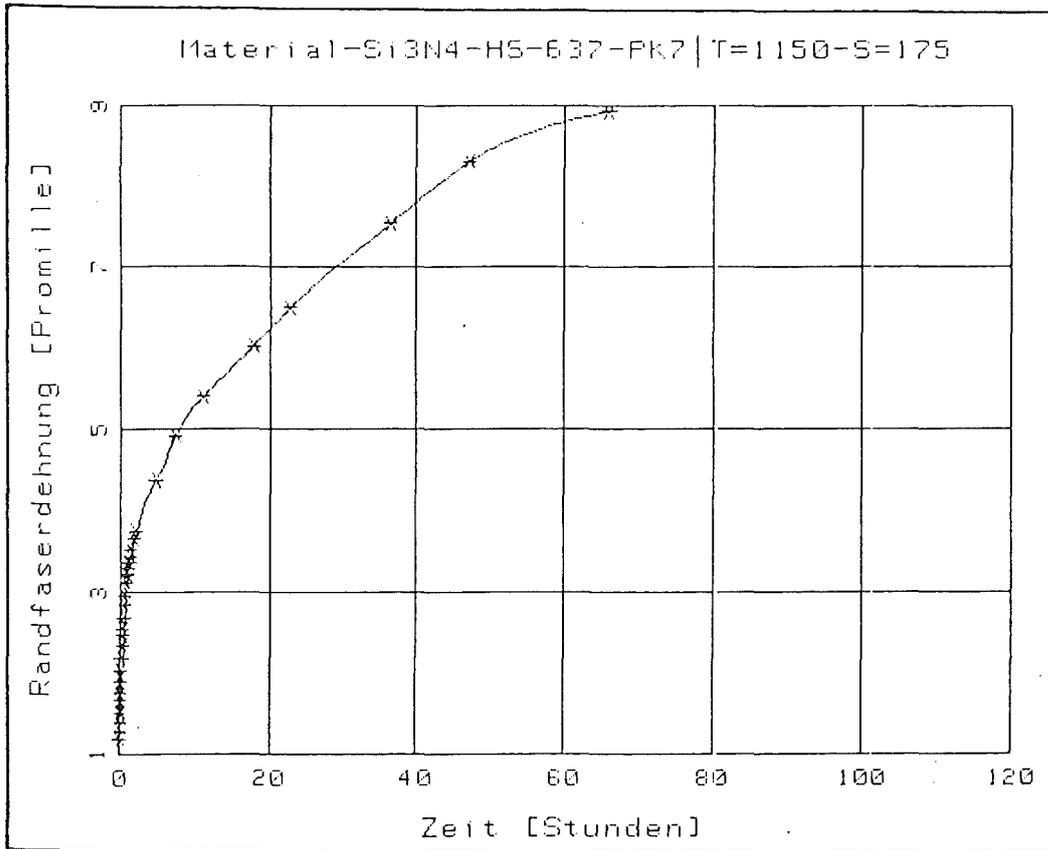


Bild 41 a: ϵ -Verlauf über der Standzeit

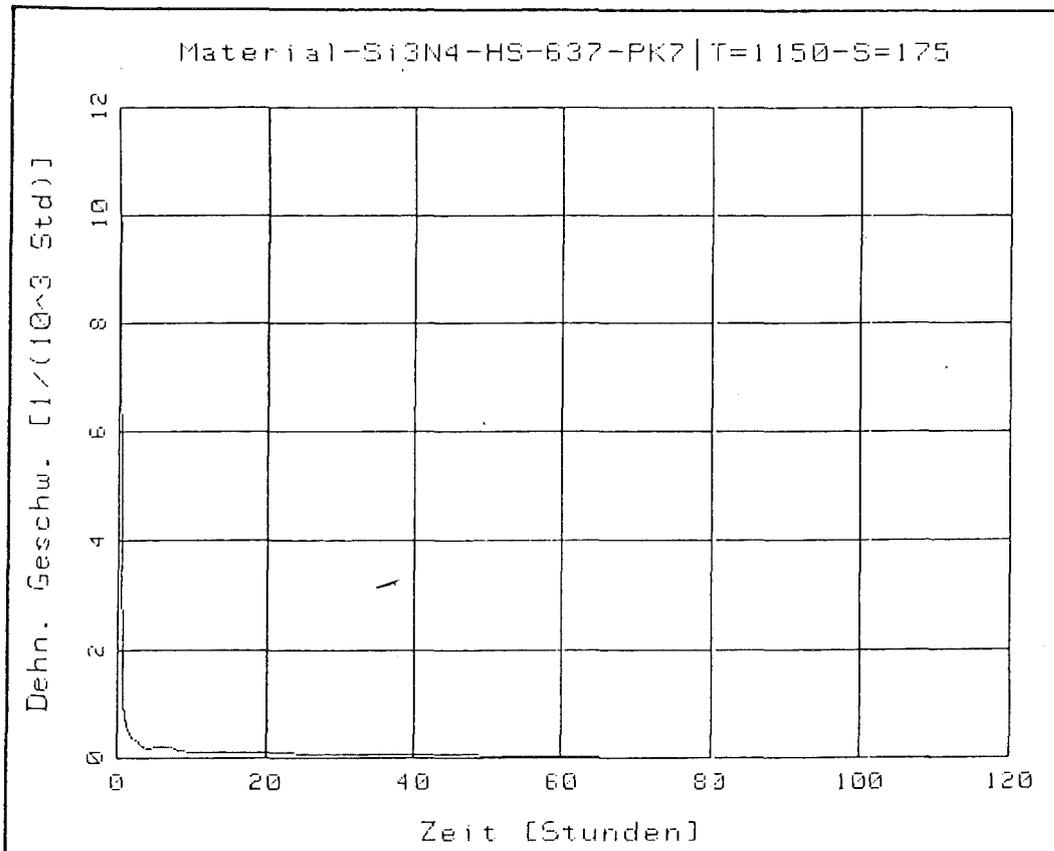


Bild 41 b: $\dot{\epsilon}$ -Verlauf über der Standzeit

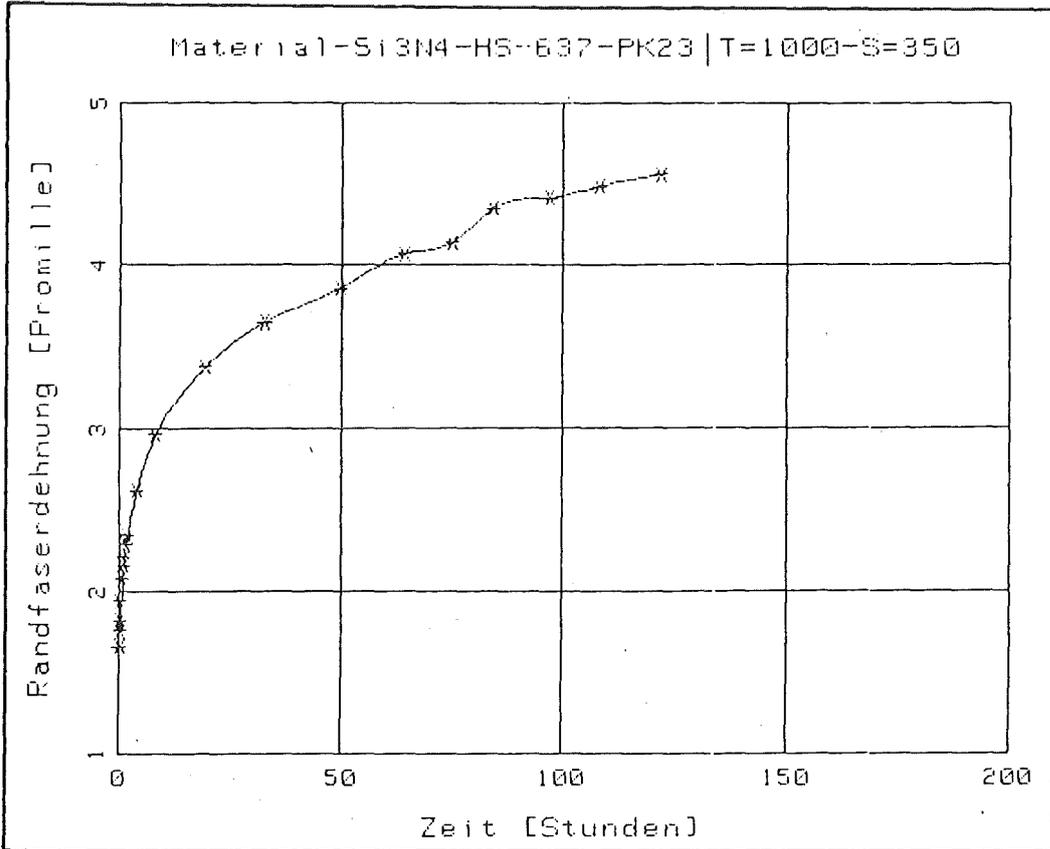


Bild 42 a: ϵ -Verlauf über der Standzeit

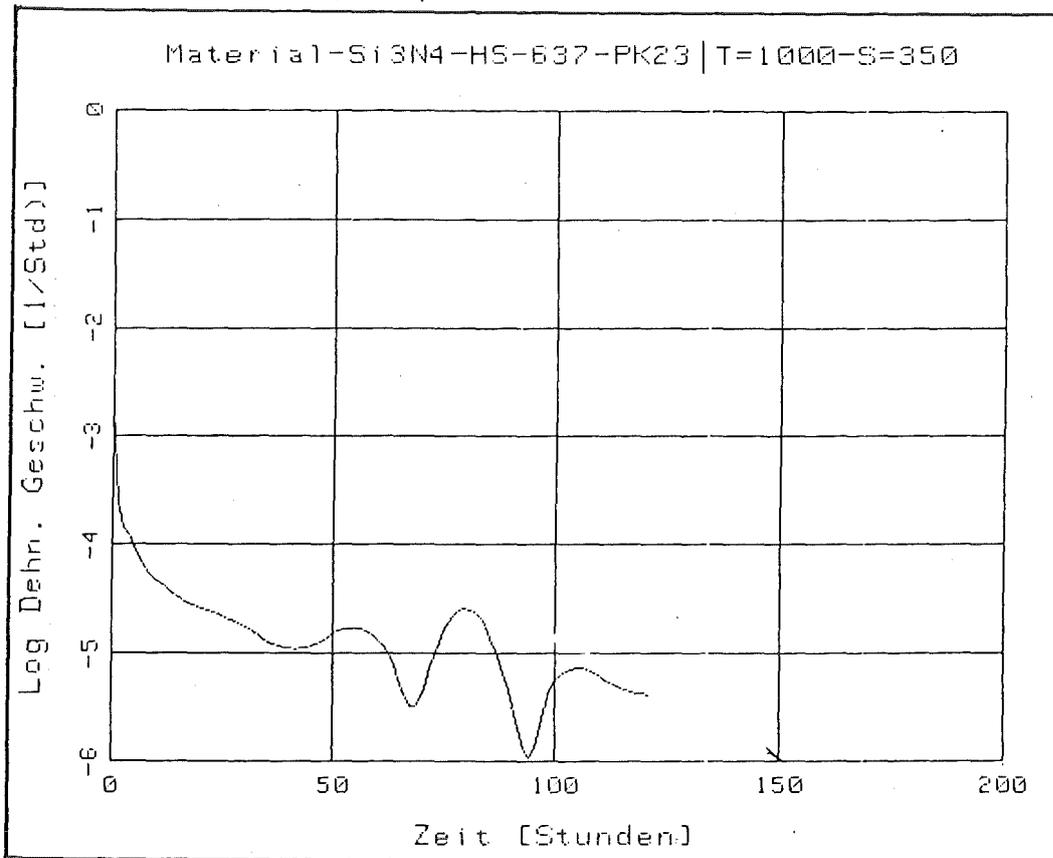


Bild 42 b: $\dot{\epsilon}$ -Verlauf über der Standzeit

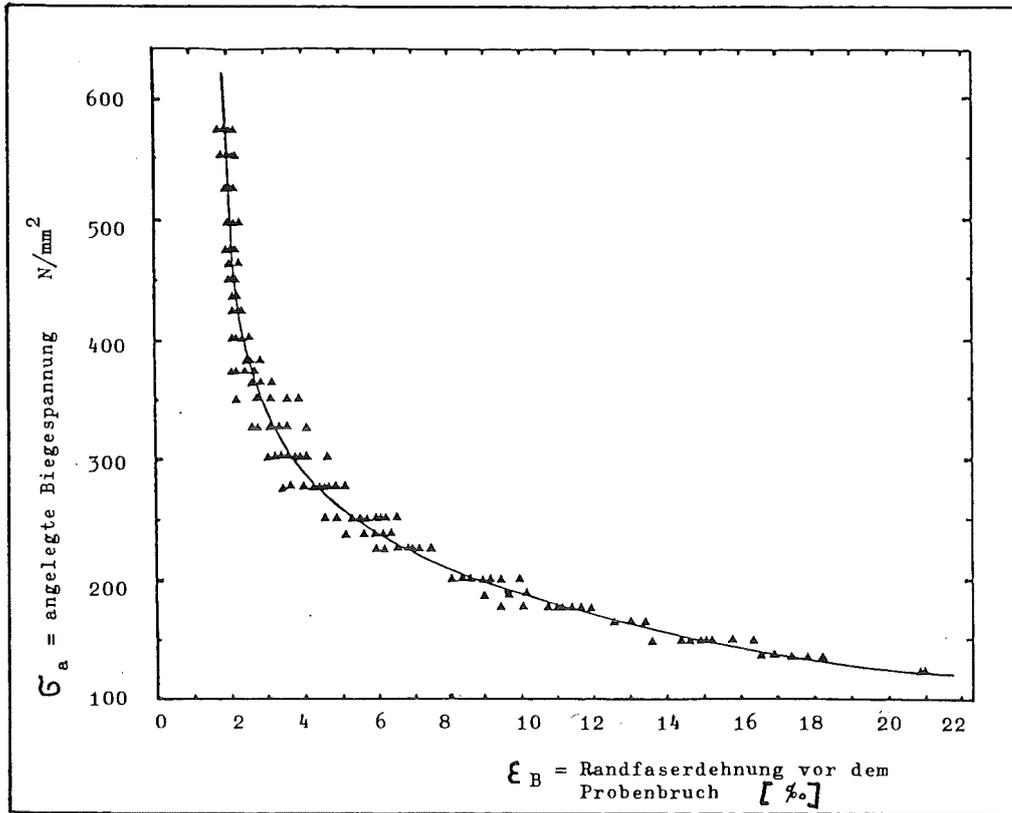


Bild 43: Zusammenhang zwischen Biegefestigkeit und Randfaserdehnung vor dem Probenbruch aller 5 HPSN-Qualitäten

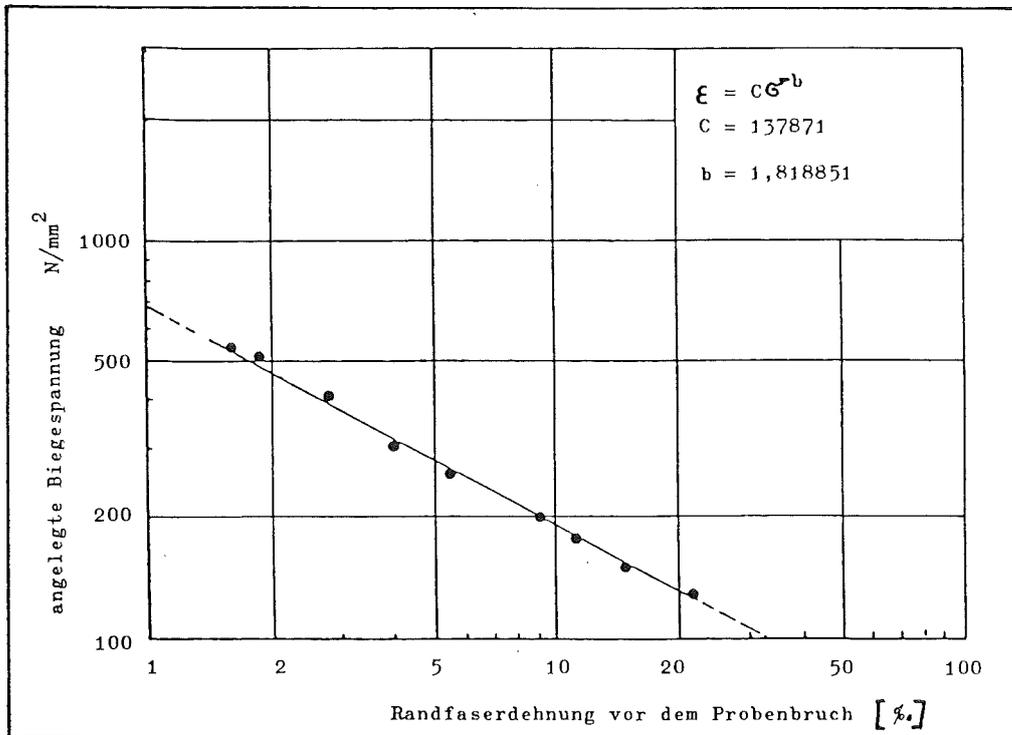


Bild 44: Zusammenhang zwischen ϵ_B und σ_B der 5 HPSN-Qualitäten in doppellogarithmischer Darstellung

Während im Diagramm 6 über ϵ_B der Einfluß von Temperatur und Standzeit auf ϵ_B nicht direkt sichtbar ist, verdeutlicht sich der Temperatureinfluß und der Standzeiteinfluß, wenn man den Logarithmus der Randfaserdehnung über dem Logarithmus der Zeit bis zum Bruch aufträgt (Bild 45-49). Dabei sollten sich für kriechbeständigere Werkstoffe die Meßpunkte durch eine Ausgleichsgerade mit sehr geringer Steigung bei niedrigen Gesamtverformungen beschreiben lassen. Material E erfüllt diese Forderungen sehr gut. Ein Temperatureinfluß auf ϵ_B ist nicht feststellbar, da alle Meßpunkte, die bei 1100 - 1250 °C erhalten wurden, durch dieselbe Ausgleichsgerade beschrieben werden können. Die MgO-dotierten Materialien dahingegen zeigen einen ausgeprägten Temperatureinfluß, der sich einmal in den Abständen von den Kurven (Linien gleicher Temperatur) zueinander und durch ihre Steigung ausdrückt.

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Verformung wurden die berechneten Kriechgeschwindigkeiten in ein Arrhenius-Diagramm eingetragen (Bild 50-53) und aus den Linien gleicher Spannung die Aktivierungsenergien bestimmt. Neben dem Einfluß der Temperatur ist vor allem der Einfluß der Biegespannung auffällig. Mit zunehmender Spannung nimmt die Aktivierungsenergie ab. Die berechneten Aktivierungsenergien liegen zwischen 140 und 1100 KJ/mol und somit fast ausschließlich im üblichen Bereich der bisher an Si_3N_4 in Kriech-, aber auch in langsamen Reißausbreitungsexperimenten, insbesondere an HPSN, ermittelt wurden / 70, 73, 77, 79, 85, 93-95, 102, 104, 106, 108, 120 /.

Berücksichtigt man die großen Spannungsunterschiede (100-600 N/mm²), mit denen die 5 HPSN-Qualitäten getestet wurden, so ist kein signifikanter Unterschied zwischen den verschiedenen HPSN-Qualitäten feststellbar.

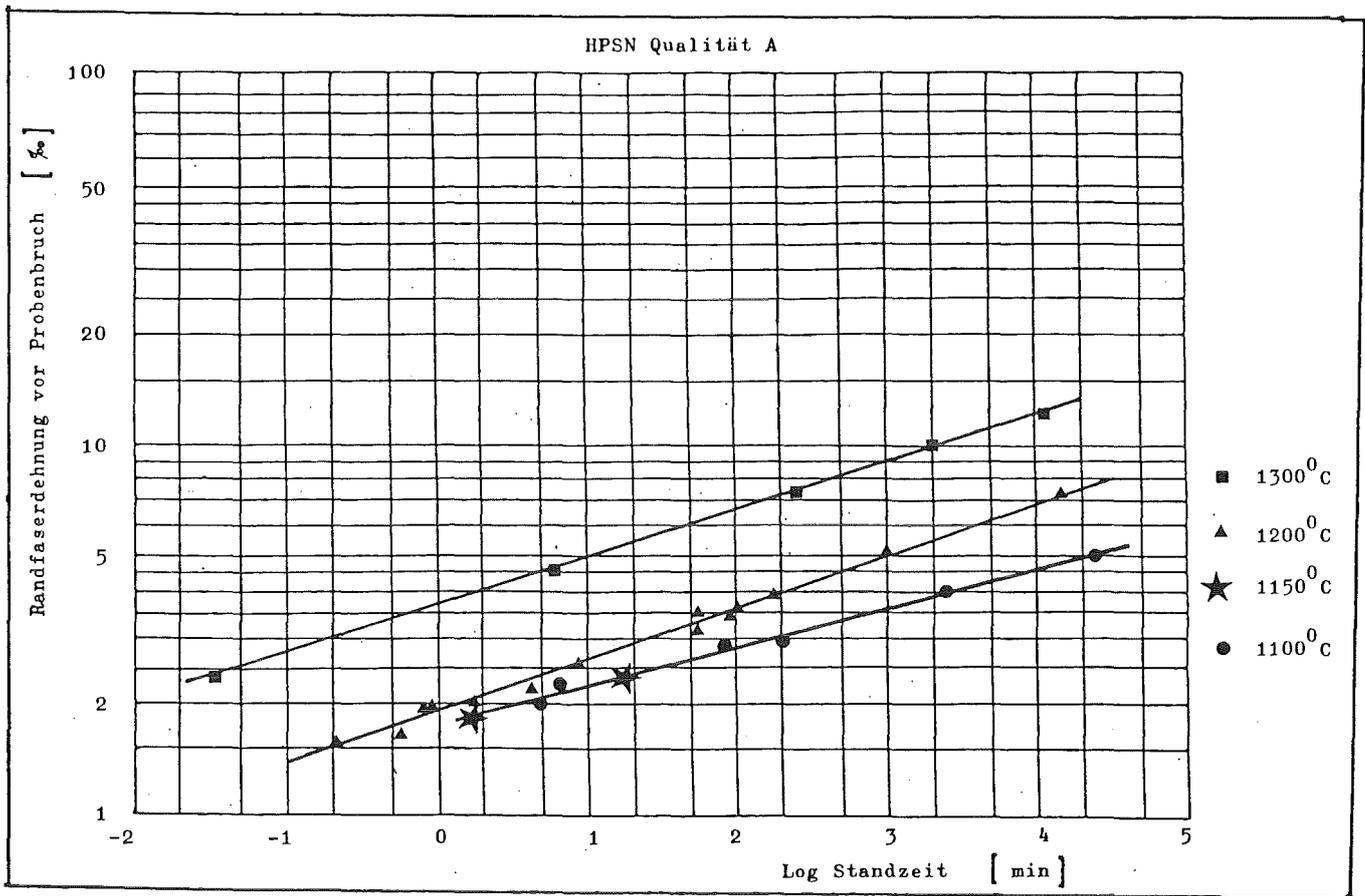


Bild 45: Zusammenhang zwischen Randfaserdehnung beim Probenbruch und Standzeit in doppellogarithmischer Darstellung

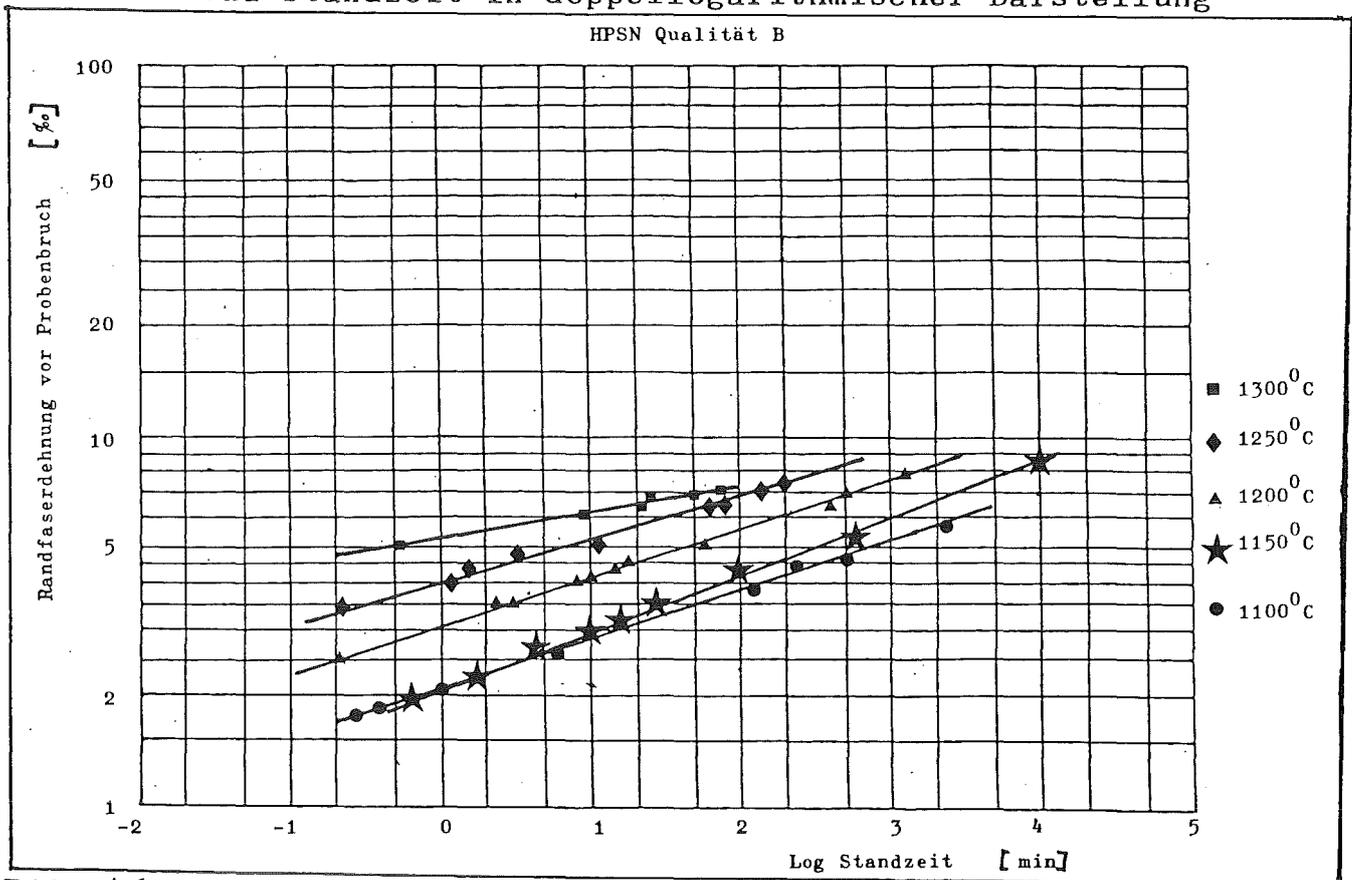


Bild 46: Zusammenhang zwischen Randfaserdehnung beim Probenbruch und Standzeit in doppellogarithmischer Darstellung

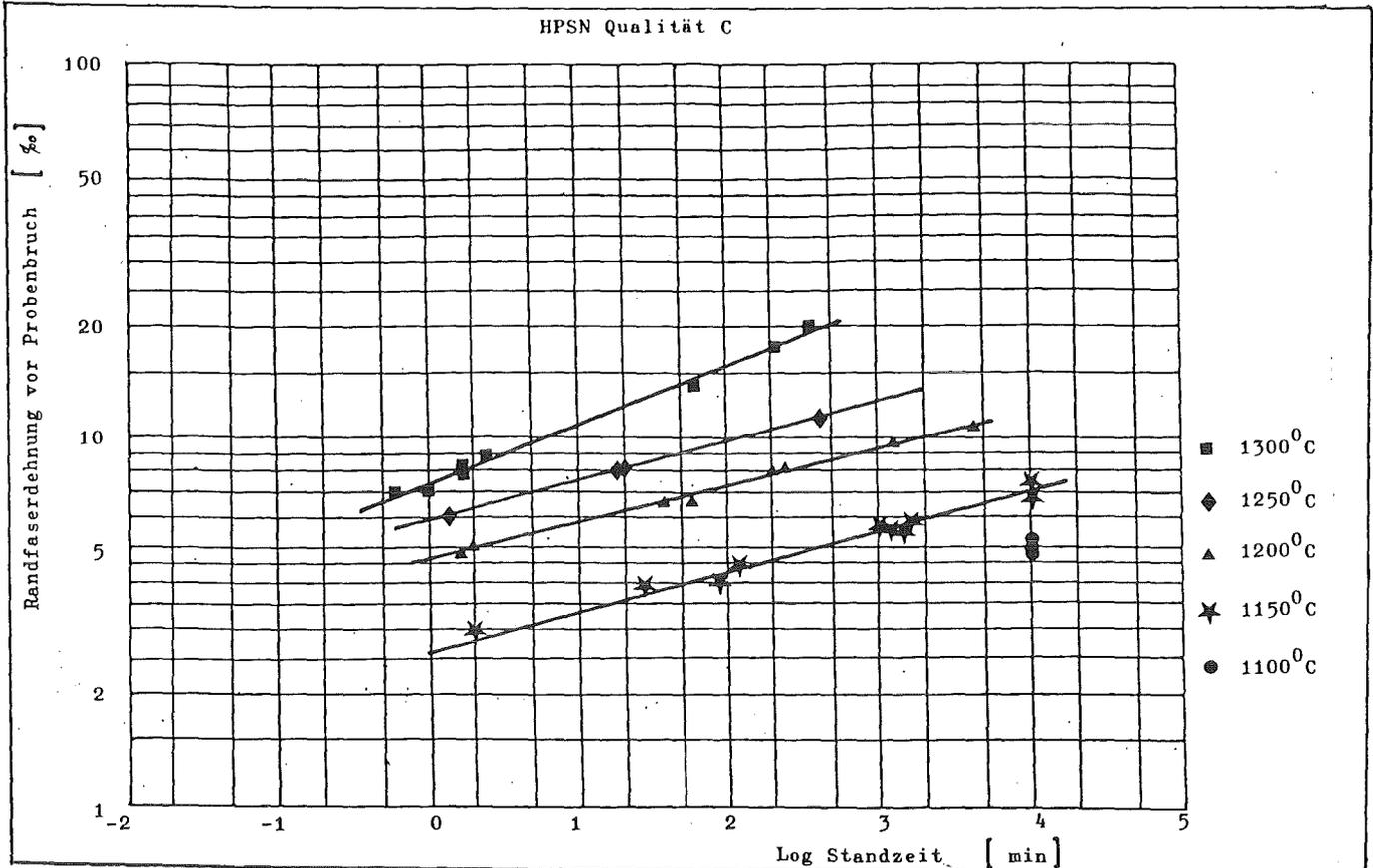


Bild 47: Zusammenhang zwischen Randfaserdehnung beim Probenbruch und Standzeit in doppellogarithmischer Darstellung

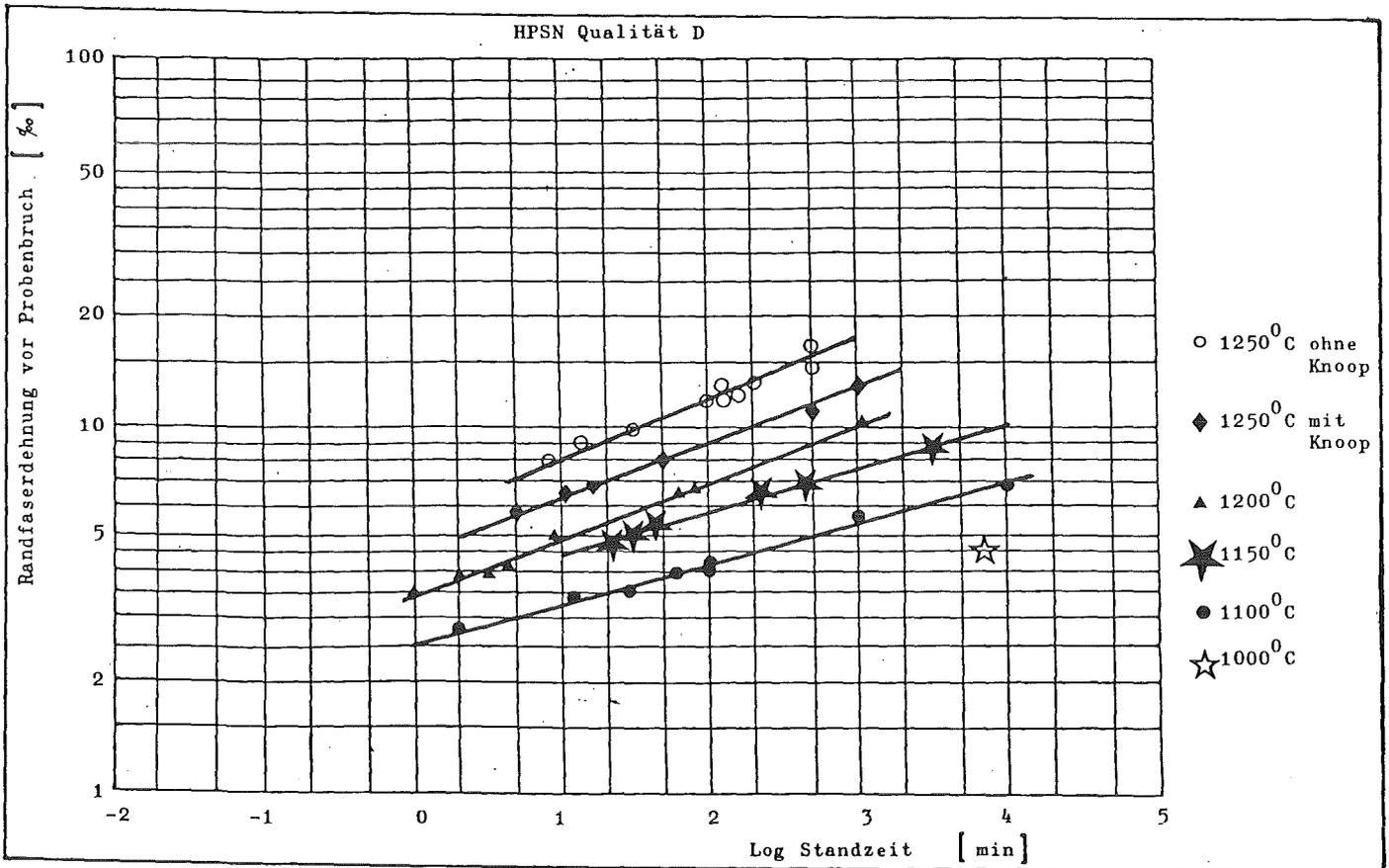


Bild 48: Zusammenhang zwischen Randfaserdehnung beim Probenbruch und Standzeit in doppellogarithmischer Darstellung

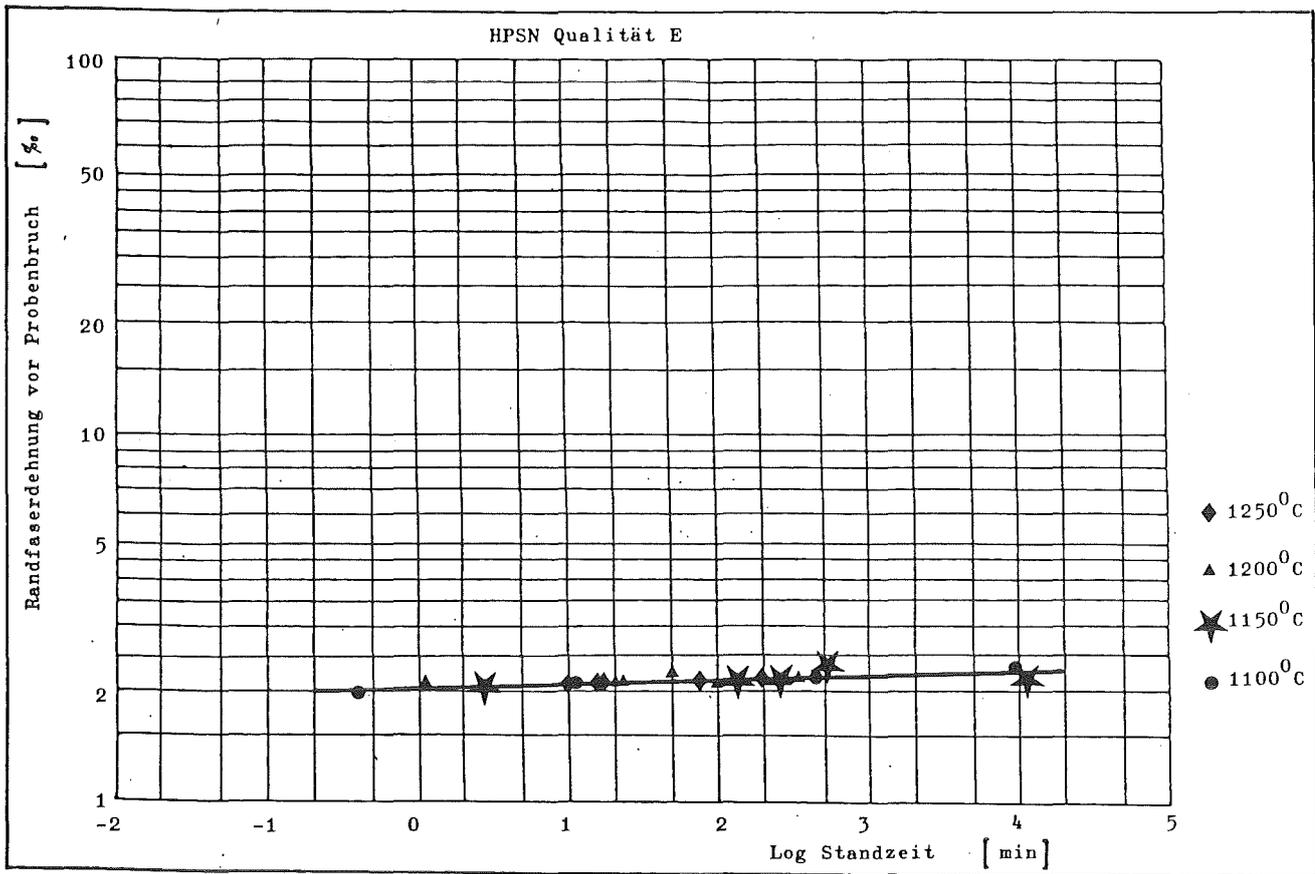


Bild 49: Zusammenhang zwischen Randfaserdehnung beim Probenbruch und Standzeit in doppellogarithmischer Darstellung

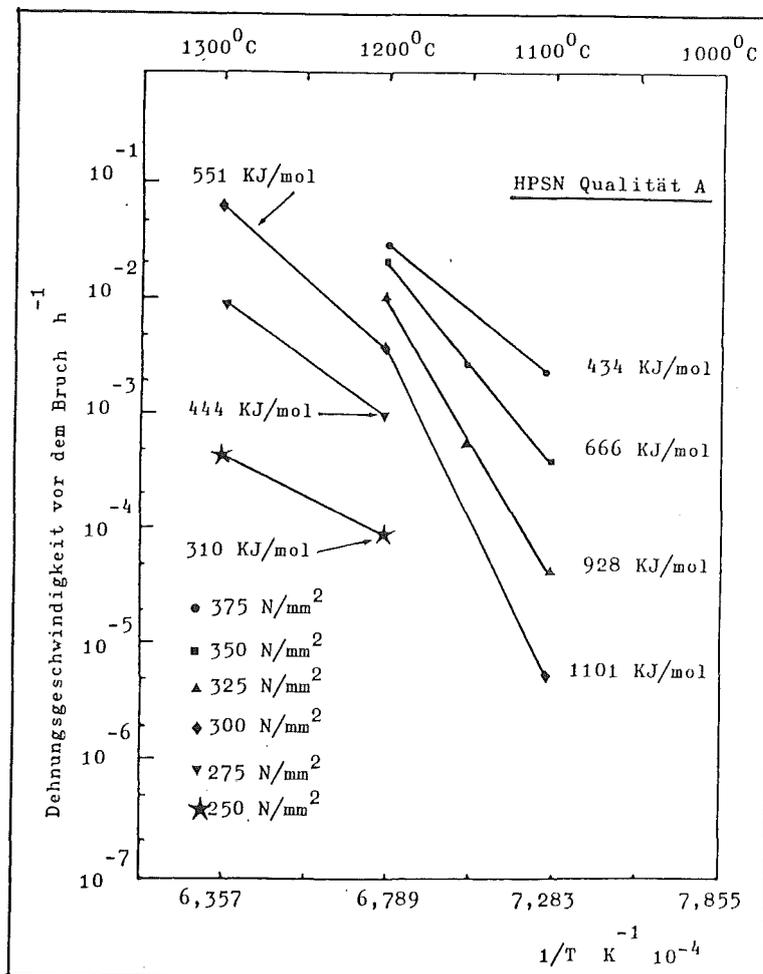


Bild 50:

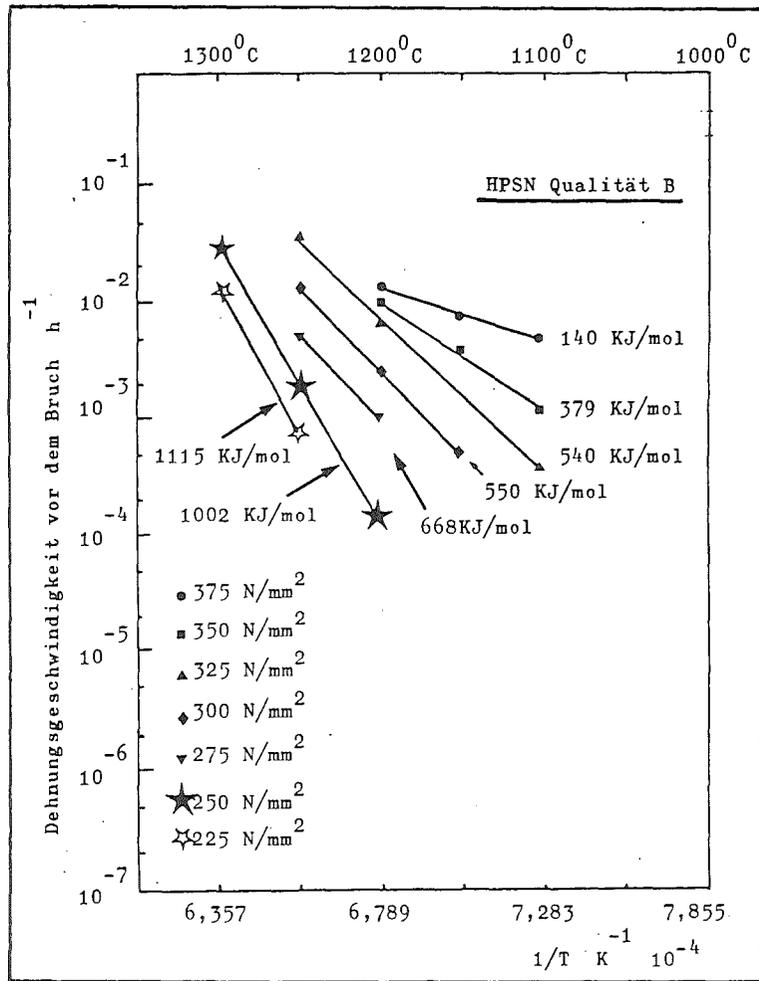


Bild 51:

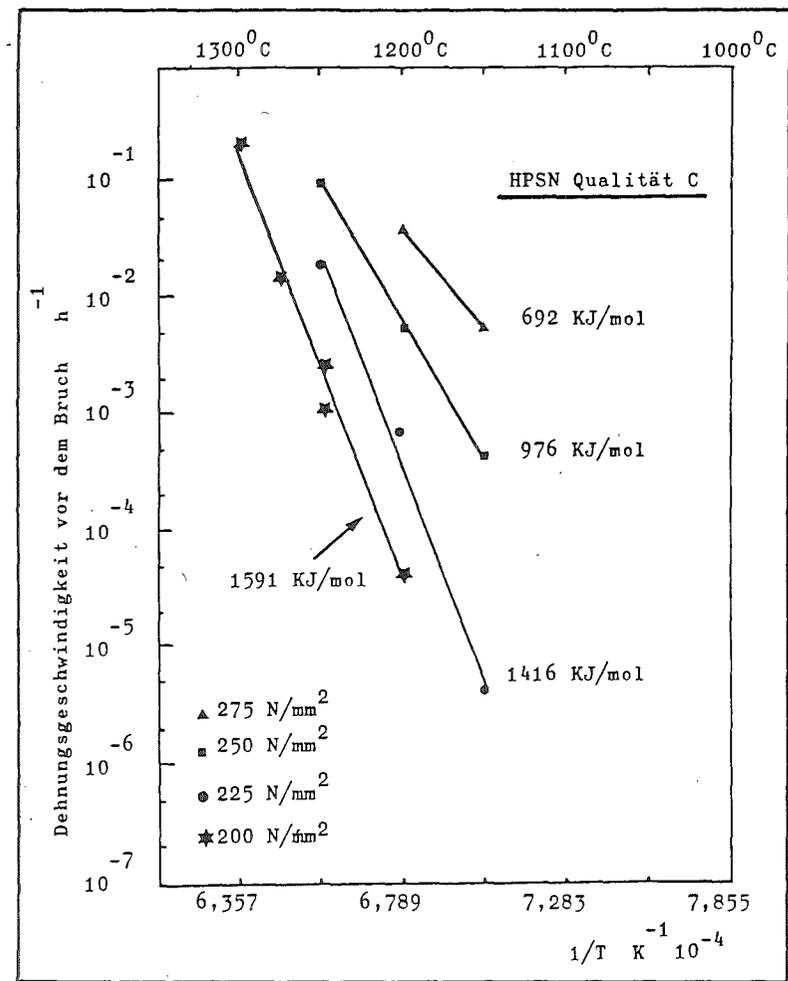


Bild 52:

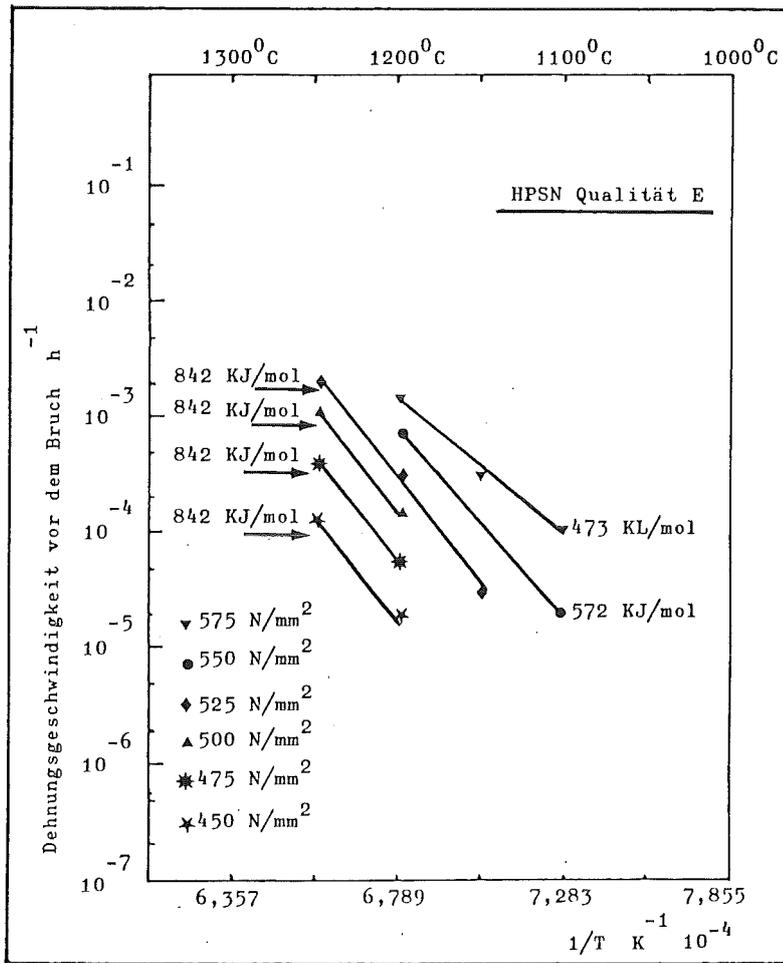


Bild 53:

Bild 50-53: Temperaturabhängigkeit der Dehnungsgeschwindigkeit vor dem Bruch (wegen zu geringer Zahl der Prüfkörper, die bei gleicher Spannung getestet werden, ist für Qualität D keine Arrheniusdarstellung möglich).

7.3 Materialcharakterisierung nach Standzeitversuchen

7.3.1 Dichtemessungen sowie röntgenographische und chemische Untersuchungen

Um Materialveränderungen nach langen Standzeiten feststellen zu können, wurden - außer der Dichtebestimmung - einige Prüfkörper abermals röntgenographisch und chemisch untersucht. Tabelle 12 zeigt die Dichteveränderungen und Tabelle 13 die deutlichsten Veränderungen in der Materialzusammensetzung. Dichtemessungen der im Standzeitversuch stark verformten Prüfkörper ergaben auch nach Abschleifen der Oxidschicht Dichteverluste bis zu 2 %, die nicht alleine durch die Diffusion von Korngrenzenmaterial in die Oxidschicht erklärt werden konnten. Die Dichteabnahme ist für alle Prüfkörper, die unter Last getempert wurden, größer als für die, die ohne Last getempert wurden. Nach Abschleifen der Oxidschicht stiegen die Dichten für beide Varianten wieder an. Während für die ohne Last getemperten Prüfkörper nahezu die Ausgangsdichte erreicht wurde, zeigten die unter Last getemperten Prüfkörper noch einen deutlichen Dichteunterschied. Qualität E spielt auch hier eine Ausnahme, da nach dem Abschleifen der geradezu vernachlässigbaren Oxidschicht immer wieder die Ausgangsdichte erreicht wurde. Neben den Dichteunterschieden fiel auch eine unterschiedliche Gewichtszunahme auf. Unter Spannung geglühte Proben zeigten stets einen höheren Gewichtszuwachs als lediglich geglühte Proben.

Aufgrund der geringen Probenmassen war eine quantitative Mineralanalyse durch Röntgenbeugung nur vom α - und β - Si_3N_4 -Gehalt möglich. Man sieht jedoch, daß bei langen Temperzeiten einer Abnahme des Si_3N_4 -Gehaltes eine Zunahme an anderen kristallinen Phasen gegenübersteht. Die chemische Analyse zeigt zwar Abweichungen beim Vergleich von oxidierten und nichtoxidierten Prüfkörpern an Al, Ca, Mg, Fe, K und Na, doch liegen diese mit ≤ 5 % nahe an der Nachweisgrenze. Eine Deutung ist daher nicht möglich.

HPSN-Qualität	A	B	C	D	E
Dichte der ungetemperten Prüfkörper	3,20	3,19	3,18	3,21	3,28
oxidiert unter Last					
mit Oxidschicht	3,11	3,09	3,07	3,10	3,26
Oxidschicht abgeschliffen	3,15	3,14	3,12	3,15	3,28
oxidiert ohne Last					
mit Oxidschicht	3,14	3,12	3,09	3,13	3,27
Oxidschicht abgeschliffen	3,19	3,18	3,16	3,19	3,28

Tabelle 12: Gemessene Dichten in g/cm^3 nach unterschiedlichen Vorbehandlungen. (Haltezeit > 150 h, Temperatur 1150 °C)

	HPSN-Qualität									
	A		B		C		D		E	
	unbeh.	ox.	unbeh.	ox.	unbeh.	ox.	unbeh.	ox.	unbeh.	ox.
$\alpha-Si_3N_4$ [Gew.-%]	20	18	5,5	5	-	-	25	23	-	-
$\beta-Si_3N_4$ "	70	70	82	79	86,5	83	52	51	81	80
Si_2ON_4 "	-	-	-	-	-	-	8	6,5	-	-
Si frei "	-	-	-	-	-	-	-	-	3	1
FeSi "	<3	<3	<3	<3	-	-	3	3	-	-
FeSi ₂ "	-	-	-	-	-	-	-	-	<3	<3
Mg SiO ₃ (Enstatit)	-	+	-	+	-	+	-	(+)	-	-
Mg ₂ SiO ₄ (Forsterit)	-	(+)	-	-	-	-	-	-	-	-
CaMg(SiO ₃) ₂ (Diopsid)	-	-	-	-	-	(+)	-	++	-	-
Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ (Akermanit)	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-
SiO ₂ (Cristobalit)	-	(+)	-	+	-	+	-	(+)	-	-
SiO ₂ (Tridymit)	-	-	-	-	-	-	-	(+)	-	-
Y-Silikat	-	-	-	-	-	-	-	-	+	(++)
unbekannte Peaks	-	(+)	-	(+)	-	-	-	+	-	-
O [Gew.-%]	2,19	2,53	2,81	3,11	3,97	4,31	3,50	3,74	2,57	2,62
N "	36,10	36,09	35,93	35,91	35,54	35,31	34,14	34,04	33,75	33,74

Tabelle 13: Materialveränderung nach Glühen an Luft ≥ 150 h bei 1150 °C (unbehandelt/oxidiert)

() angedeutet
 ++ vorhanden, ausgeprägter Peak
 + vorhanden
 - nicht gefunden

Einer deutlichen Sauerstoffzunahme und einer Si_3N_4 -Abnahme steht jedoch kein merklicher Stickstoffverlust gegenüber. Man kann daher annehmen, daß sich der Stickstoff (Differenz aus chemischer Analyse und aus röntgenographisch bestimmten Si_3N_4 - und Si_2ON_2 -Anteil) als Nitridstickstoff in der Oxidschicht befindet bzw. als Stickstoffblase im Silikatglas eingeschlossen ist.

7.3.2 REM-Untersuchungen an Bruchflächen und Schliffen

Die in Bild 26 gezeigten REM-Aufnahmen von Bruchflächen und Schliffen charakterisieren das Gefüge der 5 HPSN-Qualitäten. Qualität A, mit relativ grobem Si_3N_4 -Pulver gepreßt, zeigt auch das gröbste Gefüge.

Qualität B weist einen hohen Feinanteil von $\leq 1 \mu\text{m}$ auf, doch sind im Vergleich dazu noch vereinzelte sehr große Kristalle vorhanden. Die Kornverteilung bei Qualität C und D ist dagegen gleichmäßiger. Die Y_2O_3 -dotierte Qualität E zeigt, obwohl sie mit einem Si_3N_4 -Pulver mit ähnlicher Kornverteilung wie Qualität C und D heißgepreßt wurde, ein gröberes Gefüge. Auffallend sind dabei besonders die extrem langen Si_3N_4 - "Nadeln", die zum Teil eine Länge von 15 - 20 μm bei einem Durchmesser von 1 - 2 μm aufweisen. Die Si_3N_4 -Kristalle der MgO-dotierten Qualitäten zeigen, abgesehen von einigen "Riesenkristallen", Längen von 3 - 7 μm . Der Bruch erfolgt auch bei Raumtemperatur vorwiegend intergranular, doch werden längere Kristalle, die senkrecht zur Bruchfläche stehen, transkristallin gebrochen. Dies gilt besonders für das Y_2O_3 -haltige HPSN. Qualität A weist gegenüber Qualität E einen wesentlich geringeren Prozentsatz an transkristallin gebrochenen Kristallen auf, während bei Qualität B - D transkristalline Brüche die Ausnahme sind.

Die Bilder 54 - 63 zeigen einige typische Oxidationserscheinungen:

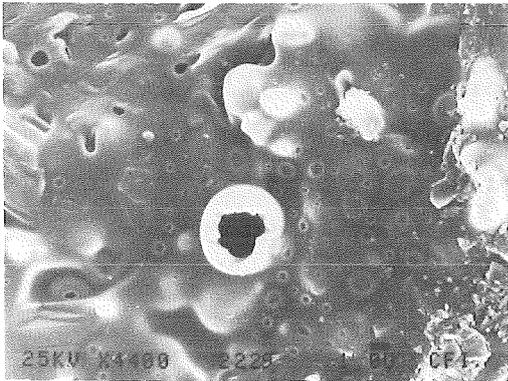


Bild 54: REM-Aufnahme

Aufgeplatzte und eingeschlossene Stickstoffblasen in der Oxidschicht (Qualität A)

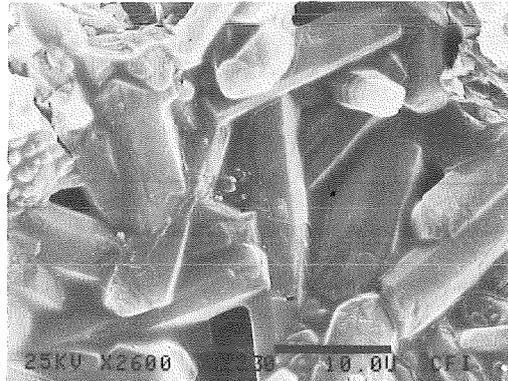


Bild 55: REM-Aufnahme

Oxidoberfläche mit Enstatit (Qualität A)

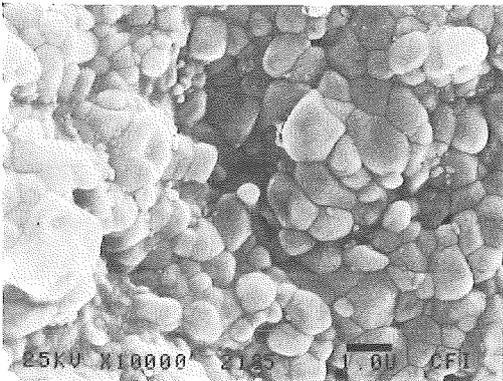


Bild 56: REM-Aufnahme

Oxidoberfläche mit Cristobalit (Qualität a)

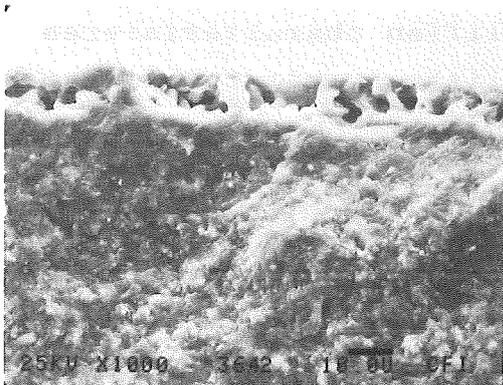


Bild 57: REM-Aufnahme

Verglaste Bruchkante am Knoop-Eindruck der Qualität B

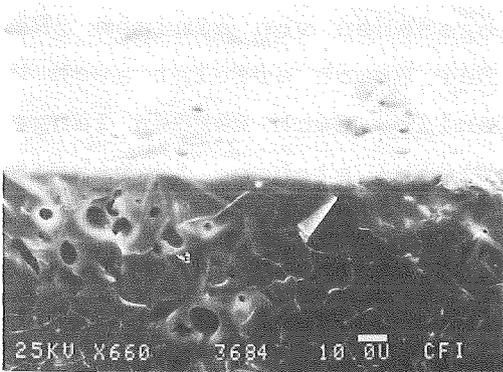


Bild 58: REM-Aufnahme

Verglaste Bruchkante am Probenrand der Qualität B

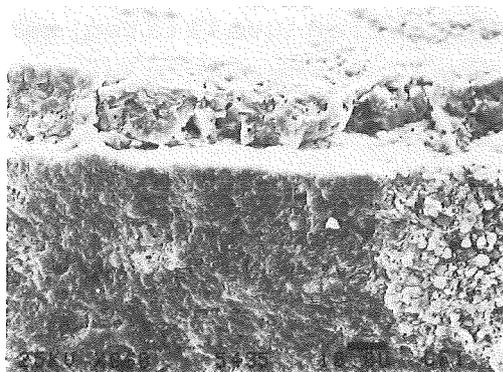


Bild 59: REM-Aufnahme

Oxidschicht der Qualität C

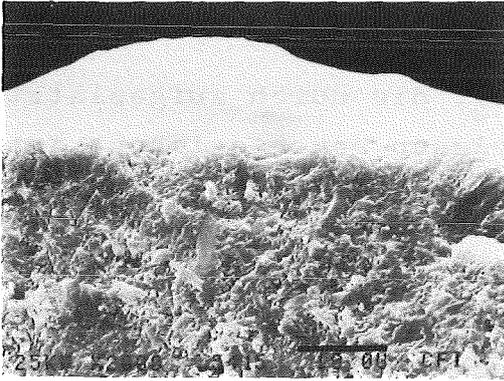


Bild 60: REM-Aufnahme

Mount-Bildung der Qualität C (1200 °C, 1 Std. Haltezeit)

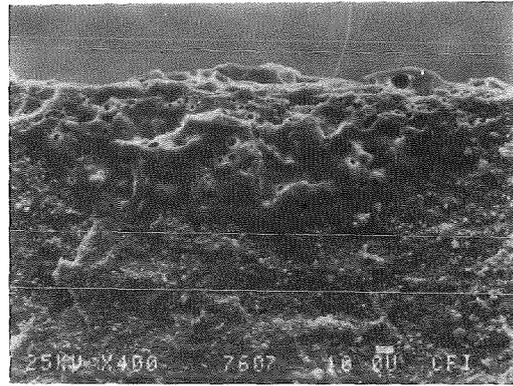


Bild 61: REM-Aufnahme

Verglaster Knoop-Eindruck der Qualität D

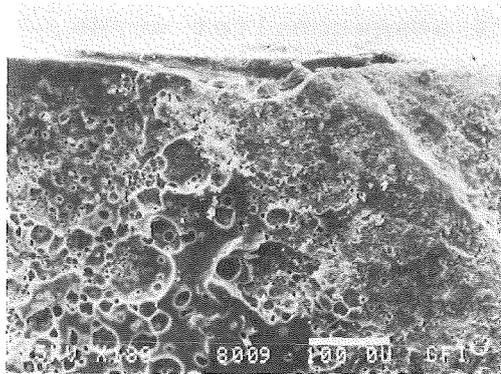
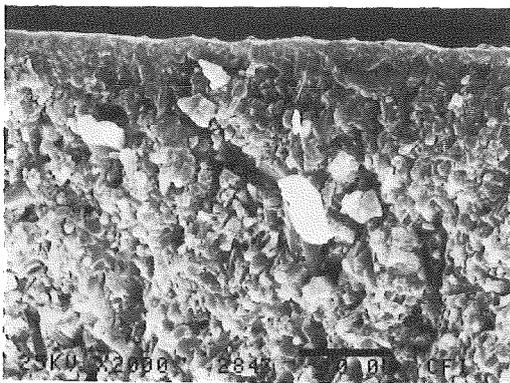
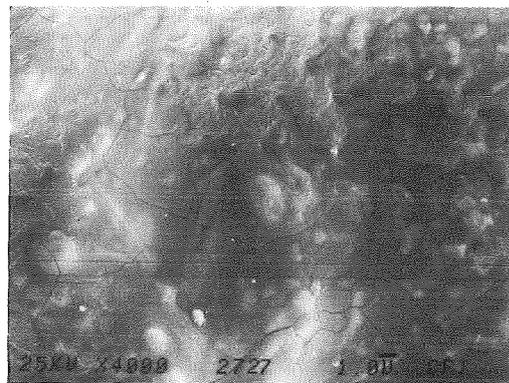


Bild 62: REM-Aufnahme

Durch Blasenbildung zerstörte Oxidschicht der Qualität D



a)



b)

Bild 63: REM-Aufnahme Qualität E

a) Bruchfläche mit Oxidschicht

b) Oberfläche der Oxidschicht

Qualität A:

Neben einer Schicht aus amorphem SiO_2 , die durch aufgeplatzte und noch eingeschlossene Stickstoffblasen gekennzeichnet ist (Bild 54), wird vor allen Dingen noch Enstatit (Bild 55) und Cristobalit (Bild 56) gefunden.

Qualität B:

Die unter gleichen Bedingungen wie bei Qualität A oxidierten Bruchflächen (10 Std. bei 1200°C) weisen ähnliche Oxidationsprodukte auf. Bild 57 zeigt die verglaste Bruchkante am Knoop-Eindruck, und Bild 58 die Bruchkante am Probenrand. Da der Ofen nach Probenbruch sofort ausgeschaltet wurde, konnte die gläserige Oxidschicht (ca. $10\ \mu\text{m}$ stark) nicht mehr in die Bruchfläche hineinlaufen. Der offene Riß am Knoop-Eindruck dagegen zeigt eine sehr starke Oxidation.

Qualität C:

Der erhöhte MgO-Gehalt bewirkt eine stärkere Oxidation. Die Dicke der Oxidschicht (Bild 59) beträgt - unter den gleichen Versuchsparametern wie Qualität B - ca. $20\ \mu\text{m}$. Man sieht deutlich den porösen Aufbau der Schicht, die daher auch nicht als passivierende Schutzschicht betrachtet werden kann. Schon eine kurzzeitige Glühung (1 Std. bei 1200°C) läßt Erhebungen (mounts) mit einer Höhe von 10 bis $15\ \mu\text{m}$ auf der Zugfläche entstehen (Bild 60).

Qualität D:

Die bei 1150°C erzeugte Bruchfläche zeigt neben dem für MgO-dotiertes HPSN typischen Aufbau der Oxidschicht, daß eine starke Blasenentwicklung stattgefunden hat. Bild 61 zeigt einen verglasten Knoop-Eindruck, und Bild 62 die durch Blasenbildung stark zerstörte Oxidschicht unterhalb einer Vertiefung (pit).

Qualität E:

Im Gegensatz zu der porösen Oxidschicht der MgO-haltigen Qualitäten ist die Oxidschicht nach 10-stündiger Glühung bei 1200 °C der Y_2O_3 -haltigen Qualität wesentlich dünner und total geschlossen (Bild 63 a und b). Die Oberflächenrisse, die in Bild 63 b zu sehen sind, dürften beim Abkühlen entstanden sein.

Die nächste Bildserie (Bild 64-72) zeigt Aufnahmen aus dem Übergangsbereich, wo das langsame Rißwachstum in schnelles Rißwachstum (katastrophaler Bruch) übergeht. Alle Proben wurden bei 1200 °C in langsamen Rißfortschrittsversuchen gebrochen. Da der Ofen ca. 10 Minuten braucht, um von 1200 °C auf 900 °C abzukühlen, sind die Bruchflächen mehr oder weniger leicht oxidiert. Trotzdem kann dadurch ein Unterschied in der Korngrenzsubstanz verdeutlicht werden. Während bei Qualität A (Bild 64) die Bruchfläche ähnlich aussieht wie bei einem Raumtemperaturbruch, zeigt die Qualität B einen deutlichen Unterschied zum Raumtemperaturbruch. Einzelne Kristalle sind gelockert bzw. durch Risse voneinander getrennt (Bild 65). Geschmolzene Korngrenzenphase und Oxidation lassen die Konturen der Kristalle nicht mehr klar sichtbar werden. Bei Qualität C und D ist der Gefügebau nicht mehr zu erkennen (Bild 66-68). Die Si_3N_4 -Kristalle sind nahezu komplett von einer Glasphase überdeckt. Auffallend sind die Glasfäden, die auf der Bruchfläche sichtbar sind. Sie scheinen sich durch die Rißöffnung (sich voneinander fortbewegende Rißufer) gebildet zu haben und liegen nicht nur auf der Oberfläche auf, sondern kommen allem Anschein nach aus dem Materialinnern (Bild 67). Die Bruchfläche von Qualität E (Bild 69) ähnelt auch der einer Raumtemperaturbruchfläche (Bild 70), doch sind die dort deutlich sichtbaren Konzentrationen der zweiten Phase an den Kornstoßstellen nicht mehr zu finden. Neben einem leichten Glasüberzug (Bild 71) fallen vor allen Dingen kugelhähnliche Partikel auf, die, wie aus den Ergebnissen der Röntgenbeugung vermutet (und später mit der Mikrosonde bewiesen), aus Eisensilizid ($FeSi_2$) bestehen (Bild 72).

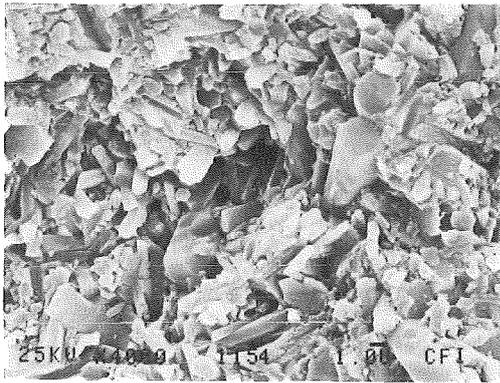


Bild 64: REM-Aufnahme

Bruchfläche Qualität A
Bruch nach 53 Std. bei
1200 °C

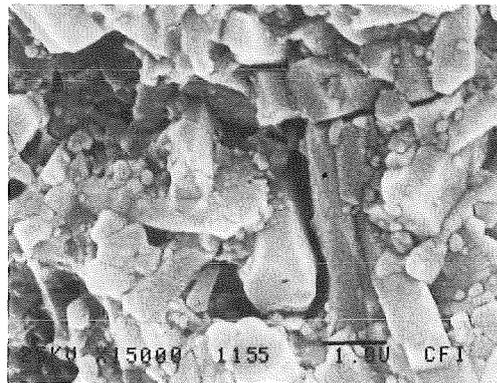


Bild 65: REM-Aufnahme

Bruchfläche Qualität B
Bruch nach 74 Std. bei
1200 °C

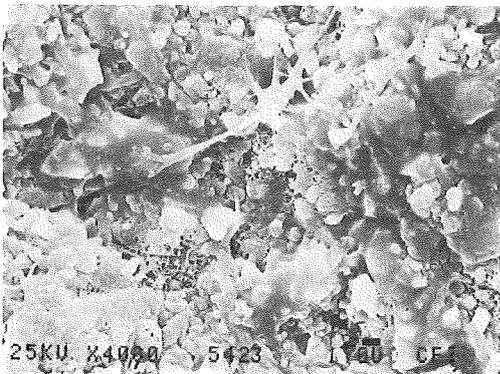


Bild 66: REM-Aufnahme

Bruchfläche Qualität C
Bruch nach 51 Std. bei
1200 °C

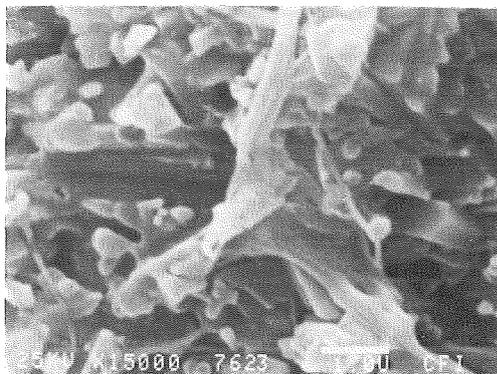


Bild 67: REM-Aufnahme

Bruchfläche Qualität D
Bruch nach 70 Std. bei
1200 °C



Bild 68: REM-Aufnahme

Bruchfläche Qualität D

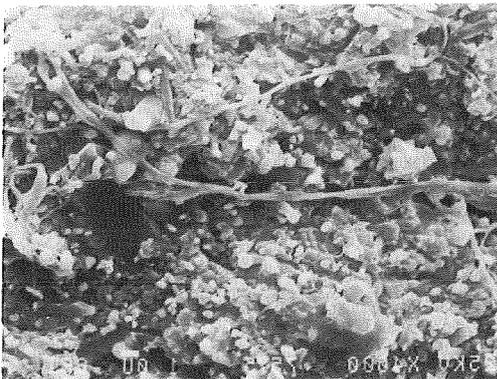


Bild 69: REM-Aufnahme

Bruchfläche Qualität E
Bruch nach 45 Std. bei
1200 °C

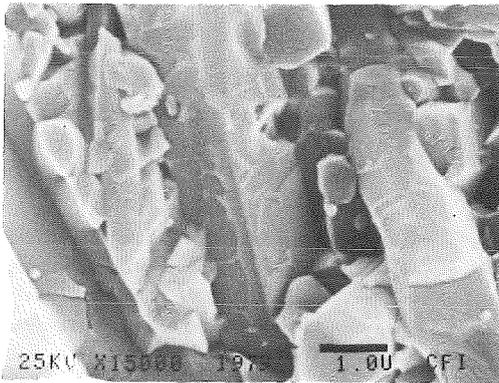


Bild 70: REM-Aufnahme

Bruchfläche Qualität E
Bruch bei 25 °C

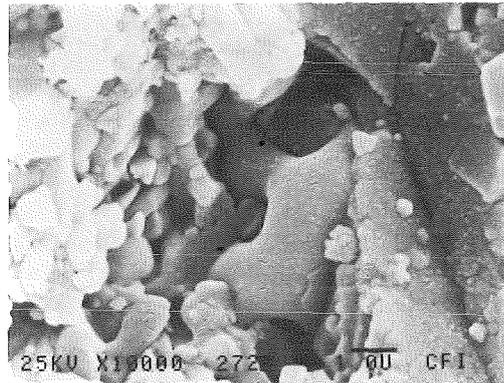


Bild 71: REM-Aufnahme

Bruchfläche Qualität E
Vergrößerung von Bild 69

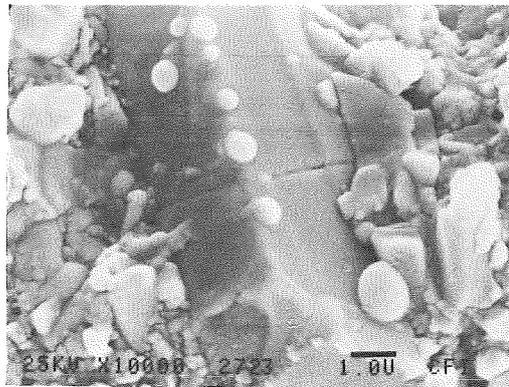


Bild 72: REM-Aufnahme

Bruchfläche Qualität E
FeSi₂-Kugeln

Bei allen MgO-haltigen Qualitäten konnte pit-Bildung (Bild 73 und 74) beobachtet werden. Typisch für alle Qualitäten, einschließlich auch der Y₂O₃-haltigen Qualität, sind Sekundärrisse und starke Rißverzweigung in den Bereichen, wo der Riß sich langsam ausbreiten kann. Speziell aber sind sie in den Übergangsbereichen zu finden (Bild 75-79). Die Sekundärrißbildung verläuft wie die Bildung des Hauptrisses meist intergranular. Das wird besonders gut durch Bild 78 verdeutlicht. Neben der Rißverzweigung und Sekundärrißbildung im Material findet man auch - besonders an stark verformten Prüfkörpern, wie z. B. bei Qualität D - Sekundärrißbildung an der Oberfläche der Zugseite (Bild 80).

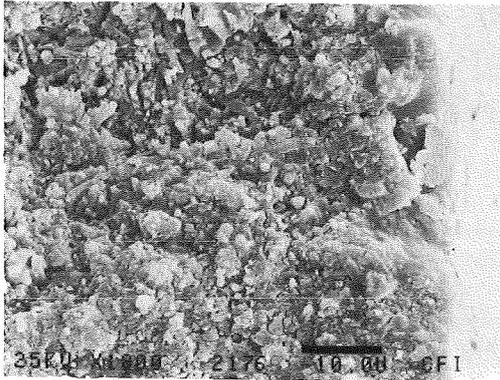


Bild 73: REM-Aufnahme

Bruchfläche mit "pit"
Qualität A

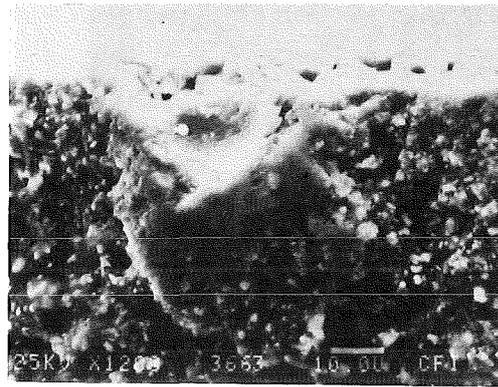


Bild 74: REM-Aufnahme

Bruchfläche mit "pit"
Qualität B

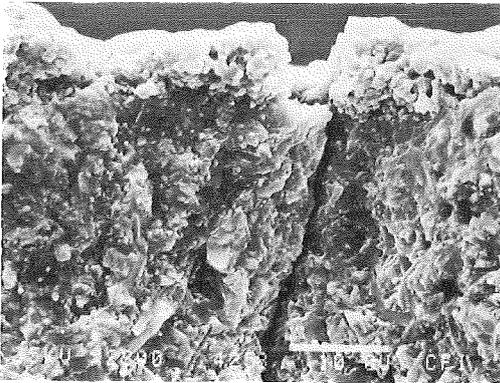


Bild 75: REM-Aufnahme

Sekundärriß, Qualität A

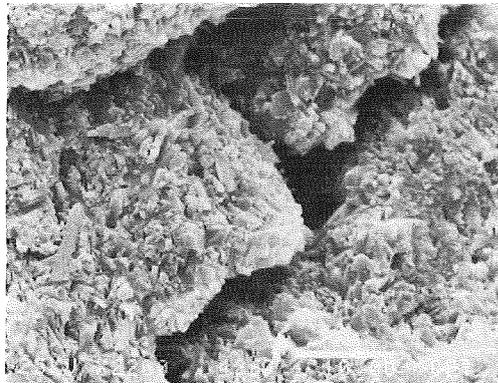


Bild 76: REM-Aufnahme

Sekundärrisse; - Über-
gangsbereich, Qualität C

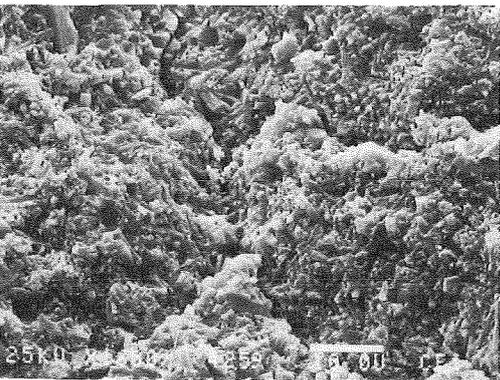


Bild 77: REM-Aufnahme

Rißverzweigung,
Qualität B

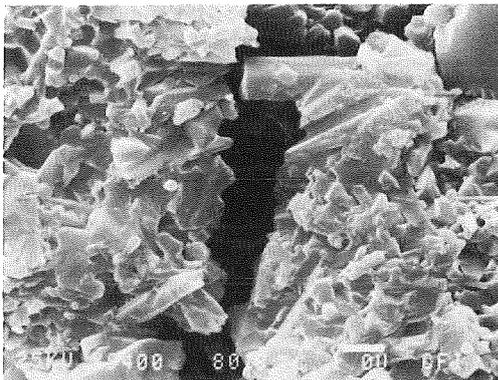


Bild 78: REM-Aufnahme

Rißverzweigung
Qualität D

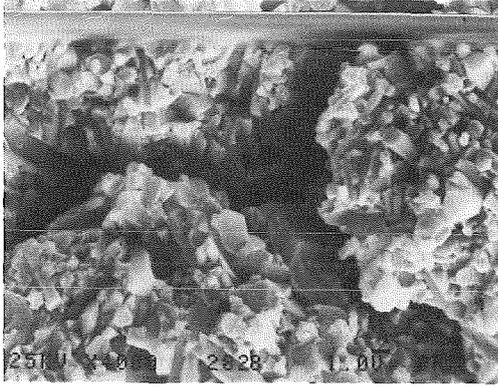


Bild 79: REM-Aufnahme

Rißverzweigung
Qualität E

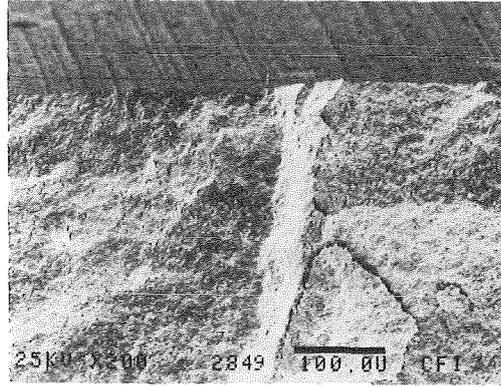


Bild 80: REM-Aufnahme

Sekundärrisse an der
Zugseite, Qualität D

Aufgrund der guten Verzahnung der Qualität E brechen auch während des langsamen Rißfortschritts etliche Si_3N_4 -Nadeln transkristallin (Bild 81). Bild 82 zeigt, daß selbst an einem einzigen Si_3N_4 -Kristall ein Mischbruch (transkristallin und intergranular) vorkommen kann.

Die für das Korngrenzengleiten notwendige Bildung von Tripelpunktkeilrissen (cavities) sowie die Vereinigung dieser cavities zu Rissen ist in Bild 9 und 83 gezeigt.

An einigen Proben, die während des Standzeitversuchs zwar am Knoop-Eindruck, doch früher als erwartet, gebrochen waren, wurden bei genauerer REM-Untersuchung sowie nachfolgender Mikrosondenuntersuchung Fehler gefunden wie Einschlüsse von Verunreinigungen, ZrO_2 -Partikel aus Mahlkugelabrieb in Qualität B (Bild 84), Eisensilizidkugeln in Qualität E (Bild 85), Si_3N_4 - "Riesenkristalle" bei Qualität A und C (Bild 86 und 87) sowie Glasphasen-Agglomerate in Qualität D (Bild 88).

Bruchflächenuntersuchungen von bei Raumtemperatur gebrochenen Durchläufern aus den Standzeitversuchen zeigen neben der sichtbaren Zone des langsamen Rißfortschritts ein durch Pfeile gekennzeichnetes rauhes, hell erscheinendes Gebiet (Bild 89-90).

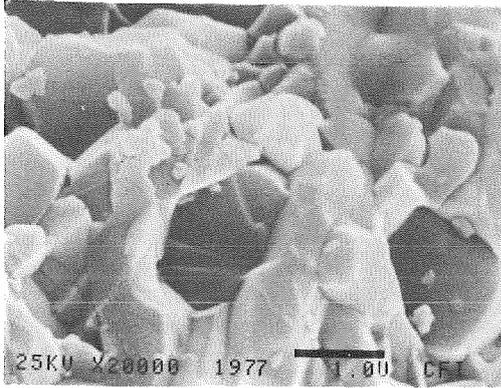


Bild 81: REM-Aufnahme

Transkristallin gebrochene Si_3N_4 -Kristalle, Qualität E

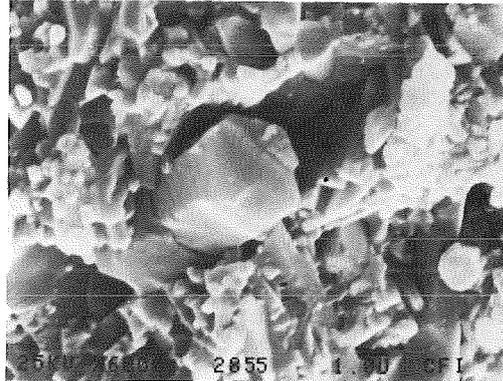


Bild 82: REM-Aufnahme

Mischbruch an einem Si_3N_4 -Kristall, Qualität E

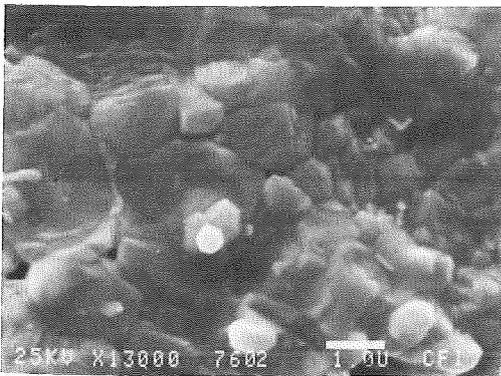


Bild 83: REM-Aufnahme

Korngrenzenphase und Tripelpunkt-Keilrisse, Qualität D

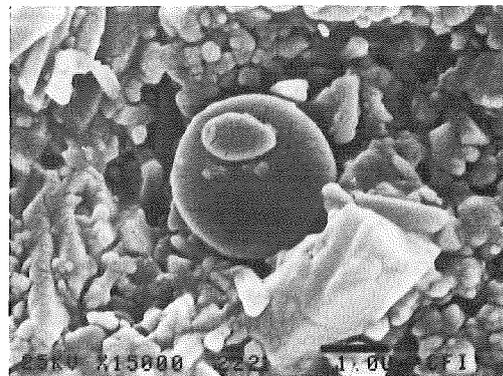


Bild 84: REM-Aufnahme

ZrO_2 -Verunreinigung in Qualität B

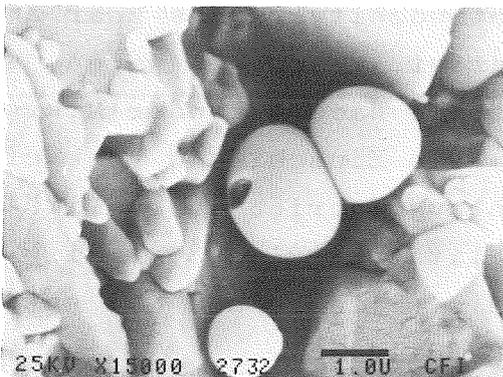


Bild 85: REM-Aufnahme

FeSi_2 -Kugeln in Qualität E

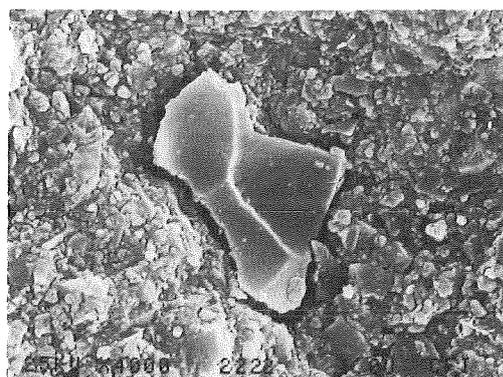


Bild 86: REM-Aufnahme

Si_3N_4 -Riesenkristall in Qualität A

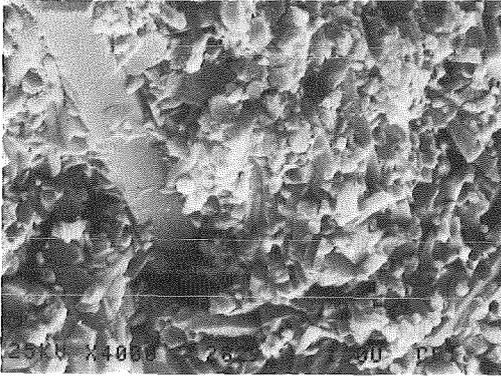


Bild 87: REM-Aufnahme

Si₃N₄-Riesenkristall in
Qualität C

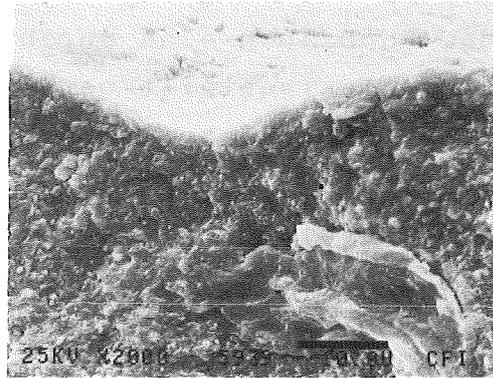


Bild 88: REM-Aufnahme

Glasphasenagglomerat in
Qualität D

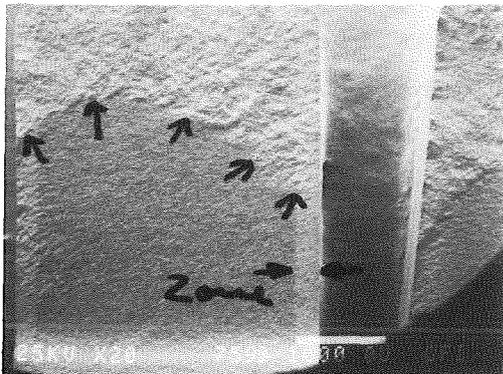


Bild 89: REM-Aufnahme

Zone des langsamen Rißfort-
schritts und oxi-
dationsbeeinflusste Zone,
Qualität D

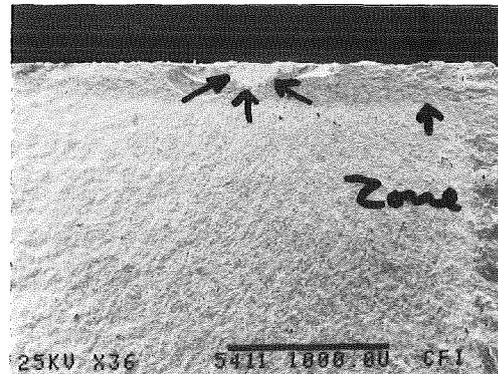


Bild 90: REM-Aufnahme

Zone des langsamen Rißfort-
schritts und oxidationsbee-
einflußte Zone, Qualität C

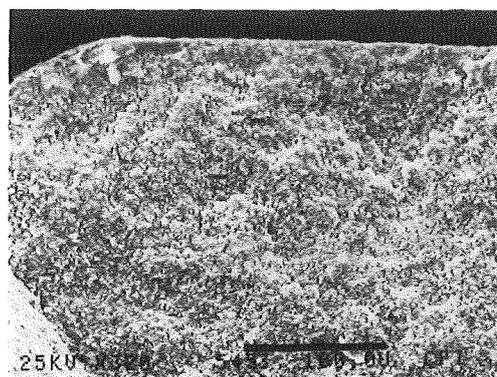


Bild 91: REM-Aufnahme

Oxidationsbeeinflusste Zone
Qualität C

Außerdem kann auch eine durch Oxidation beeinflusste, ca. 200 μm tiefe Zone festgestellt werden. Eine etwas höhere Vergrößerung zeigt, daß diese Zone sehr porös ist (Bild 91).

In Bild 92 a bis h ist das Gebiet des langsamen Rißwachstums von unterschiedlich vorbehandelten Prüfkörpern der Qualität D, die bei 1250 °C mit verschiedenen Spannungen beaufschlagt wurde, zu sehen. Bild 92 a bis d zeigen die Bruchflächen von geknoopten und ungeglühten Prüfkörpern. Bild 92 e und f zeigen die Bruchflächen von ungeknoopten, jedoch geglühten Prüfkörpern, und Bild 92 g und h zeigen die Bruchflächen von ungeknoopten und ungeglühten Prüfkörpern. Es wird deutlich, daß mit abnehmender Last bei zunehmender Standzeit eine merkliche unterkritische Rißverlängerung stattgefunden hat. Meßbar längere, sich unterkritisch gebildete Risse sind auch bei den ungeknoopten Prüfkörpern zu erkennen. Die ungeglühten Prüfkörper weisen jedoch aufgrund fehlender Vorschädigung durch Oxidation eine höhere Standzeit auf als die geglühten Prüfkörper.

Der bei hohen Temperaturen geringe Widerstand der Qualität D gegen langsamen Rißfortschritt, charakterisiert durch einen niedrigen Wert des Rißempfindlichkeitsparameters n , zeigt sich schon bei der Bestimmung der Heißbiegefestigkeit bei 1200 °C in einer Heißbiegeprüfmaschine der Fa. Netzsch. Selbst bei einer konstanten Belastungsgeschwindigkeit von 6,25 N/sec. konnte sowohl bei den geknoopten wie aber auch bei den ungeknoopten Proben langsame Rißausbreitung beobachtet werden (Bild 93 a und b). Ferner zeigt sich deutlich der Nachteil der Verwendung einer 4-Punkt-Biegeeinrichtung mit starren Auflagern. Da bei Verwendung dieser Biegeeinrichtung die Biegespannung sehr häufig durch Torsionsspannungen überlagert wird, geht der Probenbruch bevorzugt von den Kanten aus.

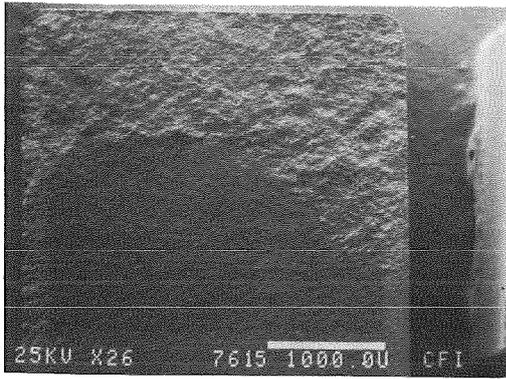


Bild 92a: 175 N/mm²
t_B = 0,5 min

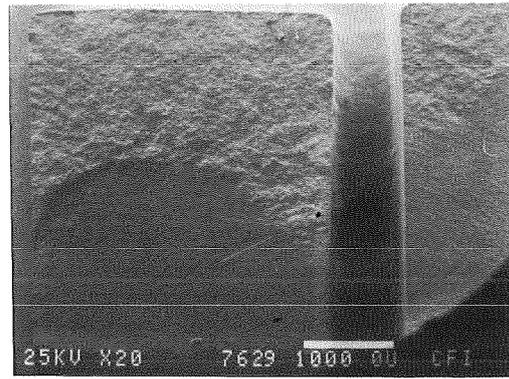


Bild 92b: 150 N/mm²
t_B = 5 min

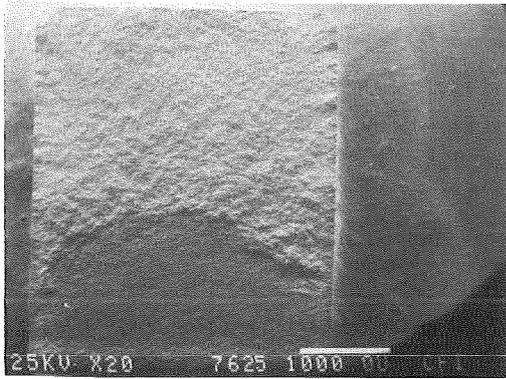


Bild 92c: 125 N/mm²
t_B = 56 min

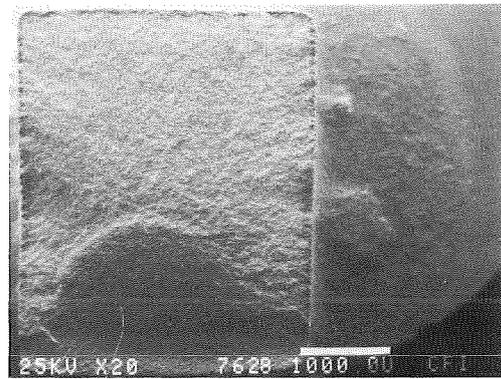


Bild 92d: 100 N/mm²
t_B = 913 min

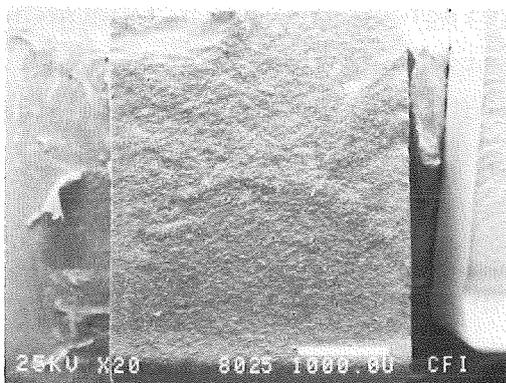


Bild 92e: 175 N/mm²
t_B = 132 min

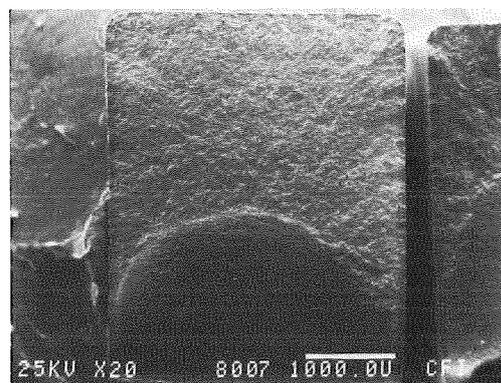


Bild 92f: 150 N/mm²
t_B = 208 min

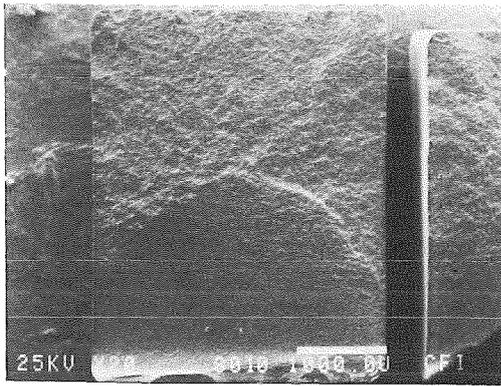


Bild 92g: 175 N/mm²
t_B = 153 min

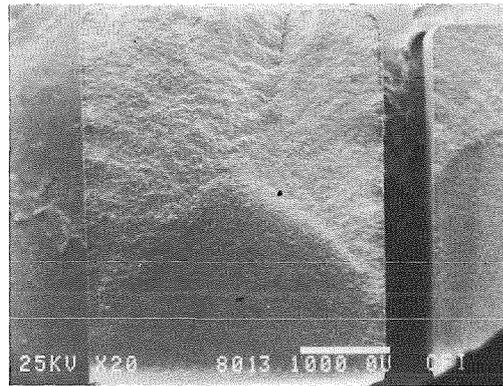


Bild 92h: 150 N/mm²
t_B = 528 min

REM-Aufnahmen

Bruchflächen der bei 1250 °C in Standzeitversuch getesteten HPSN-Qualität D

- a - d: Prüfkörper mit Knoop gegläht
- e - f: Prüfkörper ohne Knoop gegläht
- g - h: Prüfkörper ohne Knoop ungegläht

7.3.3 Mikrosondenuntersuchungen

Die Bestimmung der Elementverteilung und die Charakterisierung der Einschlüsse und der Oxidschicht erfolgten an Bruchflächen, vor allen Dingen aber an Schliffen parallel zur Bruchfläche durch Mikrosondenuntersuchungen. Dabei wurden sowohl Flächenmessungen (Verteilungsbild), Messungen längs einer Linie (Line-SCAN) und Punktmessungen durchgeführt. Analysen sehr kleiner Bereiche, z. B. Korngrenzen, Zwischenschichten (zwischen HPSN und Oxidschicht) sowie die Bestimmung der Zusammensetzung einzelner Kristalle in der Oxidschicht konnten nur mit der Punktmessung vorgenommen werden.

Bild 94 zeigt die Konzentration von Mg, Ca und Sauerstoff in der Oxidschicht, aber auch um den durch pit-Bildung entstandenen Hohlraum.

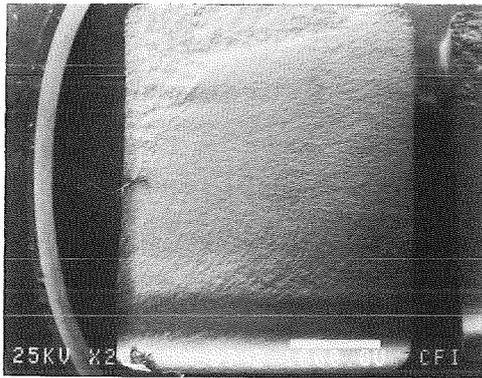
Die Zusammensetzung der Oxidschicht wird durch Bild 95 verdeutlicht. Die dunkelgraue Schicht zwischen dem Basismaterial und den helleren, ca. 5 µm großen Kristallen besteht, wie

Punktmessungen gezeigt haben, aus Oxinitrid. Das wird daraus geschlossen, daß in dieser Schicht bis auf Spuren von Ca und Mg nur Si, Sauerstoff und Stickstoff konzentriert gefunden wurden. Die weißen Kristalle selbst sind vermutlich Diopsid, da sie aus Si, Mg, O und Ca bestehen, und Diopsid auch röntgenographisch nachgewiesen wurde. Der dunkle, schwammartige Bereich dagegen enthält nur sehr wenig Ca und ist daher wahrscheinlich Enstatit.

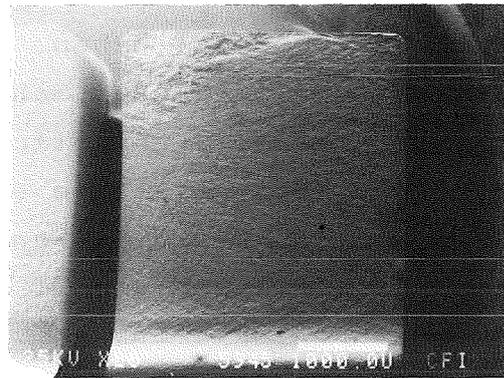
Die nach langen Glühzeiten auf den Bruchflächen gefundene oxidationsbeeinflusste Zone ist auch bei Anschliffen sichtbar (Bild 96a). Dabei findet man neben einer porösen, rissigen Oxidschicht (Bild 96b) bis zu 60 µm tiefe pits (Bild 96c). Die Bilder 96d-h zeigen die Elementverteilung. Auffallend dabei ist die Verarmung der sichtbaren Zone an Mg und Ca, deren Konzentration zur Probenmitte hin wieder zunimmt. In Bild 97 ist das durch Punktmessung bestätigte Konzentrationsprofil schematisch dargestellt.

Die in Bruchflächen eisenhaltiger HPSN-Qualitäten häufig zu findenden kugelförmigen Partikel (Bild 98-99) zeigen nur Fe und Si in hohen Konzentrationen und sind daher vermutlich FeSi oder FeSi_2 , die ihren Schmelzpunkt bei 1410 °C bzw. 1210 °C haben, sofern es sich um eine verunreinigungsfreie Verbindung handelt.

Eine Anreicherung der Oxidschicht an Yttrium und Aluminium konnte nicht gefunden werden. Punktmessungen an den Korngrenzen (Tripelpunkte) bestätigten, daß die Verunreinigungen dort, mit Ausnahme von Al, konzentriert sind. Al kann auch in den Si_3N_4 -Kristallen nachgewiesen werden und ist daher zum Teil im Si_3N_4 -Gitter eingebaut.



a)



b)

Bild 93: REM-Aufnahmen im Heißbiegefestigkeitsversuch gebrochener Prüfkörper

- a) mit Knoop geglüht
1200 °C = 287 N/mm²
- b) ohne Knoop geglüht
1200 °C = 383 N/mm²

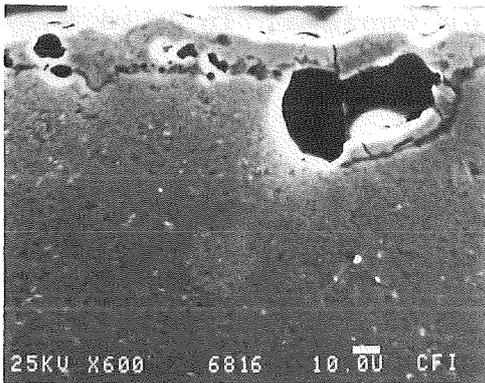


Bild 94a: Übersicht

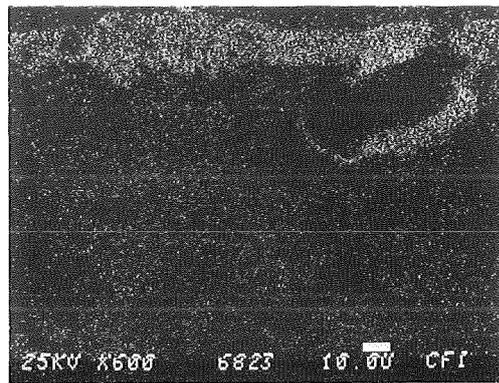


Bild 94b: Mg-Verteilung

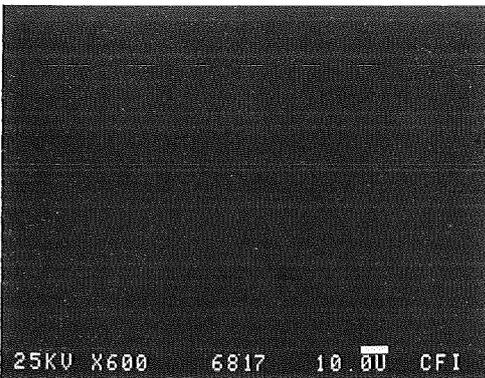


Bild 94c: Al-Verteilung

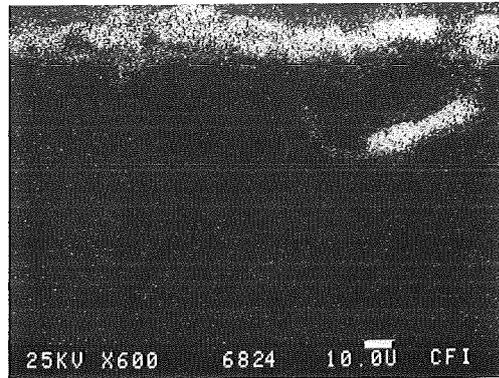


Bild 94d: Ca-Verteilung

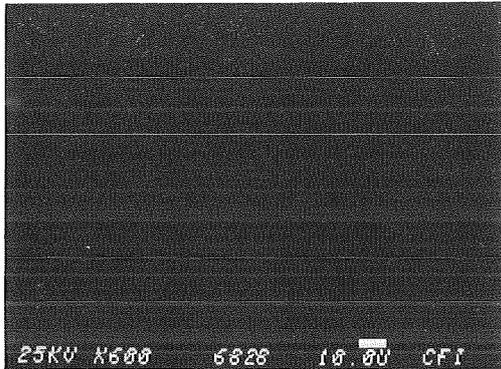


Bild 94e: Fe-Verteilung

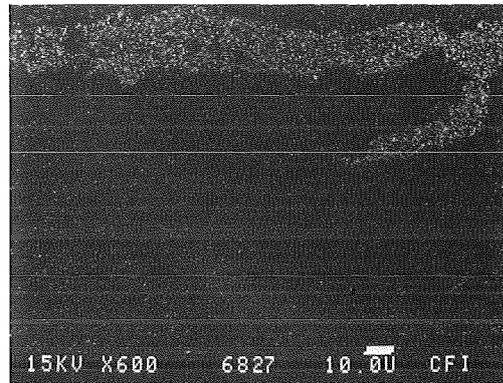


Bild 94 f: O-Verteilung

Bild 94: REM-Aufnahmen; Übersicht und Elementverteilung um einen pit der Qualität D, 1200 °C, Standzeit 1422 min

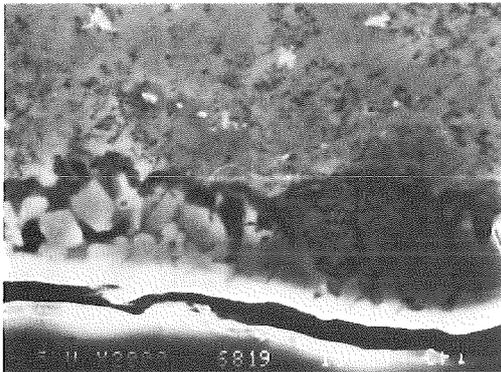


Bild 95a: Übersicht

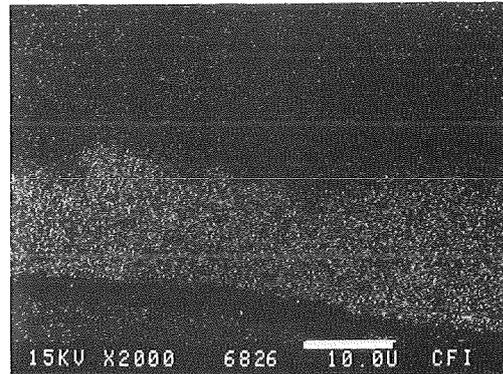


Bild 95b: O-Verteilung

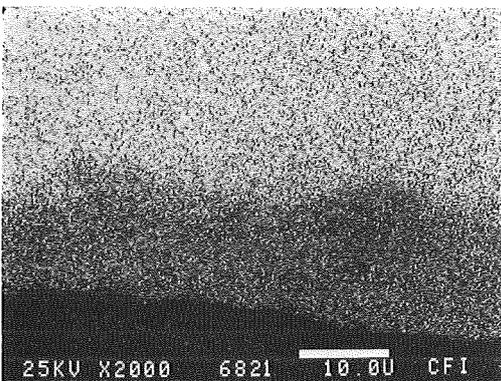


Bild 95c: Si-Verteilung

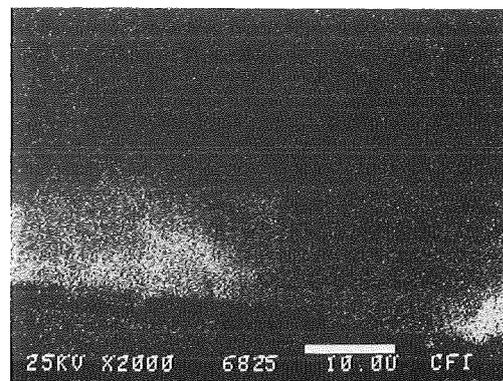


Bild 95d: Ca-Verteilung

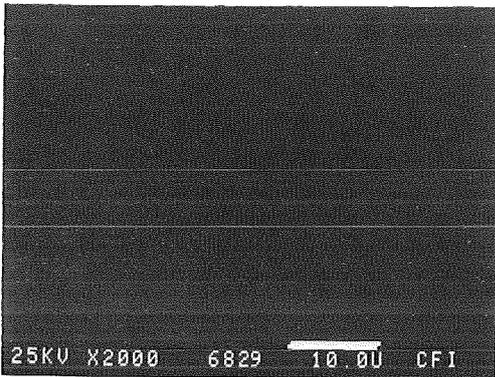


Bild 95e: Fe-Verteilung

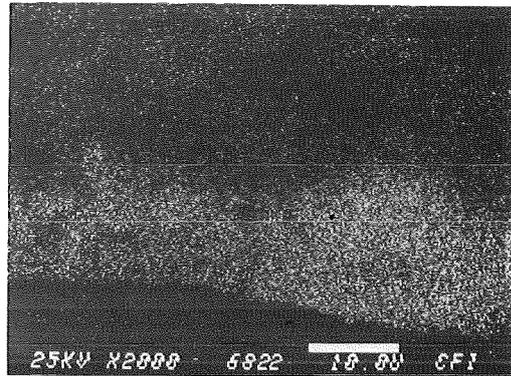


Bild 95f: Mg-Verteilung

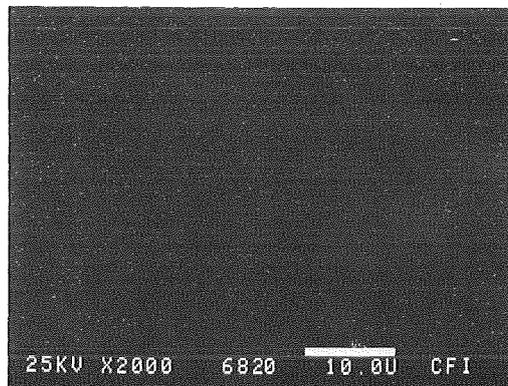


Bild 95g: Al-Verteilung

Bild 95: REM-Aufnahmen; Übersicht und Elementverteilung in der Oxidschicht, Qualität D, 1200 °C, Standzeit 1422 min

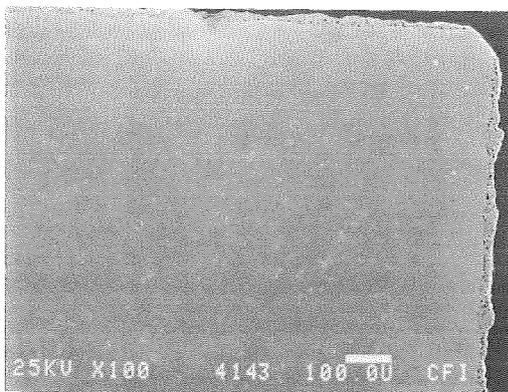


Bild 96a:

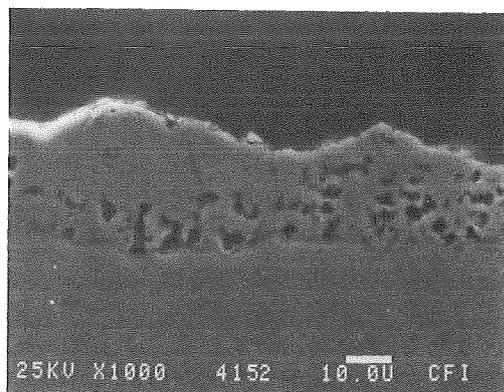


Bild 96b:

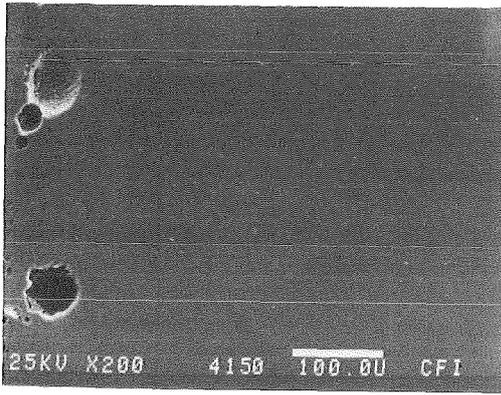


Bild 96c:

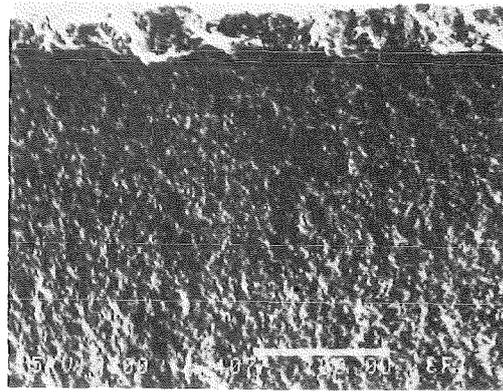


Bild 96d:

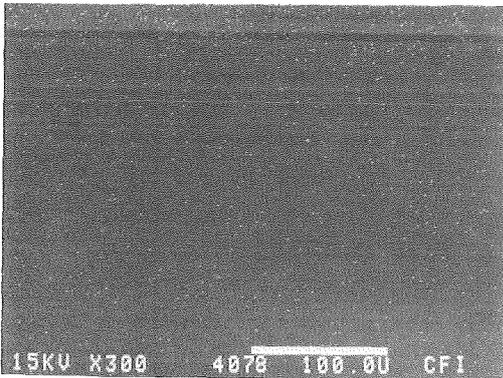


Bild 96e:

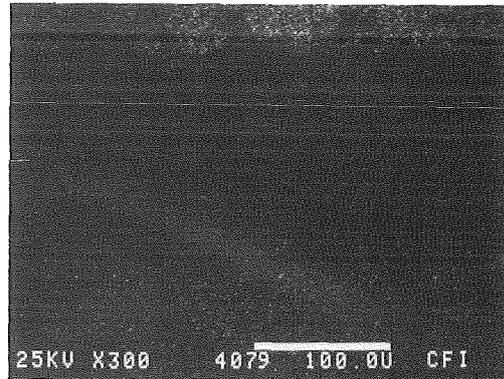


Bild 96f:

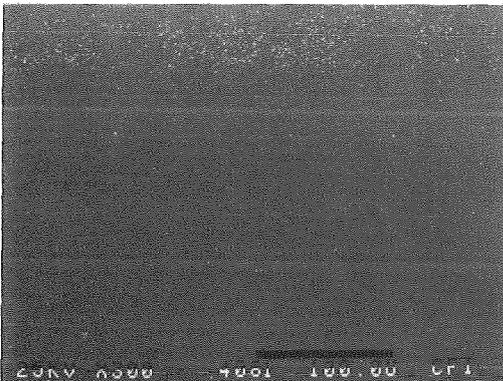


Bild 96g:

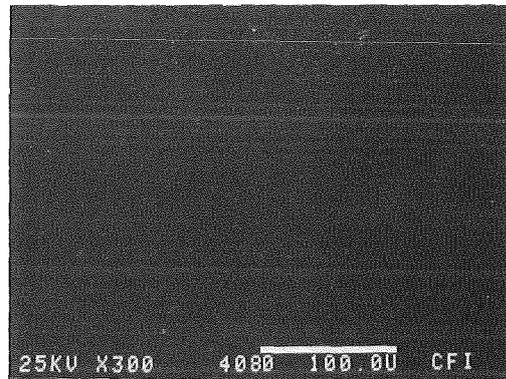


Bild 96h:

Bild 96: REM-Aufnahmen; Schliff parallel zur Bruchfläche
Durch Oxidation beeinflusste Randzone der Qualität D

- a) durch einen hellen Saum gekennzeichnete oxidationsbeeinflusste Zone
- b) poröse rissige Oxidschicht
- c) pits unterhalb der Oxidschicht
- d) Übersichtsaufnahme der oxidationsbeeinflussten Zone für Elementverteilung
- e) O - Verteilung
- f) Mg-Verteilung
- g) Ca-Verteilung
- h) Al-Verteilung

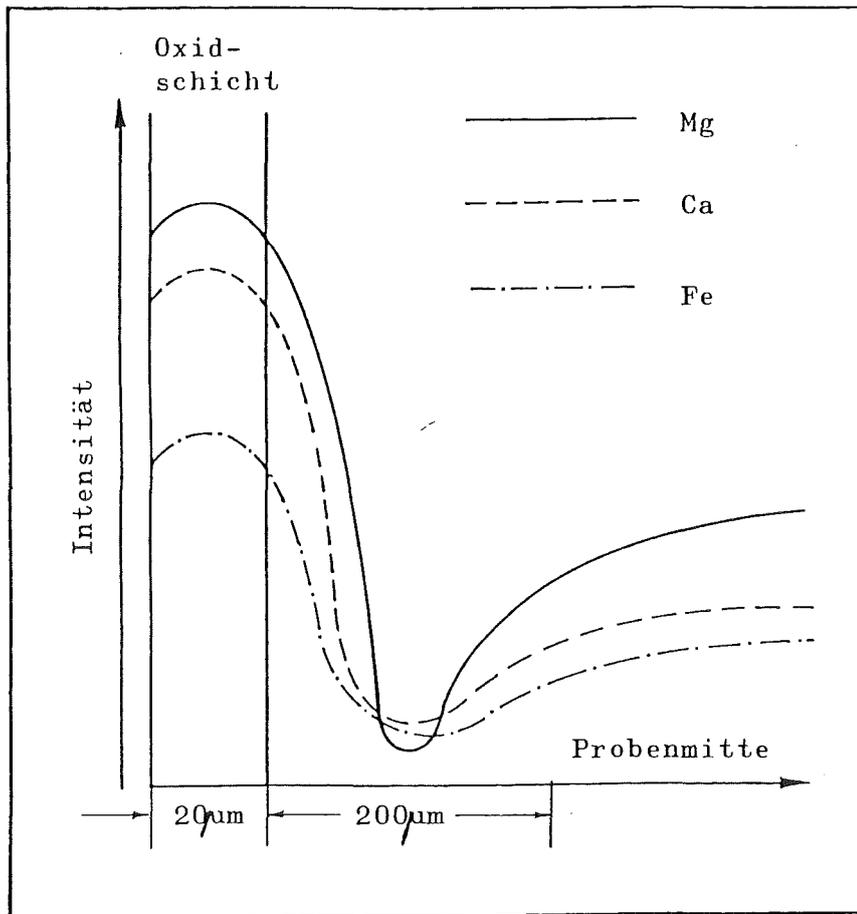


Bild 97: Schematische Darstellung der Elementverteilung in der durch Oxidation beeinflussten Zone

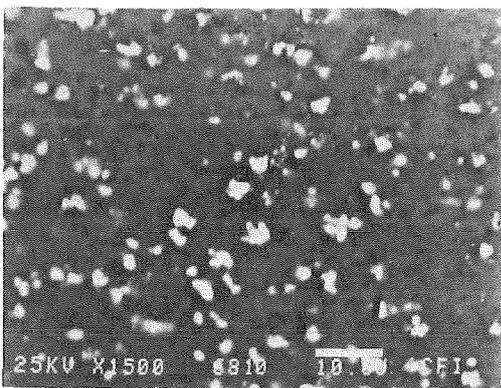


Bild 98a:

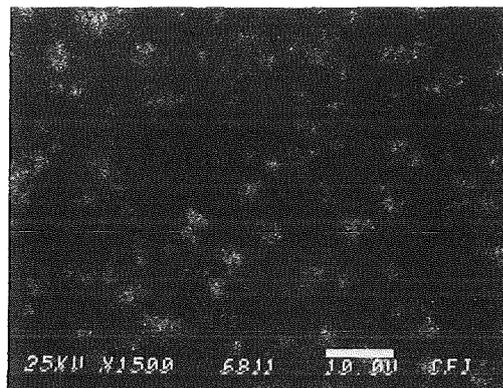


Bild 98b:

Bild 98: REM-Aufnahmen

- a) geglühte (1 Std. bei 1250 °C) Oberfläche der Qualität E
- b) Fe-Verteilung zu Bild 98a



Bild 99a:

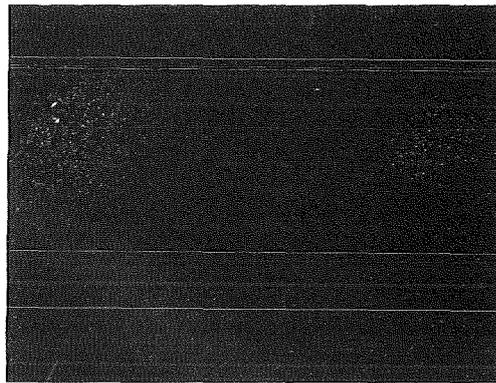


Bild 99b:

Bild 99: REM-Aufnahmen

- a) Bruchfläche Qualität B (1300 °C, Standzeit 71,6 min)
- b) Fe-Verteilung zu Bild 99a (zugehörige Fe-Verteilung)

8. Diskussion

8.1 Einfluß der Gefügeausbildung und der Zusammensetzung der HPSN-Qualitäten auf das verzögerte Bruchverhalten

Die beim Heißpressen zum Verdichten der Si_3N_4 -Pulver benötigten flüssigen Phasen, die aus dem SiO_2 , das im Si_3N_4 -Pulver enthalten ist, den Verunreinigungen und den hinzugefügten Sinterhilfsmitteln bestehen, müssen wegen ihrer unterschiedlichen Zusammensetzung und Menge auch das Hochtemperaturverhalten der HPSN-Qualitäten beeinflussen. Die im HPSN an den Korngrenzen, bevorzugt an den Kornstoßstellen vorliegende zweite Phase (erstarrte flüssige Phase), ist in der Regel, zumindest bei der Verwendung von MgO als Sinterhilfe, amorph und kann somit als Glasphase betrachtet werden. Gläser werden anstelle eines Schmelzpunktes durch die Transformationstemperatur charakterisiert, bei der eine Zähigkeit von 10^{13} Poise vorliegt. Oberhalb der Transformationstemperatur ist das viskose Fließen möglich. Die sehr hohe Transformationstemperatur des reinen SiO_2 -Glasses wird durch die Einlagerung von Metall-Ionen herabgesetzt.

Die Verformung spröder Werkstoffe ist durch die Erhöhung der Temperatur möglich. Für solche Prozesse, die zum "Hochtemperatur-Kriechen" führen, sind Mechanismen notwendig, die erst durch Temperaturen oberhalb einer bestimmten Mindesttemperatur aktiviert werden. Bei allen Hochtemperaturkriechprozessen spielen die Diffusionsvorgänge eine Rolle, und diese sind in vielen Fällen geschwindigkeitsbestimmend.

Wegen der geringen Beweglichkeit der Versetzungen in vielen keramischen Stoffen kommt den Korngrenzen besondere Bedeutung zu. Das Gefüge von HPSN (mit Sinterzusätzen heißgepreßt) ist daher besonders für das viskose Abgleiten der Si_3N_4 -Kristalle entlang der Korngrenzen geeignet. Korngrenzengleiten, die Bewegung von benachbarten Körnern relativ zueinander, kann neben einem viskosen Prozeß in einer als zweite Phase anzusehenden amorphen Schicht angesehen, aber auch durch Modelle für Versetzungs- und Diffusionsmechanismen beschrieben werden. Die neben dem Korngrenzengleiten zur Wahrung der Gefügekontinuität langsam ablaufenden Akkommodationsprozesse sind bei größeren Verformungsgeschwindigkeiten nicht in der Lage, Abgleitvorgänge ohne die Entstehung von Rissen und Poren (Tripelpunktkeilrisse und Cavities) zu ermöglichen. Dieses Phänomen kann mit der Rasterelektronenmikroskopie sichtbar gemacht werden (Bild 9).

Die aufeinanderfolgende Bildung von Tripelpunktkeimen bzw. kleinen Keilrissen (der Primärbereich des Kriechens wird hierdurch charakterisiert) kann unmittelbar nach dem Einsetzen der Kriechverformung beginnen. Während des stationären Kriechens (Sekundärbereich) bilden sich Keilrisse bzw. wachsen die Keilrisse proportional zur Kriechrate. Die durch die Verformung bedingte Mikrorißbildung bewirkt eine Herabsetzung der Duktilität / 235, 236 / und gleichzeitig eine Dichteabnahme / 237, 238 / . Eine Dichteabnahme wurde jedoch für alle MgO-haltigen HPSN-Qualitäten gefunden (Tabelle 12). Die Poren und Risse können zusammenwachsen und dadurch zu frühzeitigem Bruch der Probe oder des Bauteiles führen. Bei hohen Temperaturen können jedoch thermisch aktivierte Ausheilvorgänge den Bruch der Pro-

be verzögern.

Die Temperatur beim Heißpressen, bei der der Verdichtungsbeginn gemessen wird, muß also ebenfalls abhängig von Art und Menge der im SiO_2 -Glas eingelagerten Metallionen sein. Diese Temperatur ist in Tabelle 14 zusammen mit der aus Tabelle 7 errechneten Zusammensetzung der HPSN-Qualität dargestellt. Die Qualität D mit dem höchsten Anteil an Verunreinigungen zeigt wegen der geringsten Viskosität der Korngrenzenphase aller 5 HPSN-Qualitäten auch den frühesten Erweichungsbeginn. Obwohl Qualität C den höchsten MgO-Anteil aufweist, liegt der Erweichungsbeginn oberhalb dem der Qualität A und B. Das kann durch den sehr geringen Eisenanteil und, da Kalzium die deutlichste Reduzierung der Viskosität der Korngrenzenphase bewirkt, durch den geringeren Kalziumanteil erklärt werden (Tabelle 7). Entsprechend der durch die geringere Viskosität bedingten, bei tieferer Temperatur einsetzenden Erweichung ist auch mit einem bei tieferen Temperaturen einsetzenden Verformungsbeginn bei Belastung oder mit einer stärkeren Verformung bei gleicher Temperatur zu rechnen. Das konnte unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Korngröße und Kornform bestätigt werden. Während Qualität E nur eine geringe Gesamtverformung - unabhängig von der Temperatur - auch bei langen Standzeiten zuließ, zeigten die MgO-haltigen Qualitäten eine deutliche Temperaturabhängigkeit (Bild 45 - 49). Extrapoliert man die 1100°C -Kurve auf 10^4 min., so korrelieren die Gesamtverformungen (Randfaserdehnungen) etwa mit den Erweichungstemperaturen T_E .

- Qualität D:	$T_E = 1370^\circ\text{C}$	$\epsilon = 7,1 \%$
- Qualität B:	$T_E = 1405^\circ\text{C}$	$\epsilon = 7,0 \%$
- Qualität A:	$T_E = 1450^\circ\text{C}$	$\epsilon = 4,9 \%$
- Qualität C:	$T_E = 1510^\circ\text{C}$	$\epsilon = 5,0 \%$
- Qualität E:	$T_E = 1565^\circ\text{C}$	$\epsilon = 2,3 \%$

	HPSN-Qualität				
	A	B	C	D	E
Si ₃ N ₄ (α und β)	90,00	87,50	86,50	77,00	81,00
Si ₂ ON ₂	-	-	-	8,00	-
Si frei	-	-	-	-	3,00
FeSi	< 3,00	< 3,00	-	3,00	-
FeSi ₂	-	-	-	-	< 3,00
SiO ₂	2,01	2,78	1,71	1,16	2,85
N ₂ im Glas	0,16	0,98	0,99	1,15	1,41
SiC	0,80	0,47	0,87	0,77	1,00
C frei	-	0,26	0,11	-	-
± Me + O _{Rest}	4,43	5,35	6,92	9,13	9,07
Analysensumme	<100,43	<100,32	97,12	100,18	<99,78
Verdichtungsbeginn: Temperatur [°C]	1450	1405	1510	1370	1565
1. Abfall von n: Temperatur [°C]	≤1100	≤1100	≤1150	≤1100	≤1200
Änderung von n: RT	56	> 100			
1000 °C	↓	↓		~93	
1100 °C	36	58,5	> 100	26,6	
1150 °C			50,6		90,8
1200 °C					↓ 42
1. E-Modul-Änderung	1095	1077	1133	945	~1190
2. E-Modul-Änderung Temperatur[°C]	1180	1150	~1196	1020	-

Tabelle 14: Verdichtungsbeginn, E-Modul-Änderung, Abfall des Reißempfindlichkeitsparameters, Materialzusammensetzung

Trotz des höheren MgO-Anteils der Qualität C gegenüber Qualität A ist die Gesamtverformung bei gleicher Biegespannung bei 10⁴ min. in etwa gleich, doch wird sie bei Qualität C durch eine bessere Gefügeausbildung (vollständige Umwandlung von α- in β-Si₃N₄) sowie durch die hohe Feinkörnigkeit und bessere Verzahnung bestimmt. Eine Temperatursteigerung ermöglicht jedoch der mehr Korngrenzsubstanz enthaltenden Qualität C eine deutlich höhere Verformung, da mehr Glasphase in die an den Tripelpunkten entstandenen Keilrisse nachfließen kann, und somit ein über längere Zeiten wirksamer Ausheilvorgang den Bruch der Probe verzögert.

Der Rißempfindlichkeitsparameter n (steigender n -Wert bedeutet eine zunehmende Unempfindlichkeit gegen Rißausbreitung, und ein Abfall des n -Wertes bedeutet somit einen sinkenden Widerstand gegen Rißwachstum) der verschiedenen Qualitäten zeigt eine unterschiedlich starke Abnahme mit steigender Temperatur (siehe auch Bild 37 und Tabelle 14). Die erste deutliche Abnahme wird um $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ festgestellt. Das ließ vermuten, daß aufgrund der in Kapitel 3 beschriebenen Mechanismen zur Kriechverformung und zur Rißbildung eine Übereinstimmung zwischen dem Erweichungs-, Verformungs- und Rißwachstumsverhalten besteht. Denn bei HPSN-Qualitäten mit einer hohen Verformungs- oder Kriechneigung, also solchen, deren Korngrenzenphase eine geringere Viskosität bei der gleichen Temperatur als kriechbeständigere HPSN-Qualitäten aufweisen, müssen sich, entsprechend dem in Bild 8 gemachten Modell für das Korngrenzen Gleiten und das Rißwachstum, unter gleichen Beanspruchungen eine größere Zahl von Tripelpunktkeilrissen bilden. Das bedeutet aber, daß die Rißempfindlichkeit, charakterisiert durch einen kleinen n -Wert, zunimmt. Stellt man also den Erweichungstemperaturen die Temperaturen gegenüber, bei denen der n -Wert deutlich abfällt (Tabelle 14), sieht man ebenfalls eine gute Korrelation. Aufgrund der anderen Beanspruchung beim Heißpressen - der Preßdruck liegt nur unter 35 N/mm^2 gegenüber den wesentlich höheren Biegespannungen - und weil sich beim Heißpressen erst eine Korngrenzenphase ausbildet, liegt das Temperaturniveau, bei der die Erweichung festgestellt werden konnte, höher. Die HPSN-Qualität mit der höchsten Erweichungstemperatur zeigt auch erst bei höheren Temperaturen als die anderen Qualitäten einen Abfall des n -Wertes.

In ähnlicher Weise, wie der Rißempfindlichkeitsparameter n mit steigender Temperatur ab- bzw. die Rißempfindlichkeit zunimmt, nimmt auch die Gesamtverformung zu. Eine Ausnahme bildet allerdings die kriechbeständigere Y_2O_3 -dotierte Qualität E. Einen Abfall des n -Wertes bei $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ steht keine Zunahme der Randfaserdehnung gegenüber. Das kann durch die Viskosität nicht mehr allein erklärt werden. Betrachtet man jedoch die Gefüge-

ausbildung (sehr dünne langgestreckte stark verzahnte Si_3N_4 -Nadeln, die auch bei hohen Temperaturen keine plastische Verformung zulassen) und vergleicht dieses Gefüge mit dem der MgO-haltigen HPSN-Qualitäten, bei denen die Si_3N_4 -Kristalle weniger in Richtung der kristallographischen c-Achse gerichtet gewachsen sind so ist einleuchtend, daß nur geringe Relativbewegungen der Si_3N_4 -Kristalle bei dem "starren" Gefüge der Qualität E auftreten können. Wegen der Behinderung der Relativbewegung (Korngrenzengleiten) sind daher höhere Spannungen erforderlich, um den Bruch der Prüfkörper zu erzielen. Durch die höheren Spannungen kann einerseits der Widerstand gegen das Herausziehen einzelner Si_3N_4 -Kristalle (pull out) überwunden werden, was wegen der Länge der Si_3N_4 -Kristalle, falls diese senkrecht zur Zugfläche stehen, eine beträchtliche Reißverlängerung bedeutet; andererseits ist eine Reißverlängerung nur möglich, wenn die Si_3N_4 -Kristalle brechen. Beides, sowohl eine große Anzahl der herausgezogenen wie auch der gegenüber MgO-haltigen HPSN höhere Anteil an transkristallin gebrochenen Kristallen, ist für die in Standzeitversuchen gebrochenen Biegeproben der Qualität E typisch. Das ist wahrscheinlich auch der Grund dafür, daß bei dieser Qualität keine Zone des langsamen Reißwachstums festgestellt werden konnte. Die Bruchflächen ähneln selbst nach langen Standzeiten einer bei Raumtemperatur gebrochenen Probe. Eine Bestätigung dafür ist auch der im untersuchten Temperaturbereich (bis 1300°C) nahezu gleichbleibende K_{IC} -Wert / 63, 84 / . Für MgO-dotierte Proben wird dagegen ab 900°C ein starker Anstieg von K_{IC} gemessen / 63, 84 / . Ebenfalls kann bei 900°C bei den MgO-haltigen Qualitäten die Abnahme des E-Moduls einsetzen / 63, 84 / .

Eine weitere Erklärung liefert jedoch auch die Viskosität der Y-Silikatphase. Der gegenüber MgO-dotierten HPSN-Qualitäten bei höheren Temperaturen einsetzende Erweichungsbeginn deutet auf eine höher viskose Korngrenzenphase hin. Hochviskose Korngrenzenphasen bilden aufgrund einer schlechteren Benetzung der Korngrenzen durch diese Silikatphase einen größeren Flächenwinkel zwischen den Si_3N_4 -Kristallen (d. h. kein kontinuier-

licher Übergang der durch die Silikatphase gebildeten Oberfläche auf die Oberfläche der Si_3N_4 -Kristalle) / 114, 179 / . Aufgrund der schlechteren Benetzung ist jedoch zu erwarten, daß wegen der fehlenden "Gleitschicht" zwischen den Si_3N_4 -Kristallen ein hoher Kriechwiderstand gemessen wird, da die Korngrenzenphase die Si_3N_4 -Kristalle nicht umhüllt, sondern an den Kornstoßstellen konzentriert ist. Sehr saubere MgO-haltige HPSN-Qualitäten zeigen daher oft eine geringere Raumtemperaturfestigkeit (vergleiche auch Qualität C und D), wenn der Verzahnungsgrad etwa der gleiche ist. Das konnte durch Kriechuntersuchungen (siehe auch Tabelle 9) bestätigt werden. Im Gegensatz zu den niederviskosen Korngrenzenphasen der MgO-haltigen Qualitäten, die durch Nachfließen in die sich während des Korngrenzengleitens gebildeten Tripelpunktkeilrisse zur Rißausheilung beitragen können, muß dieser Effekt bei hochviskosen Korngrenzenphasen nicht vorhanden sein. REM-Aufnahmen von Bruchflächen der Qualität E mit scharfen Korngrenzen (Bild 69) gegenüber den verschwommenen Korngrenzen der Qualität B (Bild 65) können zur Bestätigung herangezogen werden. Wird die Temperatur bei der Y_2O_3 -haltigen Qualität noch weiter gesteigert, so kann, wie Kriechversuche (Tabelle 9) gezeigt haben, die Yttriumsilikatphase die Viskosität erreichen, die die MgO-haltigen Qualitäten bei tieferen Temperaturen aufweisen. Der Spannungsexponent $n^* = 1$ wie die Aktivierungsenergie weisen dann auf viskoses Korngrenzengleiten hin.

Die bei unterschiedlichen Temperaturen unterschiedliche Viskosität aufweisenden Korngrenzenphasen können die Gesamtverformung ξ wie auch die Verformungsgeschwindigkeit $\dot{\xi}$ erklären. Da jedoch auch die Bildung von Tripelpunktkeilrissen aufgrund mangelnder Akkommodation in unmittelbarem Zusammenhang mit dem Verformungsverhalten zu sehen ist, wird auch die langsame Rißausbreitung durch die Viskosität der zweiten Phase beeinflusst. Die aus den während des Standzeitversuches gemessenen Verformungen berechneten Verformungsgeschwindigkeiten $\dot{\xi}$ kurz vor dem Probenbruch (siehe Bild 41) sind in einem Arrhenius-Diagramm aufgetragen (Bild 50-53). Die daraus berechneten Aktivierungsener-

gien streuen aufgrund der unterschiedlichen Biegespannungen ziemlich stark und liegen zwischen 140 und 1600 KJ/mol. Da die unterschiedlichen Verformungsgeschwindigkeiten nicht an einem einzigen Prüfkörper, sondern an mehreren Prüfkörpern gemessen wurden, was wegen unterschiedlicher Dichte bzw. Materialzusammensetzung zu unterschiedlichen Ergebnissen führen kann, sollten die extremen Aktivierungsenergien, vor allen Dingen auch wegen der geringen Anzahl der Meßpunkte, unberücksichtigt bleiben.

Berücksichtigt man nur die Aktivierungsenergien, die aus Verformungsgeschwindigkeiten, die mehrfach belegt sind, berechnet wurden, so schränkt sich der Bereich auf 400 - 1100 KJ/mol ein. Die aus Kriechuntersuchungen an HPSN berechneten Aktivierungsenergien liegen in der Regel zwischen 500 und 650 KJ/mol. Das entspricht der Aktivierungsenergie für das viskose Fließen von Silikatgläsern / 174, 184 / . Jedoch werden auch geringere Aktivierungsenergien (80 - 140 KJ/mol) für den Fall der diffusionsgesteuerten Korngrenzengleitung genannt. Die Höhe dieser Aktivierungsenergie entspricht der, die für Diffusion von Alkaliionen in Glas angegeben wird / 44, 102, 183, 239 / .

Alle in der Literatur gemachten Angaben der Aktivierungsenergien wurden aus Kriechmessungen erhalten, die in der Regel nach wenigen Stunden abgebrochen wurden, oder sie stammen aus kurzzeitigen Lastwechselversuchen. In beiden Fällen ging man von der Annahme aus, daß der stationäre Zustand erreicht sei. Zur Bestimmung der Aktivierungsenergien wurden also meist Kriechgeschwindigkeiten nach gleichlangen Zeiten verglichen. Langzeitmessungen an HPSN / 108 / haben jedoch gezeigt, daß der vermeintliche stationäre Zustand meist nur sehr ungenau bestimmt werden kann, und daß es günstiger ist, Kriechgeschwindigkeiten bei gleichen Randfaserdehnungen zu vergleichen, statt nach gleichen Zeiten. Die so bestimmten Aktivierungsenergien liegen zwischen 700 und 1050 KJ/mol, statt zwischen 300 und 500 KJ/mol, wie sie an der gleichen HPSN-Qualität, jedoch un-

ter der Benutzung des Vergleichs der gleichen Zeiten in der gleichen Anlage und unter gleichen Bedingungen bestimmt wurden.

Aus an HPSN bei hohen Temperaturen durchgeführten Reißgeschwindigkeitsmessungen ergaben sich Aktivierungsenergien zwischen 500 und 900 KJ/mol / 73, 77, 85, 93, 191, 192 / , die somit im gleichen Bereich liegen, der für das Kriechen von HPSN angegeben wird. Die in dieser Arbeit durch Standzeitmessungen bestimmten Aktivierungsenergien liegen ebenfalls im gleichen Bereich. Aufgrund der Übereinstimmung der Aktivierungsenergien kann angenommen werden, daß der Mechanismus des langsamen Reißwachstums - wie im Modell (Bild 8) dargestellt - der gleiche ist, der die plastische Deformation durch viskoses Korngrenzgleiten beim Kriechen von HPSN hervorruft, da nichtakkommodiertes Korngrenzgleiten auch stets mit Mikrorißbildung und Reißwachstum verbunden ist. Das kann auch durch die vorher gemachten Beobachtungen und Überlegungen hinsichtlich der Korrelation der Erweichungstemperatur mit dem Abfall des Reißempfindlichkeitsparameters n und der Randfaserdehnung bestätigt werden. Ein weiteres Anzeichen dafür ist auch der ähnliche Verlauf der Randfaserdehnung bei Probenbruch in Abhängigkeit von der Spannung. Die aus dem Diagramm (Bild 44) berechnete Geradengleichung 54 wird im gemessenen Temperaturbereich unabhängig von Temperatur oder Standzeit und sogar für jede untersuchte HPSN-Qualität erfüllt. Das läßt die Vermutung zu, daß in allen Fällen der gleiche Mechanismus abläuft, d. h. Begrenzung der Bruchdehnung durch nichtakkommodiertes Korngrenzgleiten. Materialien mit hohem Kriechwiderstand werden auch nur geringe Verformungen zulassen. Bei stark kriechenden Materialien dahingegen führen hohe Spannungen zu hohen Verformungsgeschwindigkeiten und wegen sehr schneller Bildung von Tripelpunktkeilrissen zum Bruch, ehe eine starke Deformation eintreten kann. Geringe Bruchspannungen lassen nach entsprechenden Standzeiten starke Deformation durch Korngrenzgleiten zu. Doch müssen sich zur Wahrung der Gefügekontinuität auch hier Risse bilden. Die Abgleitung wird

wahrscheinlich wegen der langen Standzeiten bzw. geringeren Verformungsgeschwindigkeiten besser akkommodiert. Zuletzt sind dann aber doch so viele Tripelpunktkeilrisse entstanden oder zusammengelaufen bzw. der Riß ist soweit fortgeschritten, daß der Bruch eintritt. Die Bruchdehnung ϵ_B kann auch mit der Zeit bis zum Bruch t_B mit Hilfe der Monkman-Grant-Beziehung / 240 / oder durch Integration der Kriechgeschwindigkeitsgleichung 15 in den Grenzen $\dot{\epsilon} = 0$ bis ϵ_B und $t = 0$ bis t_B mit der stationären Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_{stat}$ verknüpft werden:

$$\epsilon_B = \dot{\epsilon}_{stat} \cdot t_B \quad (55)$$

mit
$$\dot{\epsilon}_{stat} = \frac{d\epsilon}{dt} = A^* \cdot \sigma^{n^*} \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (56)$$

wobei die Bezeichnung wie in Gleichung 15, Kapitel 3.1 verwendet werden.

Unter Voraussetzung eines ähnlichen Gefügeaufbaus und für konstante Spannungen erhält man durch Einsetzen von Gleichung 56, in Gleichung 55 und durch Logarithmieren

$$\ln \epsilon_B = \ln A^* + n^* \ln \sigma - \frac{Q}{RT} + \ln t_B \quad (57)$$

Wegen der entgegengerichteten Vorzeichen des Temperaturterms und des Zeitterms in Gleichung 57 kann die gleiche Bruchdehnung bei gegebener Spannung durch zwei Wege eingestellt werden:

- a) durch höhere Temperaturen bei geringeren Standzeiten
- b) durch längere Standzeiten bei geringeren Temperaturen

Da mit Gleichung 57 die maximale Dehnung bis zum Bruch nur für den stationären Fall und nicht für den gesamten Kriechbereich erhalten wird, ist ein Vergleich mit Gleichung 54, Kapitel 7.2, mit der die maximal mögliche Gesamtdehnung (Bruchdehnung) für alle gemessenen HPSN-Qualitäten berechnet werden können, nur dann zulässig, wenn gleiche Bedingungen vorherrschen und wenn

der stationäre Bereich sehr groß gegen den instationären Bereich (siehe z. B. Bild 41b) und die Dehnung während des instationären Zustandes klein gegenüber der Gesamtdehnung ist.

Aus Gleichung 54 folgt

$$\ln \epsilon_B = \ln C - b \ln \sigma \quad (58)$$

Mit Gleichung 58 in Gleichung 57 erhält man die Standzeit als Funktion der Spannung und der Temperatur:

$$\ln t_B = \ln C - b \ln \sigma - \ln A^* + \frac{Q}{RT} - n^* \ln \sigma \quad (59)$$

oder nach Zusammenfassen der Konstanten zu einer neuen Konstanten B

$$\ln t_B = B - \ln \sigma (b + n^*) + \frac{Q}{RT} \quad (60)$$

Da b ungefähr 1,8 ist und für n* bei Korngrenzgleiten ungefähr 1 erhalten wird, ist die Zeit bis zum Bruch

$$\ln t_B = B + \frac{1}{T} \cdot \frac{Q}{R} - 2,8 \ln \sigma \quad (61)$$

d. h., je höher die Temperatur bei gleichbleibender Spannung, desto geringer ist die Lebensdauer, oder je tiefer die Temperatur, desto höher ist die zu erwartende Standzeit.

Eine Schädigung des Materials durch langsames Rißwachstum kann auch bei Temperaturen unterhalb des Erweichungsbereiches der Korngrenzenphase festgestellt werden. Übersteigt der Spannungsintensitätsfaktor an irgendeinem Defekt einen kritischen Wert, so kommt es zur Rißverlängerung bzw. bei Erreichen einer kritischen Rißlänge zum Bruch der Probe, es sei denn, daß unterkritische Bedingungen vorgefunden werden. Das ist einmal möglich durch die Abnahme der Spannungen, zum anderen durch Abnahme der Spannungskonzentration an der Rißspitze durch Rißverzweigung (Verteilung der Spannung auf zwei oder mehrere Risse), und bei höheren Temperaturen auch durch Rißabstumpfung

und durch Rißausheilung. Da im unteren Temperaturbereich das Rißwachstum bzw. der Rißempfindlichkeitsparameter nicht mehr von der Viskosität der Korngrenzenphase und von der Verformung abhängen, können als Einflußgrößen nur noch die Gefügeparameter (Kornform, Korngröße und Verzahnung) sowie die Art, Menge, Haftung und Benetzung der Korngrenzenphasen angenommen werden. Die wegen unterschiedlicher Zusammensetzung der Korngrenzenphasen bei tiefen Temperaturen deutlich verschiedenen Benetzungswinkel zwischen den Si_3N_4 -Kristallen und den Korngrenzenphasen gleichen sich bei Temperaturen, die weit über den Erweichungstemperaturen (1000 - 1200 °C) dieser Korngrenzenphasen liegen, an. Aufgrund der beim Heißpressen verwendeten Temperaturen, die mit 1700 - 1800 °C deutlich über dem Erweichungsbereich der Korngrenzenphasen liegen, kann daher für alle 5 HPSN-Qualitäten in etwa die gleiche Benetzung und Haftung der Korngrenzenphasen an den Si_3N_4 -Kristallen angenommen werden, d. h. die Einflußgrößen reduzieren sich bei gleicher Festigkeit der Korngrenzenphasen auf die Gefügeausbildung. Die Zunahme der n-Werte mit abnehmender Temperatur wurde auch durch Standzeitmessungen (nur Qualität A) und durch dynamische Rißausbreitungsexperimente bei Raumtemperatur bestätigt (Bild 30, 32 und 37).

Das Einsetzen der Erweichung kann durch Messung des Elastizitäts-Moduls deutlich gemacht werden. Ein deutlicher Abfall des E-Moduls weist auf einsetzende Erweichung hin. Für MgO-haltige Materialien liegt die Erweichung in der Regel zwischen 900 und 1100 °C, und für Y_2O_3 -haltige Qualitäten - je nach Kristallisationsgrad der Korngrenzenphase - zwischen 1100 und 1300 °C / 63, 84 / . Bild 100 zeigt einen E-Modul-Verlauf der Qualität B über der Temperatur. Kontrollierte Bruchversuche zeigen, daß der Rißempfindlichkeitsparameter von Raumtemperatur bis zum Beginn der Erweichung sich nicht verändert / 63, 84 / . Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen (Bild 37 und Tabelle 14) zeigen ein ähnliches Verhalten. So bleibt z. B. der n-Wert der Qualität E von Raumtemperatur bis 1150 °C auf dem gleichen Niveau.



Rißausbreitung der Riß nicht so schnell kritisch werden kann, ist der höhere n-Wert der Qualität erklärbar.

Neben den Gefügeparametern bestimmt auch die Verteilung und die Festigkeit dieser Korngrenzenphasen die Materialfestigkeit und den Rißempfindlichkeitsparameter.

Bei Temperaturen oberhalb des Erweichungsbereiches der Korngrenzenphasen werden die Rißwachstumsmechanismen durch Vorgänge vor der Rißspitze, der sogenannten Prozeßzone, durch Kriechmechanismen wie Abgleitvorgänge und Bildung von cavities überlagert. Neben den dort ablaufenden Prozessen erfolgt eine weitere Überlagerung durch Oxidation wie auch durch diffusionsbedingte Rißausheilung und Rißabstumpfung (siehe Kapitel 3). Das wie auch die Rißverzweigung und drastische Richtungsänderung des Rißverlaufs führt zu unterschiedlichen Verformungs- wie auch Rißausbreitungsgeschwindigkeiten und charakterisiert insbesondere die Zone des langsamen Rißwachstums. Diese Zone weist aufgrund der langsamen Rißausbreitung eine deutlich rauhere Bruchfläche auf und ist leicht von dem Gebiet des schnellen Rißwachstums zu unterscheiden (Bild 92). Die wechselnden Verformungsgeschwindigkeiten (Bild 42) sind typisch für Prüfkörper, die durch langsamen Rißfortschritt gebrochen bzw. geschädigt sind. Unter Verwendung der aus der Rißlänge und Standzeit berechneten mittleren Rißgeschwindigkeit lassen sich in etwa die Zeiten bestimmen, nach denen die Rißfront eine ausgeprägte Richtungsänderung - auf der Bruchfläche z. T. durch ein Bruchwellental bzw. einen Bruchwellenberg sichtbar - erreicht hat. Die so berechneten Zeiten zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Zeiten, bei denen eine Unstetigkeit, d. h. Verformungsgeschwindigkeitszu- bzw. -abnahme, festgestellt wurde (siehe auch Bild 101 und 102). Trägt man die aus den Rißlängen berechneten mittleren Rißgeschwindigkeiten im Arrhenius-Diagramm auf und verbindet die Punkte gleicher Biegespannung, so ergeben sich Geraden, aus denen sich wiederum Aktivierungsenergien berechnen lassen, die in der gleichen Größenordnung liegen wie die, die aus Kriech- oder Rißwachstumsuntersuchungen und aus den in dieser Arbeit verwendeten Verformungsgeschwindigkeiten erhalten .

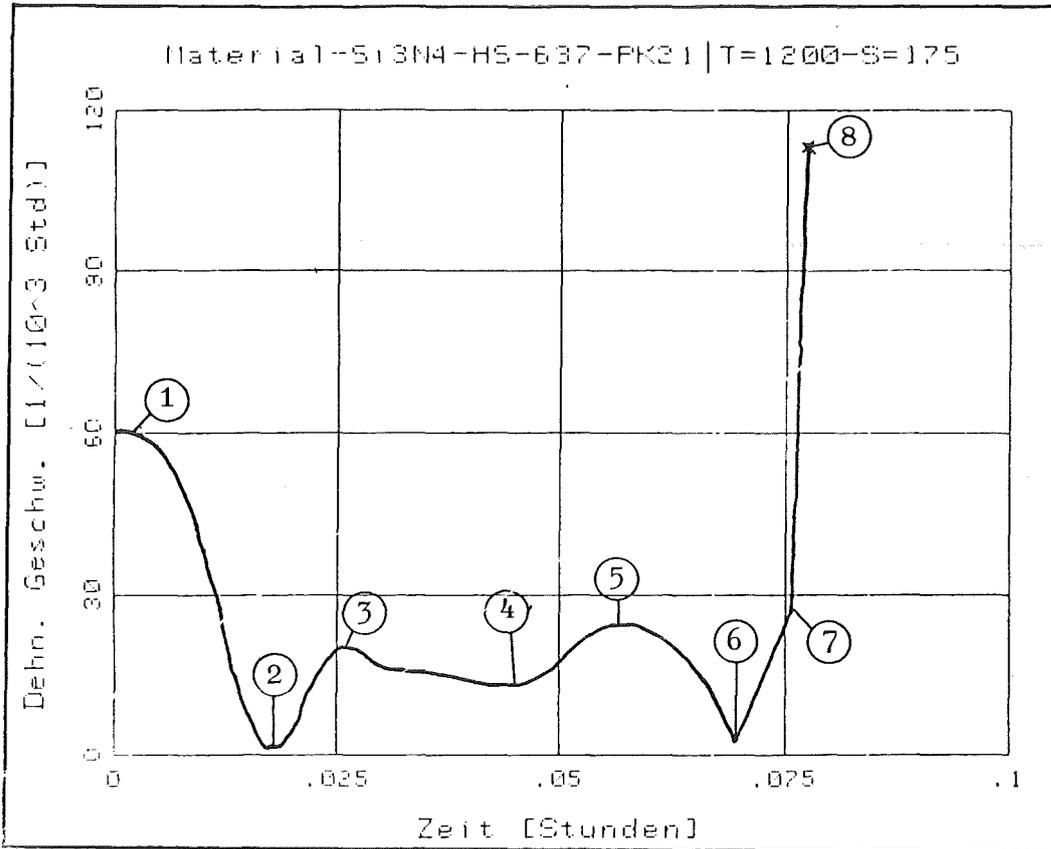
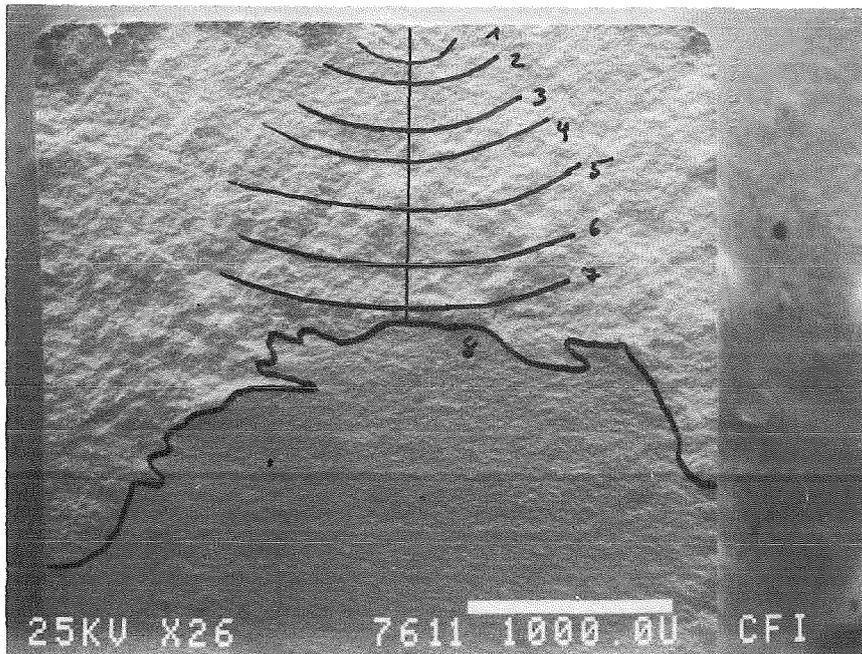


Bild 101: $\dot{\epsilon}$ -Verlauf über die Zeit der Qualität D
(1200 °C, 175 N/mm²)



Abschätzung der Reißgeschwindigkeitsänderung aus der Lage bzw. dem Abstand der Bruchwellen und Vergleich mit den Änderungen der Dehnungsgeschwindigkeit aus der Durchbiegung

mittlere Reißgeschwindigkeit = kritische Reißlänge : Standzeit
 Zeitpunkt der Änderung der Reißgeschwindigkeit =
 Abstand der Bruchwelle von der Randfaser :
 mittlere Reißgeschwindigkeit

kritische Reißlänge = 1,585 mm
 Standzeit = 278,4 sec
 mittlere Reißgeschwindigkeit = $5,69 \cdot 10^{-3}$ mm/sec

Abstand der Bruchwellen von der beanspruchten Randfaser	Zeitpunkt der Änderung der Reißgeschwindigkeit	Zeitpunkt der Dehnungsgeschwindigkeitsänderung
1. Welle bei 0,151 mm	0,07 min	0,08 min
2. Welle bei 0,348 mm	1,02 min	1,09 min
3. Welle bei 0,556 mm	1,63 min	1,56 min
4. Welle bei 0,722 mm	2,11 min	2,63 min
5. Welle bei 1,054 mm	3,09 min	3,43 min
6. Welle bei 1,369 mm	4,01 min	4,17 min
7. Welle bei 1,535 mm	4,49 min	4,53 min
8. Welle bei 1,585 mm (kritische Reißlänge)	4,64 min	4,64 min

Bild 102: REM-Aufnahme; Bruchfläche zu Probekörper aus Bild 101

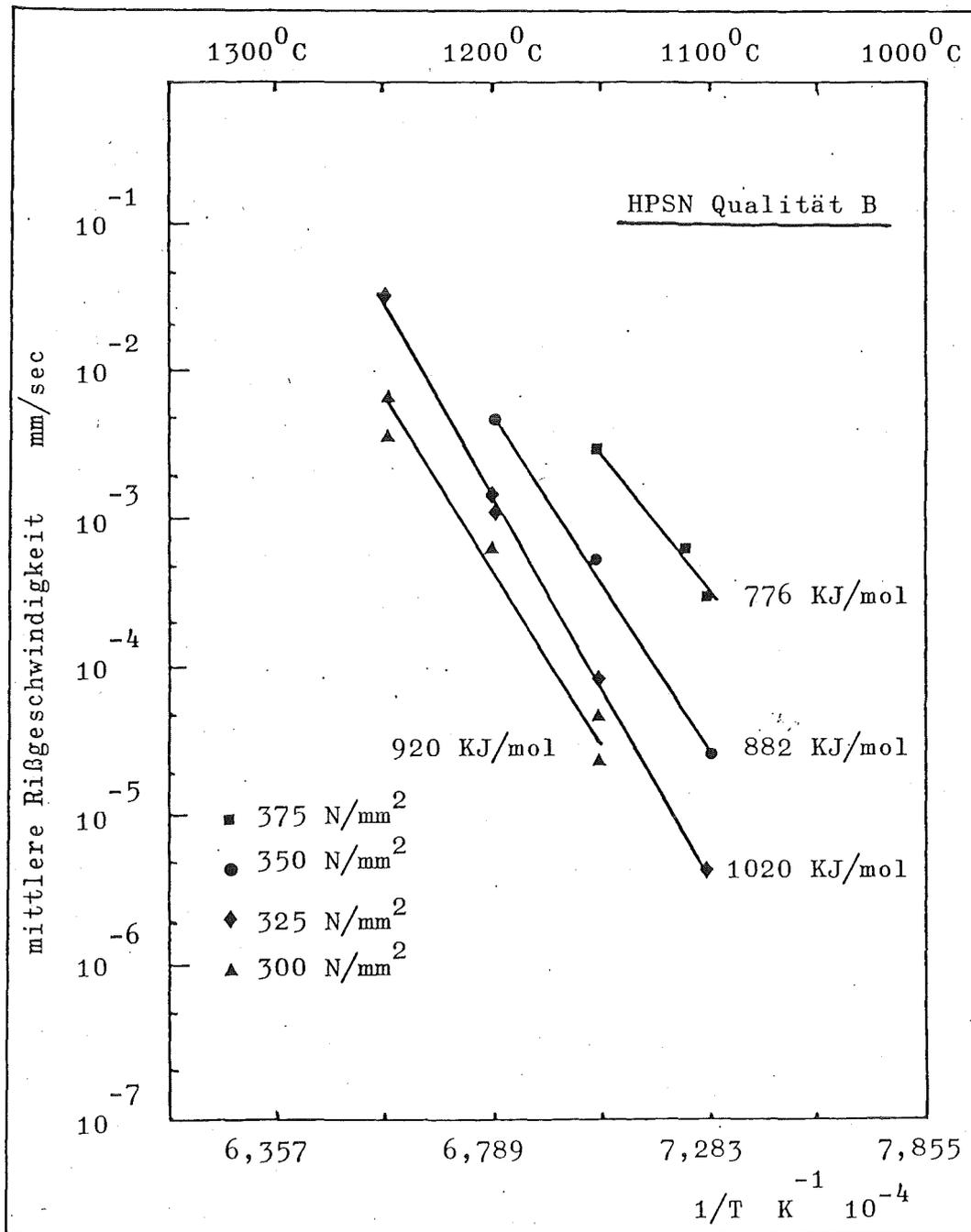


Bild 103: Temperaturabhängigkeit der mittleren Rißgeschwindigkeiten

wurden (Bild 103).

8.2 Einfluß der Oxidation auf das Rißausbreitungsverhalten

Die Bildung von unterschiedlichen Oxidationsschichten auf den HPSN-Qualitäten, die in der Anfangsphase meistens amorph, nach langen Glühzeiten jedoch mehr und mehr auskristallisieren, sowie die durch Oxidation beeinflusste Zone (Kapitel 7.3.3), die poröser als das Basismaterial ist und an Bestandteilen zweiter Phase, besonders an den Substanzen, die die Viskosität der Korngrenzenphase herabsetzen, verarmt ist, können das Rißausbreitungsverhalten beeinflussen. Risse und Fehlstellen an der Oberfläche, z. B. Schleifspuren, können durch Oxidationsprodukte aufgefüllt und daher in ihrer Wirkung als bruchauslösende Fehlstellen abgeschwächt werden (Tabelle 6). Gleichzeitig findet aber auch eine - abhängig von der Zusammensetzung der zweiten Phase - sehr schnell ablaufende pit-Bildung statt. Bei der Qualität C konnten schon nach 2 Std. Glühung bei 1250 °C pits mit einer Tiefe von 20 µm gefunden werden. Die pit-Bildung ist vermutlich für das Absinken der Raumtemperaturfestigkeit nach Glühen an Luft (Tabelle 6) verantwortlich. Nach einem anfänglich schnellen Festigkeitsabfall wird nach längeren Glühzeiten nur noch eine geringe Festigkeitsabnahme festgestellt (Bild 17). Das könnte auf die Abflachung und Verbreiterung der anfangs schmalen pits zurückzuführen sein (Bild 18).

Das von pits ausgehende langsame Rißwachstum zeigt das gleiche Verhalten (gleicher n-Wert) wie von Knoop-Härte-Eindrücken ausgehendes Rißwachstum. Bild 35 zeigt die Standzeiten bei 1250 °C mit und ohne Knoop-Eindruck, nur ist bei gleichen Bruchspannungen die Lebensdauer zu höheren Standzeiten verschoben. Aufgrund der längeren Standzeiten werden auch größere Verformungen erreicht (Bild 48).

Die Tiefe der durch Oxidation beeinflussten Zone wie auch die Dicke der Oxidschicht nimmt mit zunehmendem MgO-Gehalt und steigender Glühzeit zu.

Y₂O₃-dotiertes HPSN neigt nicht zur pit-Bildung. Die sich bildende Oxidschicht ist im Gegensatz zu MgO-dotierten HPSN-Qualitäten dicht und von wesentlich geringerer Dicke. Aus diesem Grund werden nach Auffüllen der Oberflächenrisse (z. B. Schleifriefen, Kratzer oder aber auch der Risse, die durch einen Knoop-Härteeindruck erzeugt wurden) mit dem Oxidationsprodukt ähnliche Festigkeiten wie vor der Oxidation erreicht.

Vergleiche der bei Raumtemperatur gebrochenen Durchläufer mit gleichlang geglühten, unbelasteten Prüfkörpern (Tabelle 11) zeigen, daß sowohl weitere Rißausheilung durch Oxidation als auch eine Schädigung des Materials durch pit-Bildung bzw. Zonenbildung (Erhöhung der Porosität) stattfinden kann. Gleichzeitig wurde jedoch auch eine höhere Gewichtszunahme der unter Spannung geglühten Proben gegenüber den aus Vergleichsglühung stammenden Prüfkörpern festgestellt. Als mögliche Ursache kommen die höhere Aktivität des unter Spannung stehenden HPSN und die durch Mikrorisse verursachte größere Oberfläche in Betracht. Lag die Glüh-temperatur unterhalb des Erweichungsbereiches, wo die Diffusion, und damit auch die pit-Bildung, nicht so schnell ablaufen kann, konnte auch eine Verbesserung der Raumtemperaturfestigkeit gegenüber den unbelasteten Prüfkörpern festgestellt werden (Tabelle 11, Qualität D und E).

Die Berechnung der kritischen Spannungsintensitätsfaktoren aus den gemessenen Rißverlängerungen (Kapitel 4, Gleichung 37) zeigen für die MgO-haltigen Prüfkörper eine Zunahme der K_{IC}-Werte mit steigender Temperatur (Tabelle 15). Die Zunahme ist um so deutlicher, je höher der MgO-Gehalt und je größer der Anteil der Korngrenzenphase ist. Dies wurde zum Teil auch in der Literatur bestätigt / 63, 84, 98, 232 / . (Bild 104).

Durchläufer, die nach den Standzeitversuchen bei Raumtemperatur gebrochen wurden, zeigten einmal einen höheren K_{IC}-Wert, und ein anderes Mal einen geringeren K_{IC}-Wert als unbehandelte Prüfkörper.

HPSN- Qualität	mittlerer K_{IC} -Wert aus Bruchflächenauswertungen nach Standzeitversuchen in $[MN/m^{3/2}]$ und Anzahl der Meß- werte ()							mittlerer K_{IC} -Wert aus dynamischen Bruchversuchen in $[MN/m^{3/2}]$ und An- zahl der Meßwerte ()	
	25 °C	1100 °C	1150 °C	1200 °C	1250 °C	1300 °C	1350 °C	25 °C	1200 °C
A	8,8 (2)	11,1 (7)	12,2 (6)	13,4 (15)	17,1 (7)	13,6 (5)	-	7,7 (8)	-
B	-	14,7 (6)	13,2 (5)	15,9 (9)	14,1 (6)	17,0 (5)	-	7,5 (5)	-
C	-	-	13,5 (2)	14,5 (4)	18,4 (5)	23,6 (8)	29,3 (1)	6,9 (5)	-
D	-	13,0 (8)	16,2 (5)	17,4 (9)	20,4 (8) 20,0* (6) 22,9** (6)	-	-	8,0 (6)	14,9 (4)
E	-	-	-	-	-	-	-	7,2 (7)	-

* ohne Knoop gegläht
** ohne Knoop ungeglüht

Tabelle 15: K_{IC} -Wert aus Bruchflächenauswertungen und aus dynamischen Bruchversuchen in Abhängigkeit von der Temperatur

HPSN-Qualität	Temperatur [°C]	Last [MN/m^2]	Standzeit [min]	K_{IC} [$MN/m^{3/2}$]
A	1100	300	13020	11,2
B	1150	375	0,63	7,7
	1150	300	10140	5,6
	1200	250	2739	9,1
	1300	175	76,1	7,8
C	1100	275	10120	3,4
	1100	300	10110	3,1
	1150	250	10040	2,1
	1150	250	1420	2,7
	1200	225	1422	5,5
D	1100	225	10087	9,9

Tabelle 16: K_{IC} aus Bruchflächenauswertungen von Durchläufern aus den Standzeitversuchen

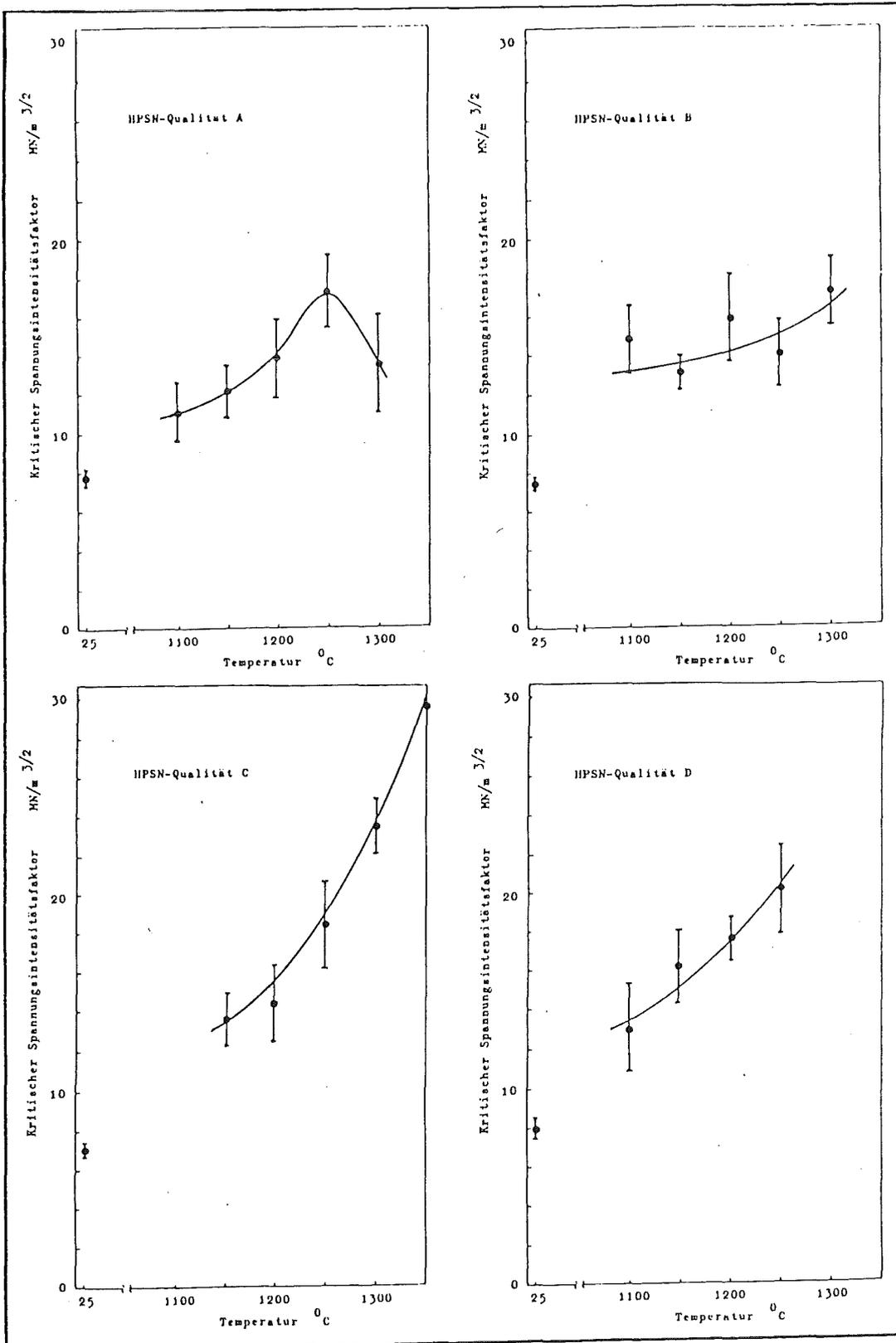


Bild 104: Verlauf des kritischen Spannungsintensitätsfaktors über der Temperatur

Festgestellt wurde:

- a) Prüfkörper, die nur sehr kurze Zeit im Standzeittest waren, zeigten nur eine durch Oxidation beeinflusste Zone mit geringer Tiefe. Deshalb kam es häufig vor, daß die Rißfront außerhalb dieser Zone und somit im ungeschädigten Material lag. K_{IC} -Werte, die an diesen Prüfkörpern bei Raumtemperatur erhalten wurden, lagen stets höher als die, die an unbehandelten Prüfkörpern bestimmt wurden (Tabelle 16).
- b) Prüfkörper, die längere Zeit (= 20 Stunden) im Standzeittest waren, zeigten stets dann einen wesentlich geringeren K_{IC} -Wert, wenn die Rißfront des langsamen Rißwachstums innerhalb der geschädigten Zone lag (Tabelle 16, Bild 90).

Das Ansteigen der K_{IC} -Werte zu Beginn des instabilen Rißwachstums mit der Temperatur kann mit der sich vor der Rißspitze ausgebildeten Prozeßzone / 98, 241 / , in der Tripelpunktkeilrißbildung durch Korngrenzengleiten, Sekundärrißbildung und Rißverzweigung vorkommen, erklärt werden. Auch spielt die dadurch bedingte ständige Änderung der Rißausbreitungsrichtung eine Rolle. Alle diese Prozesse benötigen zur Rißverlängerung mehr Energie als für eine generelle Rißverlängerung bei Raumtemperatur, wo durch das spröde Brechen der Korngrenzen und der Si_3N_4 -Kristalle keine Prozeßzone in der Größenordnung wie bei hohen Temperaturen aufgebaut werden kann. Wird ein Rißwachstumsversuch bei hohen Temperaturen abgebrochen, um dann bei Raumtemperatur fortgeführt zu werden, so wird die dort ausgebildete Prozeßzone "eingefroren", d. h. die Risse vor der Rißfront (Tripelpunktkeilrisse, Sekundärrisse usw.) bleiben erhalten. Für eine Rißverlängerung ist dann bei Raumtemperatur ebenfalls ein höherer K_{IC} -Wert erforderlich als bei einer "ungeschädigten" Probe.

Geht dagegen die oxidationsgeschädigte Zone tiefer in das Material hinein als die durch langsames Rißwachstum vorgeschobene Rißfront sowie die dazugehörige Prozeßzone (Bild 90),

so ist aufgrund der Materialänderung (poröses Gefüge mit veränderter Korngrenzsubstanz) ein geringer K_{IC} -Wert zu erwarten (ähnlich wie der für poröse Materialien, z. B. RBSN). Kleinere K_{IC} -Werte werden in diesem Fall auch aus der Rißgeometrie, der Prüfkörpergeometrie und der Bruchspannung berechnet (Tabelle 16). Setzt man jedoch die gesamte geschädigte Zone an der Zugseite der Probe als Rißtiefe an, dann ergeben sich deutlich höhere K_{IC} -Werte, deren Höhe mit den K_{IC} -Werten der unbehandelten Proben vergleichbar ist.

8.3 Kennzeichnung der Vertrauensbereiche des Rißempfindlichkeitsparameters n

Mit Hilfe der linearen Regressionsanalyse wurden die Regressionsgleichungen sowie die Standardabweichung des Regressionskoeffizienten berechnet. Zum Beispiel wurde für die Qualität A bei 1300 °C (siehe auch Bild 32 und Tabelle 10) folgende Regressionsgleichung erhalten:

$$\underbrace{Y}_{\log \bar{v}} = \underbrace{2,458}_{\text{Achsenabschnitt}} - \underbrace{3,209 \cdot 10^{-2}}_{\text{Regressionskoeffizient bzw. Steigung } m} \cdot \underbrace{x}_{\log t_B} \quad (62)$$

Wegen $n = -\frac{1}{m}$ berechnet sich der Rißempfindlichkeitsparameter n zu 31,16. Aus der Regressionsanalyse wurde die Standardabweichung Δm von m zu $2,86 \cdot 10^{-3}$ berechnet.

Die Steigung m kann daher wie folgt angegeben werden:

$$m = - 3,209 \cdot 10^{-2} \pm 2,86 \cdot 10^{-3}.$$

Die Standardabweichung Δn des Rißempfindlichkeitsparameters n berechnet sich aus

$$\Delta n = \frac{\Delta m}{m^2} = \frac{2,86 \cdot 10^{-3}}{(-3,209 \cdot 10^{-2})^2} \text{ zu } \Delta n = 2,78.$$

Für den n-Wert läßt sich daher schreiben:

$$n = 31,16 \pm 2,78$$

bzw. aufgerundet

$$n = 31,2 \pm 2,8$$

oder

$$n_{\min} = 28,4 \text{ und } n_{\max} = 34$$

Unter Berücksichtigung der jeweiligen Standardabweichungen der Regressionskoeffizienten können die Streuungen bzw. die Vertrauensbereiche der n-Werte der 5 HPSN-Qualitäten angegeben werden (Tabelle 17). Erwartungsgemäß ist die Standardabweichung des Reißempfindlichkeitsparameters besonders bei hohen n-Werten (in der Regel $n > 40$) und aufgrund der großen Streuung bei geringer Probenzahl bei den ungeknüpften Prüfkörpern groß. Das heißt, daß die Genauigkeit, besonders bei hohen n-Werten, nur in einem breiten Vertrauensbereich angegeben werden kann, während die Genauigkeit für $n < 40$ meist deutlich höher ist.

8.4 Abschätzung der Standzeit unter Berücksichtigung der Bruchwahrscheinlichkeit

Durch Kombination der Gleichung für die Standzeit und der Gleichung für die Bruchwahrscheinlichkeit erhält man eine Festigkeits-Wahrscheinlichkeits-Standzeitbeziehung, mit deren Hilfe eine Berechnung der Lebensdauer in Abhängigkeit von der zugelassenen Bruchwahrscheinlichkeit möglich wird.

Aus

$$t_B = K(T) \cdot \frac{\sigma_K^{n-2}}{\sigma_T^n} \quad (63)$$

mit der Standzeit t_B , der temperaturabhängigen Konstanten $K(T)$, der Kurzzeitfestigkeit σ_K , der angelegten Biegespannung bei der jeweiligen Temperatur σ_T und dem Reißempfindlichkeitsparameter n folgt durch Logarithmieren:

HPSN- Qualität	Temperatur [°C]	Rißempfindlichkeitsparameter		
		Mittel- wert \bar{n}	Standard- abweichung Δn	Vertrauens- bereich $n_{\min} - n_{\max}$
A	1300	31,2	2,8	28,4 - 34,0
	1200	25,6	3,0	22,6 - 28,6
	1150	45,4	9,5	35,9 - 54,9
	1100	36,0	3,6	32,4 - 39,6
B	1300	19,0	3,0	16,0 - 22,0
	1250	18,1	1,4	16,7 - 19,5
	1200	18,5	2,2	16,3 - 20,7
	1150	42,2	5,2	36,0 - 46,4
	1100	58,5	11,5	47,0 - 70,0
C	1300	12,6	1,6	11,0 - 14,2
	1250	26,0	0,9	25,1 - 26,9
	1200	27,2	1,8	25,4 - 29,0
	1150	50,6	10,5	40,1 - 61,1
D	1250	14,9	2,0	12,9 - 16,9
	1200	22,4	3,1	19,3 - 25,5
	1150	23,7	5,6	18,1 - 29,3
	1100	26,6	3,9	22,7 - 30,5
	1250, ohne Knoop, geglüht	20,8	7,2	13,6 - 28,0
	1250, ohne Knoop, un- geglüht	14,0	7,1	6,9 - 21,1
E	1250	40,1	13,7	26,4 - 53,8
	1200	42,0	12,7	29,3 - 54,7
	1150	90,8	8,0	82,8 - 98,8
	1100	76,0	1,0	75,0 - 77,0

Tabelle 17: Vertrauensbereiche der ermittelten Rißempfindlichkeitsparameter

$$\ln t_B = \ln K (T) + (n-2) \ln \sigma_K - n \ln \sigma_T \quad (64)$$

Die Kurzzeitfestigkeit unterliegt einer Weibullverteilung

$$P_{\bar{U}} = 1 - P_B = e^{-\left(\frac{\sigma_K}{\sigma_0}\right)^m} \quad (65)$$

wobei $P_{\bar{U}}$ die Überlebenswahrscheinlichkeit, P_B die Bruchwahrscheinlichkeit, σ_K die Kurzzeitfestigkeit und m und σ_0 Kenngrößen der Weibullstatistik sind. Durch zweimaliges Logarithmieren und Auflösen nach σ_K erhält man

$$\ln \sigma_K = \frac{1}{m} \ln \ln \frac{1}{1-P_B} + \ln \sigma_0 \quad (66)$$

Einsetzen von Gleichung 66 in Gleichung 64 führt zu einer Beziehung für die Standzeit als Funktion der Bruchwahrscheinlichkeit, der Kurzzeitfestigkeit, der Weibullverteilung, der Temperatur und der angelegten Biegespannung.

$$\ln t_B = \ln K (T) + (n-2) \left[\frac{1}{m} \ln \ln \frac{1}{1-P_B} + \ln \sigma_0 \right] - n \ln \sigma_T \quad (67)$$

Durch Messung der Standzeiten sowie Berechnung der Rißempfindlichkeitsparameter, wie in Kapitel 6 und 7 beschrieben, und bei Kenntnis der Kurzzeitfestigkeit und der Weibullkenngrößen, lassen sich sogenannte SPT-Diagramme (strength-probability-time) aufstellen, aus denen die Lebensdauer für eine gewünschte Biegespannung und Bruchwahrscheinlichkeit abgelesen werden kann. Ein solches Diagramm wurde für die Qualität E für 1200 °C aufgestellt (Bild 105).

Sind auch die Kurzzeiteigenschaften und die Weibullkenngrößen von ungeknüpften Prüfkörpern bekannt, so kann bei Annahme eines gleich hohen Rißempfindlichkeitsparameters, wie es z. B. bei Qualität D in der Tat zu sein scheint, durch Messung der Rißausbreitungsparameter auch die Standzeit von ungeschädigten Prüfkörpern abgeschätzt werden (Bild 106).

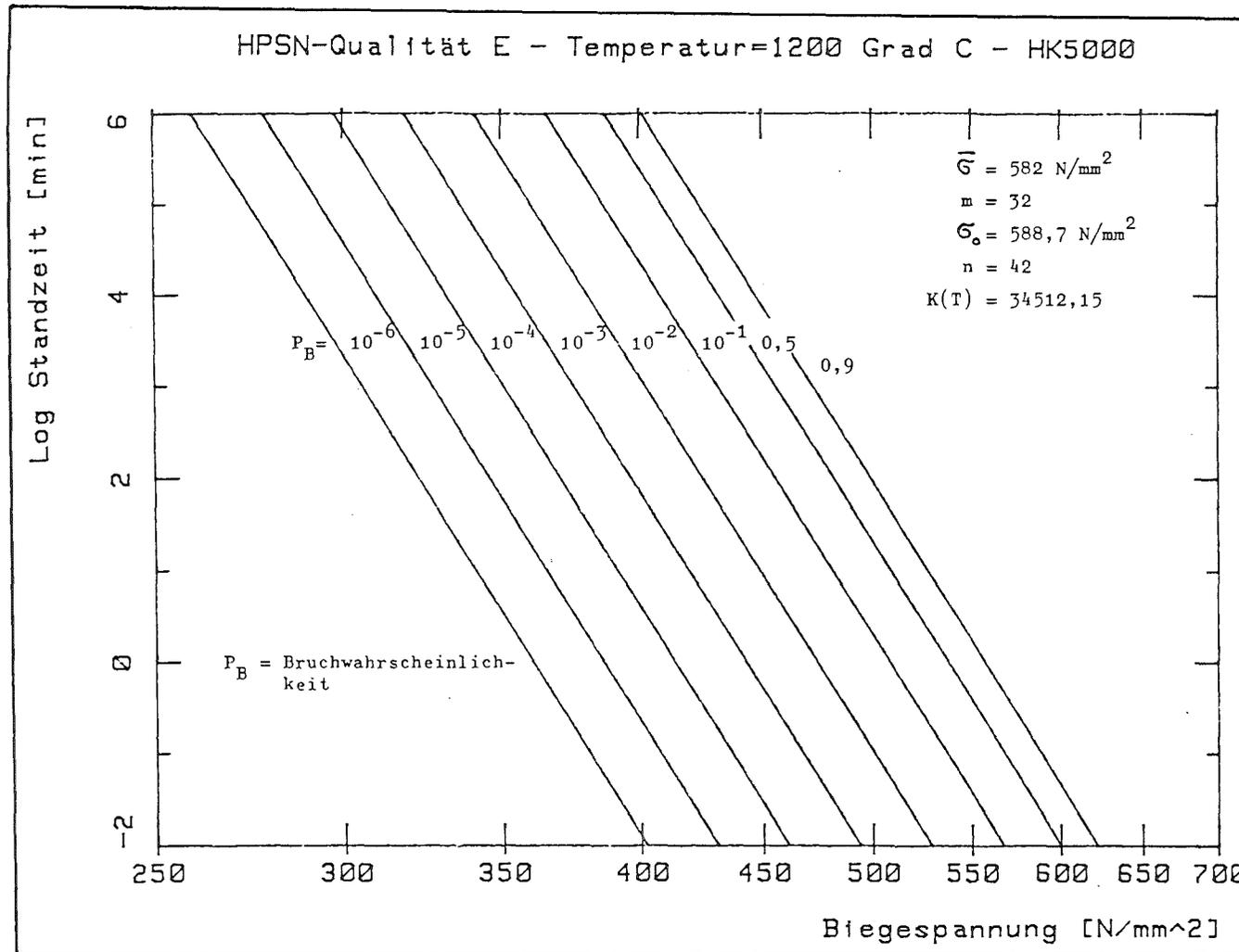


Bild 105: SPT-Diagramm der Qualität E von geknoopten (HK 5000) Prüfkörpern. Temperatur 1200 °C

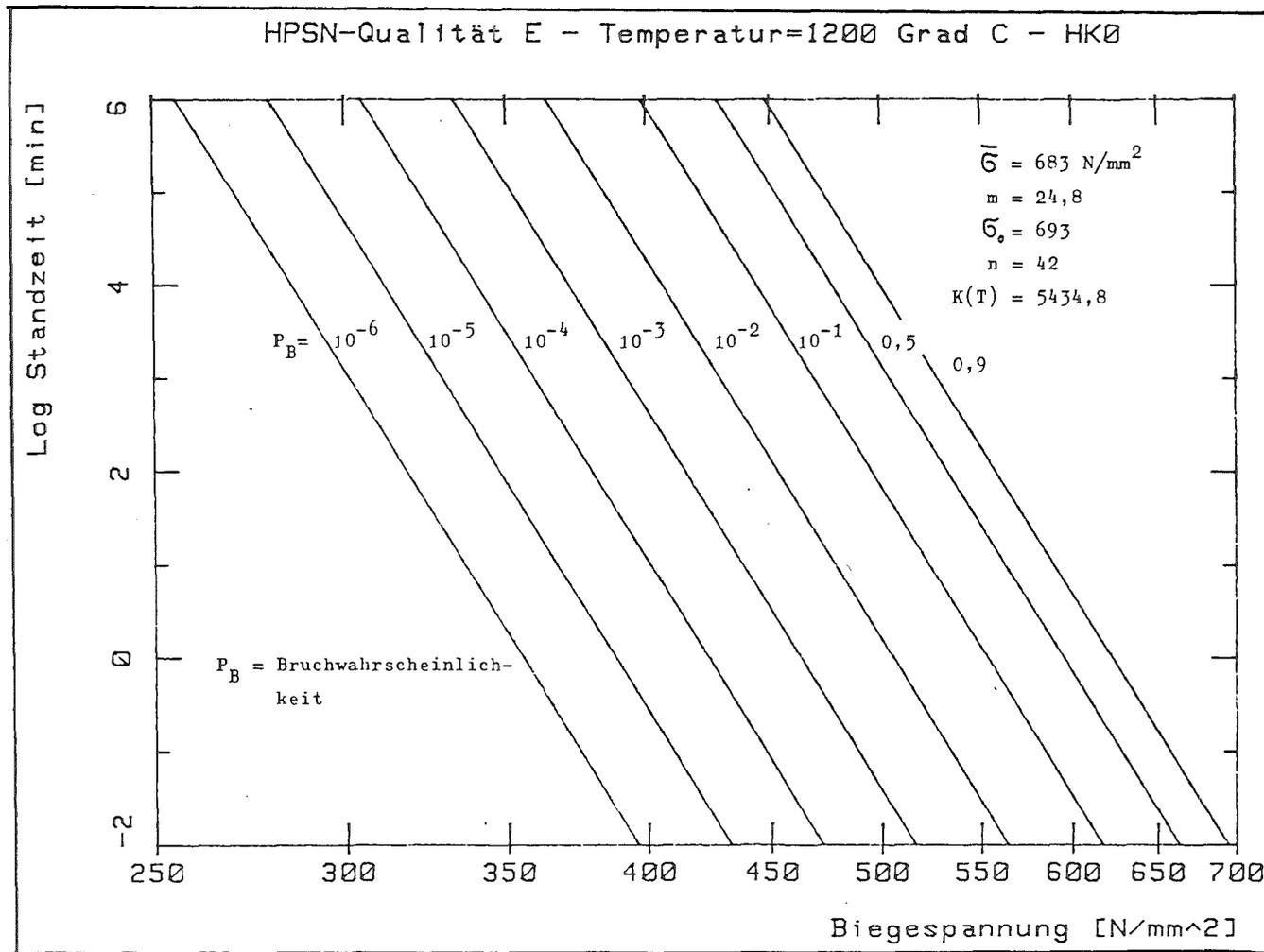


Bild 106: SPT-Diagramm der Qualität E von ungeknoopten (HK0)-Prüfkörpern. Temperatur 1200 °C

Die erwartete Verlängerung der Lebensdauer für gleiche Belastung und Bruchwahrscheinlichkeit kann leicht abgelesen werden. Mit Hilfe solcher Diagramme kann der Konstrukteur bei einer zulässigen Ausfallwahrscheinlichkeit und einer gewünschten Lebensdauer das zugehörige Spannungsniveau bestimmen.

8.5 Mechanismen des langsamen Rißwachstums

Das langsame Rißwachstum von HPSN wird wegen einer vielfältigen Kombination von Eigenschaften und Werkstoffparametern sowie durch Komplexe z. T. unabhängig voneinander ablaufenden Mechanismen bestimmt. Neben spröde ablaufenden Bruchvorgängen bzw. Rißverlängerungen findet bei erhöhten Temperaturen plastische Deformation durch mögliche Kriechmechanismen statt. Überlagert werden diese im Material stattfindenden Vorgänge noch durch Oxidation, die je nach Wahl der Temperatur und Materialzusammensetzung zum Ausheilen von Defekten, wie z. B. Rissen an der Oberfläche, aber auch zur Bildung von Löchern, sogenannten pits, wie aber auch zur Materialveränderung durch Diffusion von Korngrenzenbestandteilen an die Oberfläche und dadurch zur Steigerung der Porosität führen kann. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt scheint im Temperaturbereich 1100 - 1300 °C bei angelegten Biegespannungen von 100 bis 600 N/mm² die plastische Verformung durch Korngrenzengleiten zu sein. Das wird aus den ermittelten Aktivierungsenergien geschlossen, die sich mit den Werten vergleichen lassen, die aus Kriech- und Rißwachstumsuntersuchungen (500 - 900 KJ/mol) an HPSN erhalten wurden.

Das unter den Versuchsbedingungen gemessene Verformungsverhalten von HPSN sowie die durch REM-Untersuchungen festgestellten Gefügeveränderungen weisen auf typische Korngrenzengleitprozesse hin, die in Kriechuntersuchungen beschrieben und gefunden wurden / 66, 80, 81, 87, 102-110 / . Aufgrund der inhärenten Kriechfestigkeit des Siliziumnitrids können die Si₃N₄-Körner im betrachteten Temperatur- und Spannungsbereich (Versetzungsbewegungen sollten in diesem Bereich eine untergeordnete Rolle spielen /44, 80, 117, 168 /) nur elastisch ver-

formt werden. Damit ist die plastische Deformation auf Vorgänge an den Korngrenzen begrenzt und wird hauptsächlich durch Zusammensetzung, Menge und Art der Korngrenzenphase bestimmt. Die Geschwindigkeit der Verformung wird durch die temperaturabhängige Viskosität der Korngrenzenphase, der Bildung von Keilrissen, Korngrenzentrennungen, von akkommodierenden Diffusionsprozessen sowie von der Gefügebildung, insbesondere von dem Verzahnungsgrad, abhängen.

Der Erweichungsbereich der Korngrenzenphase (Silikat- oder Glasphase) sowie deren Viskositätsabnahme mit steigender Temperatur ist durch die Art der Phase (amorph oder kristallin) und durch die Zusammensetzung (viskositätsmindernde Zusätze bzw. Verunreinigungen, wie z. B. Ca, Na, K, usw.) festgelegt. Die Viskosität wiederum beeinflußt die Benetzung der Korngrenzen, die auch eine Auswirkung auf das Abgleiten der Körner hat. Läßt man die Kornausbildung noch unberücksichtigt, so spielt auch die Menge der Korngrenzenphase für das Korngrenzengleiten eine Rolle, denn je mehr flüssige Phase als "Schmierfilm" sich zwischen den Körnern befindet, desto weniger wird das viskose Fließen durch Reiben der Körner gegeneinander beeinträchtigt, und desto leichter kann ein Ausheilen durch Nachfließen in die sich wegen unvollständiger Akkommodation gebildeten Korngrenzentrennungen und Keilrisse erfolgen. Die Deformation nimmt also bei vorgegebener Temperatur und Spannung mit der Menge der Korngrenzenphase sowie mit sinkender Viskosität zu.

Neben der Korngrenzenphase wird jedoch die Deformation auch durch die Gefügebildung beeinflußt. Dabei ist einleuchtend, daß ein durch äquiaxiale Kristalle aufgebautes Gefüge bei gleicher Korngrenzenphase weniger kriechfest sein kann als ein Gefüge aus nadelförmigen Kristallen, die miteinander stark verzahnt sind. Je höher der Schlankheitsgrad (Verhältnis von Kornlänge zu Korndurchmesser) und je besser die Verzahnung, desto geringer ist die mögliche plastische Verformung. Die Verformung wird durch das Nachgeben des Prüfkörpers durch Reißöffnung überlagert. Bei einem feinkörnigen, verzahnten Gefüge ist die Reiß-

verlängerung und somit auch die Gesamtverformung geringer, da der Riß nur durch das Brechen eines Si_3N_4 -Kristalles bzw. durch das Aufreißen einer Kornstoßstelle verlängert werden kann. Der hohe Verzahnungsgrad wirkt sich auch auf die Rißfortschrittgeschwindigkeit aus, da der Riß durch ständige Richtungsänderungen weniger schnell vorankommt.

Die Höhe wie die Geschwindigkeit der ablaufenden viskoplastischen Verformung lassen vor der Rißspitze eine mehr oder weniger durch innere Bruchvorgänge gestörte Zone entstehen. Die Spannungen werden nicht mehr allein auf die Rißspitze konzentriert, sondern werden mit auf die vorgelagerte Zone verteilt. Dadurch wird mehr Energie zum Vorantreiben des Risses nötig, was durch die höheren K_{IC} -Werte belegt ist (Tabelle 15 + 16) /98/. Die Rißverlängerung erfolgt durch Verbindung des Hauptrisses mit der sich in der Prozeßzone gebildeten Risse. Gleichzeitig wird auch die Prozeßzone weiter vorangeschoben. Die Geschwindigkeit des Rißwachstums wird durch die sich vor der Rißspitze ablaufenden gefüge- und korngrenzenphasenabhängigen Prozesse bestimmt. Je niedriger die Viskosität der Korngrenzenphase, desto schneller verläuft die Verformung. Damit häufen sich auch die inneren Bruchvorgänge. Das bedeutet aber eine Zunahme der Rißempfindlichkeit gegen Rißverlängerung, was durch Absinken der n -Werte charakterisiert wird.

Während der plastischen Verformung werden folgende Phänomene beobachtet: Wie beim Kriechen nimmt die anfänglich hohe Verformungsgeschwindigkeit (Primärbereich) sehr schnell bis zu sehr kleinen Werten ab. Dabei kommt es besonders bei gut verzahnten HPSN-Qualitäten zu zum Teil mehrmaligen Unstetigkeiten, die durch starke Geschwindigkeitsänderungen gekennzeichnet sind. Durch Bruchflächenuntersuchungen läßt sich mit Hilfe einer berechneten mittleren Rißgeschwindigkeit zeigen, daß in diesem Fall oft eine starke Richtungsänderung des Risses oder aber auch Sekundärrißbildung stattgefunden hat. Eine meist nur in der Anfangsphase des langsamen Rißwachstums festgestellte drastische Geschwindigkeitsänderung läßt auf jeden Fall auf eine Be-

hinderung oder auf ein Überwinden einer Behinderung des Verformungsvorganges bzw. der Rißausbreitung schließen. Aufgrund der geringen Änderung der Verformungsgeschwindigkeiten bei den anderen Proben bzw. nach Überwinden der "Hindernisse" bzw. nach kurzzeitiger Eröffnung neuer Rißfortschrittmöglichkeiten der oben genannten Proben, stellt sich bis zum Bruch fast immer ein "stationärer" Bereich ein. Tertiäre Kriechbereiche wurden nur selten gefunden. Die starke Abnahme der Kriechgeschwindigkeit im ersten Versuchsstadium kann durch die verformungsbedingte Spannungsumverteilung / 171 / und durch das Herausquetschen von Korngrenzsubstanz aus den druckbeanspruchten Bereichen erklärt werden. Mit abnehmendem "Schmierfilmgehalt" kommt es durch die Verzahnung und eine höhere Reibung der Si_3N_4 -Kristalle gegeneinander zur verstärkten Behinderung der weiteren Verformung und damit zur Verminderung der Kriechgeschwindigkeit. Die Verformung kann dann nur noch durch das schon beschriebene Korngrenzgleiten und durch eine größere Nachgiebigkeit des Prüfkörpers durch Rißwachstum erfolgen. Die durch Oxidation beeinflusste Randzone, die an Korngrenzsubstanz verarmt ist, führt ebenfalls zu einer Versprödung und zu einer Steigerung der Viskosität und damit zu einer reduzierten Kriechgeschwindigkeit. Für MgO-dotierte HPSN-Qualitäten wurde die Diffusion von Korngrenzenbestandteilen wie Mg, Ca und Fe an die Oberfläche bestätigt. Das Auflösen von Si_3N_4 in Magnesium-Silikatglas, das mit steigendem Magnesiumanteil zunimmt, führt neben der teilweisen Auskristallisierung der Korngrenzenphase durch Stickstofffreisetzung zu einer porösen Oxidationsschicht, die keinen Schutz für weitere Oxidation bildet. Die Entstehung von pits wurde ebenfalls nachgewiesen. Erreichen die pits eine kritische Größe, setzen hier wie bei jedem anderen Riß die Rißwachstumsmechanismen ein.

Y_2O_3 -dotiertes HPSN zeigt aufgrund des höheren Erweichungsbereiches der Korngrenzenphase auch erst bei höheren Temperaturen ein Absinken des Rißempfindlichkeitsparameters n . Der Abfall bei Erreichen des Erweichungsbereiches kann durch die wesentlich größere Menge an Korngrenzsubstanz, die nur schwach

kristallin ist, erkärt werden, da durch sie der "Flüssigkeitsfilm" nicht so schnell abreißt und der Zustand des viskosen Fließens länger aufrecht erhalten wird. Daher verläuft der Bruch überwiegend intergranular. Wegen der guten Verzahnung brechen aber noch relativ viele Kristalle transkristallin. Das ist auch eine Ursache für die höhere Hochtemperaturfestigkeit. Erste Versuche zur Kristallisierung der Korngrenzenphase haben gezeigt, daß der Erweichungsbereich um mindestens 100 K zu höheren Temperaturen hin verschoben werden kann, und daß dabei auch der Reißempfindlichkeitsparameter nicht abfällt, sondern auf dem Niveau wie bei Raumtemperatur bleibt. Das Y_2O_3 -dotierte Material (Qualität E) bildet beim Tempern an Luft stets eine dünne, geschlossene Oxidschicht aus. Eine pit-Bildung kann nicht festgestellt werden. Die dichte Oxidschicht führt zur Ausheilung von Oberflächenrissen. Festigkeitsmessungen nach Oxidation ergaben daher immer höhere Biegefestigkeiten als bei ungeglühten Prüfkörpern festgestellt werden konnte, d. h., daß wesentlich höhere Biegespannungen benötigt werden, um dieses Material zum Reißwachstum anzuregen.

9. Zusammenfassung und Schlußfolgerung

Für dichtes HPSN sind aufgrund seiner besonderen Eigenschaften in den letzten Jahren viele Anwendungsgebiete erschlossen worden. Das hat für die Anwender wie Werkstoffhersteller zu neuen Erkenntnissen geführt und zu einer intensiven Entwicklung und Forschung im In- und Ausland angeregt. So sind mittlerweile neue Werkstoffe auf dem Markt, die sich durch deutlich verbesserte mechanische wie thermische Eigenschaften von den bisherigen abheben, aber auch solche, die durch neue Technologien, wie z. B. das Sintern von Si_3N_4 -Pulverpreßlingen und das Nachsintern von reaktionsgesintertem Siliziumnitrid, eine dem HPSN zur Zeit etwa gleichwertige dichte Siliziumnitridqualität darstellen. Wegen des nahezu identischen Aufbaus dieser neuen Werkstoffe im Vergleich zu HPSN hinsichtlich Gefüge und Korngrenzenphase kann wahrscheinlich auch bei den neuen Siliziumnitrid-

qualitäten Rißwachstum, Kriechen und Oxidation durch die gleichen Mechanismen beschrieben werden.

Die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- a) Für MgO-dotierte HPSN-Qualitäten konnte bestätigt werden, daß mit steigendem MgO-Gehalt eine zunehmende Oxidation und dadurch eine drastische Materialverschlechterung sowohl bei Raumtemperatur als auch bei hohen Temperaturen auftritt.
- b) Die Oxidationsneigung wird durch die sich in der Korngrenzenphase befindenden Verunreinigungen verstärkt.
- c) Ebenfalls bestätigt wurde, daß die mit der Oxidation in Zusammenhang stehende pit-Bildung neben der Porenbildung mit für den Festigkeitsabfall verantwortlich ist.
- d) Erreicht ein pit eine kritische Größe, so kann das langsame Rißwachstum, ähnlich wie von einem Anriß, der durch einen Knoop-Härteeindruck gebildet wurde, seinen Ausgang nehmen. Der Mechanismus der Rißausbreitung ist dann derselbe, wie durch gleiche n-Werte bestätigt (Bild 35, Tabelle 10 und 17).
- e) Es wurde auch bestätigt, daß die Y_2O_3 -dotierten HPSN-Qualitäten, wenn eine stabile Yttrium-Silikat-Phase eingestellt werden konnte, nur eine geringe Oxidationsneigung zeigen. Die sich ausbildende Oxidschicht ist im Gegensatz zu der dicken, porösen Oxidschicht der MgO-dotierten HPSN-Qualität dünn und geschlossen. Dadurch wird eine weitere Oxidation behindert und ein selektiver Angriff des Basismaterials, der zur pit-Bildung führt, sowie die Diffusion von Korngrenzen-substanzen an die Oberfläche, die zur Porenbildung führt, verhindert.

- f) Die Viskosität der Korngrenzenphasen wird durch ihre Zusammensetzung bestimmt. Die Viskosität beeinflusst in starkem Maße die Verformung und die Verformungsgeschwindigkeit. Die Erweichungstemperatur beim Heißpressen (Verdichtungsbeginn), die Temperatur, bei der sich der Elastizitäts-Modul drastisch verändert, die Temperatur, bei der deutliche plastische Deformation eintritt, und die Temperatur, bei der ein merklicher Abfall des Reißempfindlichkeitsparameters n eintritt, stehen im unmittelbaren Zusammenhang.
- g) Unter den gewählten Temperatur- (1100 - 1300 °C) und Lastbedingungen (100 - 600 N/mm²) erfolgt die Deformation durch viskoses Korngrenzengleiten mit mehr oder weniger ausgeprägter Akkommodation. Korngrenzengleiten ohne vollständige Akkommodation bedeutet aber, daß sich keilförmige Risse und Poren an den bevorzugt senkrecht zur angelegten Spannung auftretenden Korngrenzen bilden müssen. Die Bildung dieser Risse ist von der Geschwindigkeit der Deformation und diese wiederum von der Viskosität der Korngrenzenphase abhängig und nimmt mit steigender Verformungsgeschwindigkeit zu. Diese Vorgänge werden bevorzugt dort ablaufen, wo eine erhöhte Spannung herrscht, d. h., in der Regel vor einer Reißspitze. Für die Verformung ist das Korngrenzengleiten bzw. die Bildung der Tripelpunktkeilrisse geschwindigkeitsbestimmend. Die ermittelten Aktivierungsenergien (400 - 1100 KJ/mol) liegen in der Größenordnung, die für viskoplastische Verformung über die Korngrenzenphase angegeben werden.
- h) Die durch Kriechverformung, Nachgiebigkeit der Probe durch Reißöffnung und Porenbildung verursachte maximale Randfaserdehnung (Bruchdehnung) kann für alle untersuchten HPSN-Qualitäten durch die Gleichung $\epsilon_B = C \cdot \dot{\epsilon}^{-b}$ (mit C und b = Konstanten) ausgedrückt werden.
- i) Die Verformungsgeschwindigkeit nimmt, wie bei reinen Kriechuntersuchungen, sehr schnell von hohen Geschwindigkeiten zu z. T. sehr geringen, quasi stationären Geschwindigkeiten ab.

In Fällen, wo starke Rißverzweigung auf der Bruchfläche oder wo eine deutliche Richtungsänderung des Risses erkennbar ist, wird eine merkliche Geschwindigkeitsänderung festgestellt. Aufgrund des breiten Beanspruchungsniveaus (1100 - 1300 °C, 100 - 600 N/mm²) wurden - abhängig von der Viskosität der Korngrenzenphase - Verformungsgeschwindigkeiten zwischen 10⁻¹ und 10⁻⁶ h⁻¹ gemessen. Die Randfaserdehnungen lagen zwischen 1.7 und 20 %. HPSN-Qualitäten mit hochviskosen Korngrenzenphasen zeigen die gerinsten Verformungen und auch die geringsten Verformungsgeschwindigkeiten.

- j) Außer der Zusammensetzung wirkt sich auch die Menge der Korngrenzenphase auf das Verformungsverhalten aus. Viel Korngrenzenphase bedeutet ein längeres viskoses Fließen, da der Flüssigkeitsfilm nicht so schnell abreißt. Bei wenig Korngrenzenphase kommt es nach dem Herausquetschen der Korngrenzsubstanz zu schnellerer Rißverlängerung. Solche Werkstoffe zeigen zwar aufgrund des höheren Widerstandes beim Abgleiten der Si₃N₄-Kristalle ohne flüssige Zwischenphase einen größeren Widerstand gegen Kriechen, sie sind aber empfindlicher gegen Rißfortschritt.
- k) Neben der Korngrenzenphase kommt noch der Gefügeausbildung besondere Bedeutung hinsichtlich Verformungs- und Rißausbreitungsverhalten zu. Dabei zeigt ein stark verzahntes Gefüge einen höheren Widerstand gegen die Verformung als ein schlecht verzahntes Gefüge. Der Widerstand gegen Verformung steigt an, wenn die verzahnten, nadelförmigen Si₃N₄-Kristalle feinkörnig sind und einen hohen Schlankheitsgrad aufweisen. Gleichzeitig steigt dann auch der Widerstand gegen langsames Rißwachstum, da nach Bruch eines Si₃N₄-Kristalls oder einer Kornstostelle der Riß nur eine vergleichbar kleinere Verlängerung erfährt und häufiger umgelenkt wird als bei einem grobkörnigen Gefüge.

- 1) Wegen der sich vor der Rißspitze ausbildenden Prozeßzone, die durch Keilrißbildung und Sekundärrißbildung charakterisiert ist, kommt es bei hohen Temperaturen zu einem deutlichen Ansteigen des K_{IC} -Wertes, wobei in einem Fall bei 1350 °C ein K_{IC} -Wert von $30 \text{ MN/mm}^{-3/2}$ erhalten wurde.
- m) Neben den gegenüber Raumtemperatur gemessenen K_{IC} -Werten der unbehandelten Prüfkörper wurden nicht nur bei hohen Temperaturen höhere K_{IC} -Werte erhalten, sondern auch dann, wenn im Standzeitversuch nicht gebrochene Proben bei Raumtemperatur gebrochen wurden und wenn die sich während des statischen Ermüdungstest ausgebildete Rißfront im Basismaterial lag und nicht in der durch Oxidation beeinflussten Zone.

Lag dahingegen die Rißfront noch in der Oxidationszone, so wurden stets kleinere K_{IC} -Werte erhalten.

- n) Die Untersuchungen bestätigten, daß das MgO-dotierte HPSN nur bedingt bei hoher Temperatur eingesetzt werden kann, da bei Temperaturen oberhalb des Erweichungsbereiches der Korngrenzenphase, der je nach Verunreinigungsgrad zwischen 800 und 1100 °C liegt, die durch Oxidation bedingte Schädigung sowie die Verformung des Materials zu schnell voranschreitet.

Der Einsatzbereich des MgO-haltigen HPSN läßt sich jedoch vergrößern, wenn neben einem gut verzahnten, feinkörnigen Gefüge aus schlanken Si_3N_4 -Nadeln eine Korngrenzenphase mit geringem MgO- und Verunreinigungsgehalt eingestellt wird.

Ebenfalls wurde bestätigt, daß das Y_2O_3 -dotierte HPSN besser geeignet ist, da es außer einer feuerfesteren Korngrenzenphase auch die besseren Kriech- und Oxidationseigenschaften aufweist.

- o) Die Y_2O_3 -dotierte HPSN-Qualität weist gegenüber den MgO-haltigen Qualitäten auch das bessere Verhalten gegen Rißfortschritt, gekennzeichnet durch höhere n-Werte, trotz deutlich höherem Beanspruchungsniveau ($425 - 600 \text{ N/mm}^2$ gegenüber $225 - 400 \text{ N/mm}^2$), auf. Durch Kristallisieren der Korngrenzenphase können sogar noch höhere Beanspruchungen, auch bei Temperaturen über $1300 \text{ }^\circ\text{C}$, über lange Zeiten aufgebracht werden, ohne daß es zum Bruch kommt, und ohne daß die vom technischen Einsatz her oft geforderten geringen Kriechdehnungen überschritten werden.

Die langsamen Rißwachstumsuntersuchungen der vorliegenden Arbeit verfolgen drei Ziele:

- I. Die Untersuchung des Materialverhaltens unter Last und Temperatur gibt Aufschluß über die im Material stattfindenden Vorgänge und führt zu einer Vertiefung der Kenntnisse und zum besseren Verständnis der HPSN-Werkstoffe.
- II. Durch die gewonnenen Erkenntnisse lassen sich, da eindeutige Ergebnisse von grundsätzlicher Bedeutung für dieses Material erarbeitet worden sind, neue dichte Si_3N_4 -Qualitäten entwickeln, bzw. die vorhandenen verbessern.
- III. Die gewonnenen Werkstoffdaten erlauben, die Verwendungsfähigkeit besser zu beurteilen sowie die Lebensdauer unter den dort jeweils herrschenden Beanspruchungen abzuschätzen bzw. die Beanspruchung dem Werkstoff anzupassen.

Literaturverzeichnis

- /1/ Rahmenprogramm: Forschung und Entwicklung zur Sicherung der Rohstoffversorgung 1976-1979. BMFT, Bonn (1976).
- /2/ R.A.J. Sambell, R.W. Davidge: Ceramics - engineering materials of the future. Atom 215 (1974) 215-229.
- /3/ D.J. Godfrey: The use of ceramics in high temperature engineering. Metals and Materials (1968) 305-311.
- /4/ E. Gugel, F. Ettmayer, A. Schmidt: Untersuchungen zum System Si-C-N. Ber. Dt. Keram. Ges. 45 (1968) 395-402.
- /5/ H. Feld, E. Gugel, H.G. Nitzsche: Siliziumnitrid ein korrosionsbeständiger Hochtemperaturwerkstoff. Werkstoffe und Korrosion 20 (1969) 571-574.
- /6/ H. Feld: Eigenschaften und Anwendung von Siliziumnitrid. Sprechsaal 102 (1969) 1098-1101.
- /7/ E. Gugel: Tagungsbericht - Keramische Sonderwerkstoffe in der Industrie. Ber. Dt. Keram. Ges. 46 (1969) 391-393.
- /8/ E. Glenny, T.A. Taylor: The high-temperature properties of ceramics and cermets. Powder Met. 1/2 (1958) 189-226.
- /9/ BMFT-Förderungsprogramm " Keramische Komponenten für die Fahrzeug-Gasturbine." Statusseminar 18./19. April 1978. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg (1978).
- /10/ BMFT-Förderungsprogramm " Keramische Komponenten für Fahrzeug-Gasturbinen II." Statusseminar 24./26. November 1980. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg (1981).
- /11/ J.J. Burke, A.E. Gorum, R.N. Katz: Ceramics for high performance applications. Brook Hill Publishing Comp. Massachusetts (1974).
- /12/ R.N. Katz, E.M. Lenoë: " Ceramics for small airborne engine applications " in Ceramics for turbine engine applications. AGARD-CP-276 (1979) 1 ff.
- /13/ A.F. Mc Lean: The application of ceramics to the small gas-turbine. ASME publication 70-GT-105 (1970).
- /14/ E. Gugel, G. Leimer: Keramik in der Gasturbine. Ber. Dt. Keram. Ges. 50 (1973) 151-155.
- /15/ E. Gugel: Keramik in der Technik von Morgen. Techniken der Zukunft 1 (1971) 111-113

- /16/ H.G. Nitzsche, A. Fickel: Ceranox-Werkstoffe, Herstellung, Eigenschaften und Anwendung. Tonindustrie-Zeitung 96 (1972) 19-20.
- /17/ H.G. Nitzsche, A. Fickel: Technologie und Eigenschaften von Ceranox-Werkstoffen. Haus der Technik Essen, "Werkstoffe für die chemische Industrie" Nr. 287 (1972) 16-22.
- /18/ N.N.: Schwierigkeiten beim Wankelmotor überwunden. Auto, Motor und Zubehör Nr. 24 (1972).
- /19/ E. Gugel: Nichtoxidische Werkstoffe für die Verschleißtechnik. VDI-Bericht 194 (1973) 139-146.
- /20/ A. Fickel: Herstellung und Anwendungsmöglichkeiten von Siliziumnitrid-Werkstoffen. CZ-Chemie Technik 4 (1973) 155-159.
- /21/ A. Fickel, H. Kessel: Technologie und Anwendung von dichtem Siliziumnitrid. Glas-Email-Keramo-Technik 25 (1974) 193-196.
- /22/ A. Fickel: Neue keramische Werkstoffe. Chemie-Technik 4 (1975) 317-320.
- /23/ E. Gugel, H. Kessel, G. Leimer, A. Novotny: Siliziumnitrid-Keramik als Gasturbinenwerkstoff. Ber. Dt. Keram. Ges. 53 (1976) 343-345.
- /24/ H. Kessel, E. Gugel: Wälzlager aus heißgepreßtem Siliziumnitrid. ANT 16 (1977) 130-135.
- /25/ E. Gugel: Einsatz keramischer Bauteile in der Gasturbine. Radex-Rundschau 2 (1977) 100-104.
- /26/ H.K. Lorösch, J. Vay, R. Weigand, E. Gugel, H. Kessel: Fatigue strength of silicon nitride for high-speed-rolling bearings. ASME-Publication 79-GT-83 (1979) 1-4.
- /27/ R. Kiefer, W. Wruß, E. Gugel, H. Feld: Beitrag zur Kenntnis der Gefügeausbildung von reaktionsgesintertem Siliziumnitrid. Prakt. Metallographie 12 (1975) 225-233.
- /28/ E. Gugel, G. Leimer: Zusammenhang zwischen Festigkeit und Rohdichte von reaktionsgesintertem Siliziumnitrid. Ber. Dt. Keram. Ges. 54 (1977) 116-117.
- /29/ E. Gugel, N. Hauck, O.W. Flörke: Reaktionsablauf beim Nitridieren von Silizium. Ber. Dt. Keram. Ges. 56 (1979) 10-14.
- /30/ M.H. Richman: An investigation of the effect of processing parameters on the reaction sintering of silicon nitride. Report ARO 10618-Univ. Providence, AD-AO 12954 (1975).

- /31/ D.P. Elias, M.W. Lindley: Reaction bonded silicon nitride. J. Mat. Sci. 11 (1976) 1278-1295.
- /32/ C.D. Greskovich, C. O'Clair: Effect of impurities on sintering Si_3N_4 containing MgO or Y_2O_3 additives. Cer. Bull. 57 (1978) 1055-1056.
- /33/ A. Giachello, P. Popper: Post sintering of reaction bonded Si_3N_4 . Ceram. International 5 (1979) 110-114.
- /34/ S. Dutta: Fabrication, microstructure and strength of sintered β' - Si_3N_4 solid solution. Ceram. Bull. 59 (1980) 623-625.
- /35/ S. Prochazka, C.D. Greskovich, R.J. Charles, R.A. Gidding: Sintering of Si_3N_4 using Mg and Be additives. US Patent 4119475 (1978).
- /36/ J.A. Mangels, G.J. Tennenhouse: Densification of reaction-bonded Si_3N_4 . Ceram. Bull. 59 (1980) 1216-1222.
- /37/ D. Steinmann, E. Gugel: Dichtes Siliziumnitrid mit guten Hochtemperatureigenschaften und hohem Oxidationswiderstand. Sci. of Ceram. 11 (1981) 113-121.
- /38/ H. Kessel, E. Gugel: Die Herstellung von Gasturbinenkomponenten aus heißgepreßtem Siliziumnitrid. Statusseminar: Keramische Komponenten für Fahrzeug-Gasturbinen 1978. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg (1978) 107-140.
- /39/ D. Steinmann, E. Gugel, H. Kessel: Heißpreßentwicklung von Siliziumnitrid. Statusseminar: Keramische Komponenten für Fahrzeug-Gasturbinen II 1980. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg (1981) 321-355.
- /40/ L.J. Bowen, R.J. Weston, T.G. Carruthers, R.J. Brook: Mechanismen of densification during pressure sintering of α - Si_3N_4 . Ceramurgia International 2 (1976) 173-176.
- /41/ H. Knoch, G. Ziegler: Der Einfluß von Pulverzusammensetzung und Sintertemperatur auf Umwandlung, Gefüge und mechanische Eigenschaften von heißgepreßtem Siliziumnitrid. Ber. Dt. Keram. Ges. 55 (1978) 242-245.
- /42/ G.E. Gazza: Hot pressed silicon nitride. J. Am. Cer. Soc. 56 (1975) 662 ff.
- /43/ G.R. Terwilliger, F.F. Lange: Hot pressing behaviour of Si_3N_4 . J. Am. Cer. Soc. 57 (1974) 25-29.

- /44/ R. Becker: Der Einfluß von Verfahrensparametern und Sinterhilfsmitteln auf die Verdichtbarkeit, das Kriechverhalten und die Festigkeit von heißgepreßtem Siliziumnitrid. Diss. Universität Karlsruhe (1979).
- /45/ A. Fickel: Untersuchungen zum Heißpreßverdichten von Siliziumnitrid mit MgO-Zusätzen. Diss. Techn. Universität Clausthal (1975).
- /46/ L.J. Bowen, R.J. Weston, T.G. Carruthers, R.J. Brook: Hot-pressing and α/β - phase transformation in silicon nitride. J. Mat. Sci. 13 (1978) 341-350.
- /47/ B. Krismer, W.D. Gläser, H. Haak, K. Winkler: persönliche Mitteilung (1977).
- /48/ E. Gugel, D. Steinmann et al: Entwicklung von Gasturbinenbauteilen auf der Basis von Siliziumnitrid. BMFT-FB T79-152.
- /49/ G.G. Deely et al: Dense silicon nitride. Powder Metallurgy 8 (1971) 145-151.
- /50/ B. Krismer, G. Schwier: persönliche Mitteilung (1980).
- /51/ H. Knoch, G. Ziegler: Influence of MgO-content and temperature on transformation kinetics, grain-structure and mechanical properties of HPSN. Sci. of Ceram. 9 (1977) 494-501.
- /52/ S. Wild, P. Grieveson, K.H. Jack, M.J. Latimer: The role of magnesia in hot-pressed silicon nitride. Spec. Ceram. 5 (1972) 377-383.
- /53/ K.H. Jack: Nitrogen ceramics. Trans. Brit. Ceram. Soc. 72 (1972) 376-384.
- /54/ H. Knoch, G.E. Gazza: On the α to β phase transformation and grain growth during hot-pressing of Si_3N_4 containing MgO. Ceramurgia International 6 n. 2. (1980) 51-56.
- /55/ G.E. Gazza: Hot-pressed Si_3N_4 (Y_2O_3). J. Am. Cer. Soc. 56 (1977) 662
- /56/ C. Greskovich, C. O'Clair: Effect of impurities on sintering Si_3N_4 containing MgO or Y_2O_3 additives. Ceram. Bull. 57 (1978) 1055.

- /57/ Y.T. Hasegawa et al: Oxidation behaviour of hot-pressed Si_3N_4 containing MgO. J. Ceram. Soc. Japan 89 -1025- (1981) 46 ff.
- /58/ K.H. Jack: The role of additives in the densification of nitrogen ceramics. Final Technical Report (1977) AD AO 58807
- /59/ A. Tsuge et al: Reaction of Si_3N_4 and Y_2O_3 in hot-pressing. J. Am. Cer. Soc. 57 (1974) 6
- /60/ A. Mc Lean et al: The role of additives in the densification of nitrogen ceramics / Brittle material designe high temperature gas turbine. AMMRC-CRT 75-28 / (1975).
- /61/ G. Gazza: Effect of yttria addition on hot-pressed Si_3N_4 . Ceram. Bull. 54 (1975)
- /62/ P.E.D. Morgan: Comment on " Reaction of Si_3N_4 with Al_2O_3 and Y_2O_3 " and silicon yttrium oxinitrides by R.R. Wills. J. Am. Cer. Soc. 59 (1976) 86.
- /63/ K. Kriz, B. Ilschner: Bruchverhalten von heißgepreßtem Siliziumnitrid zwischen Raumtemperatur und 1400°C . Statusseminar: Keramische Komponenten für Fahrzeug-Gasturbinen II. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg (1981) 195-216.
- /64/ A.G. Evans: Fatigue in ceramics. Int. J. Fract. 6 (1980) 485-498.
- /65/ A.G. Evans: Deformation and failure caused by grain boundary sliding and brittle cracking. Acta Metall. 28 (1980) 1155-1164.
- /66/ J.L. Henshall, D.J. Rowcliffe, J.W. Edington: The fracture toughness and delayed fracture of hot-pressed silicon nitride. Special Ceramics 6 (1975) 185-198.
- /67/ F.F. Lange: Interrelations between creep and slow crack growth for tensile loading conditions. Int. J. Fract. 12 (1976) 739-744.
- /68/ R.W. Davidge, J.R. Mc Laren, G. Tappin: Strength-probability-time (SPT) relationships in ceramics. J. Mat. Sci. 8 (1973) 1699-1705.
- /69/ N. Kamiya, O. Kamigaito: Prediction of thermal fatigue life of ceramics. J. Mat. Sci. 14 (1979) 573-582.

- /70/ A.G. Evans: Fracture mechanics determinations. Fract. Mech. of Ceram. I, Plenum Press, New York (1973) 17-48.
- /71/ J.L. Henshall, D.J. Rowcliff, J.W. Edington: The measurement of K_{Ic} and subcritical crack propagation rates in hot-pressed SiC and Si₃N₄. Fracture 1977, 3, ICF 4 Waterloo, Canada (1977) 875-882.
- /72/ D. Steinmann: Untersuchungen des langsamen Rißwachstums von heißgepreßtem Siliziumnitrid (HPSN). Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1977).
- /73/ A.G. Evans, S.M. Wiederhorn: Crack propagation and failure prediction in silicon nitride at elevated temperatures. J. Mat. Sci. 9 (1974) 270-278.
- /74/ R.L. Tsai, R. Raj: The role of grain-boundary sliding in fracture of hot-pressed Si₃N₄ at high temperatures. J. Am. Cer. Soc. 63 (1980) 513-517.
- /75/ F.F. Lange: Evidence for cavitation crack growth in Si₃N₄. J. Am. Cer. Soc. 62 (1979) 222-223.
- /76/ D. Steinmann: Untersuchung des verzögerten Bruchs durch langsames Rißwachstum von heißgepreßtem Siliziumnitrid bei hohen Temperaturen zur Materialkontrolle und Materialcharakterisierung. Sci. of Ceramics 10 (1980) 637-644.
- /77/ A.G. Evans, F.F. Lange: Crack propagation and fracture in silicon carbide. J. Mat. Sci. 10 (1975) 1659-1664.
- /78/ J.M. Birch, B. Wilshire, D.J.R. Owen, D. Shantaram: The influence of stress distribution on the deformation and fracture behavior of ceramic materials under compression creep conditions. J. Mat. Sci. 11 (1976) 1817-1825.
- /79/ F.F. Lange: Non-elastic deformation of poly crystals with a liquid boundary phase. Deformation of ceramics ed. by Bradt and Tressler, Plenum Press New York (1975) 361-382.
- /80/ N.J. Tighe: The structure of slow crack growth interfaces in silicon nitride. J. Mat. Sci. 13 (1978) 1455-1463.
- /81/ J.L. Iskoe, F.F. Lange, E.S. Diaz: Effect of selected impurities on the high temperature mechanical properties of hot-pressed silicon nitride. J. Mat. Sci. 11 (1976) 908-912.
- /82/ G.G. Trantina, C.A. Johnson: private Mitteilung (1975).

- /83/ A.G. Evans, L.R. Russel, D.W. Richerson: Slow crack growth in ceramic materials at elevated temperatures. Metall. Transact. A, 6A, 4 (1975) 707-715.
- /84/ K. Kriz, B. Ilschner: persönliche Mitteilung (1980).
- /85/ D.P.H. Hasselman, E.F. Chen: Role of activation energy of slow crack growth in the high temperature thermal fatigue of silicon nitride. J. Am. Cer. Soc. 60 (1977) 76-77.
- /86/ A.G. Evans, H. Johnson: The fracture stress and its dependence on slow crack growth. J. Mat. Sci. 10 (1975) 214-222.
- /87/ F. Thümmeler, G. Grathwohl, F. Porz: Hochtemperatureigenschaften von Si_3N_4 und Si_3N_4 -Mischphasen und Verbundwerkstoffen. Schlußbericht Universität Karlsruhe FB T 80-128 (1980).
- /88/ R.K. Govila, K.R. Kinsman, P. Beardmore: Phenomenology of fracture in hot-pressed silicon nitride. J. Mat. Sci. 14 (1979) 1095-1102.
- /89/ R.K. Govila: Ceramic life prediction- tensile and flexural stress rupture data for hot-pressed silicon nitride, NC132. U.S. Department of Energy, Report No. U-8-B (1979).
- /90/ R.K. Govila: Methodology for ceramic life prediction and related proof testing. Interim Report, AMMRC TR 78-29 (1978).
- /91/ A.G. Evans: Slow crack growth in brittle materials under dynamic loading conditions. Int. J. Fract. 10 (1974) 251-259.
- /92/ G.G. Trantina, C.A. Johnson: Subcritical crack growth in boron-doped SiC. J. Am. Cer. Soc. 58 (1975) 344-345.
- /93/ E.F. Chen, D.P.H. Hasselman: Comparison of high-temperature thermal fatigue resistance of hot-pressed silicon nitride and silicon carbide. J. Am. Cer. Soc. 59 (1976) 525-526.
- /94/ D.P.H. Hasselman, E.F. Chen, C.L. Amman, J.E. Doherty, C.G. Nessler: Failure prediction of thermal fatigue of silicon nitride. J. Am. Cer. Soc. 58 (1975) 513-516.
- /95/ S.M. Wiederhorn: Mechanisms of subcritical crack growth in glas. Fract. Mech. of Ceram. IV, Plenum Press New York (1978) 549-580.

- /96/ R.K. Govila, K.R. Kinsman, P. Beardmore: Phenomenology of fracture in hot-pressed silicon nitride. *J. Mat. Sci.* 14 (1979) 1095-1102.
- /97/ E. Campo, M. Castagna, S. Quaranta: Determination of STP-relationships for a sintered Si_3N_4 . *Sci. of Ceramics* 10 (1980) 475-482.
- /98/ D. Munz, G. Himsolt, J. Eschweiler: Effect of stable crack growth on fracture toughness determination for hot-pressed silicon nitride at elevated temperatures. *Fract. Mech. Methodes for Ceramics, Rocks, and Concrete*, ASTM STP 745 (1981) 69-84.
- /99/ M.E. Gulden, A.G. Metcalfe: Stress corrosion of Si_3N_4 . *J. Am. Cer. Soc.* 59 (1976) 391-396.
- /100/ A.G. Evans, S.M. Wiederhorn: Crack propagation and failure prediction in silicon nitride at elevated temperatures. *J. Mat. Sci.* 9 (1974) 270-278.
- /101/ T.G. Langdon: Grain boundary deformation process. *Deformation in ceramic materials*, R.C. Bradt, R.E. Tessler, Plenum Press, New York/London (1975) 101-126.
- /102/ R. Kossowsky, D.G. Miller, E.S. Diaz: Tensile and creep strength of hot pressed silicon nitride. *J. Mat. Sci.* 10 (1975) 983-997.
- /103/ R. Raj, M.F. Ashby: On the grain-boundary sliding and diffusional creep. *Metall. Trans.* 2 (1971) 1113-1127.
- /104/ F.J. Dixon-Stubbs, B. Wilshire: Creep of hot-pressed silicon nitride ceramics. *J. Mat. Sci.* 14 (1979) 2773-2774.
- /105/ M.H. Lewis, B.D. Powell, P. Drew, R.J. Lumby, B. North, A.J. Taylor: The formation of single-phase Si-Al-O-N ceramics. *J. Mat. Sci.* 12 (1977) 61-74.
- /106/ J.M. Birch, B. Wilshire: The compression creep behaviour of silicon nitride ceramics. *J. Mat. Sci.* 13 (1978) 2627-2636.
- /107/ M.S. Seltzer: High temperature creep of silicon-based-compounds. *Ceram. Bull.* 56 (1977) 418-423.
- /108/ R.M. Arons, J.K. Tien: Creep and strain recovery in hot-pressed silicon nitride. *J. Mat. Sci.* 15 (1980) 2046-2058.
- /109/ S.U. Din, P.S. Nicholson: Creep of hot pressed silicon nitride. *J. Mat. Sci.* 10 (1975) 1375-1380.

- /110/ D. Lynn Johnson: Fracture studies of high temperature ceramics. NTIS, AD-A086 653 (1980).
- /111/ J.I. Iskoe, F.F. Lange, E.S. Diaz: Effect of selected impurities on the high temperature mechanical properties of hot pressed silicon nitride. J. Mat. Sci. 11 (1976) 908-912.
- /112/ S.C. Singhal: Thermodynamics and kinetics of oxidation of hot-pressed silicon nitride. J. Mat. Sci. 11 (1976) 500-509.
- /113/ D. Cubicciotti, K.H. Lau: Kinetics of oxidation of hot-pressed silicon nitride containing magnesia. J. Am. Cer. Soc. 61 (1978) 512-517.
- /114/ F.F. Lange: High-temperature mechanical properties of polyphase ceramics based on silicon nitride. Annual Report AD A054 342/1WM (1978).
- /115/ Y. Hasegawa, H. Tanaka, M. Tsutsumi, H. Suzuki: Oxidation behavior of hot pressed Si_3N_4 with additions of Y_2O_3 and Al_2O_3 . Yogyo Kogyokai 88 (1980) 292-297.
- /116/ S.M. Wiederhorn, N.J. Tighe: Proof-testing of hot-pressed silicon nitride. J. Mat. Sci. 13 (1978) 1781-1793.
- /117/ D.R. Clarke, G. Thomas: Grain boundary phase in a hot-pressed MgO fluxed silicon nitride. J. Am. Cer. Soc 60 (1977) 491-495.
- /118/ L.K.V. Lou, T.E. Mitchell, A.H. Heuer: Impurity phase in hot pressed Si_3N_4 . J. Am. Cer. Soc. 61 (1978) 392-396.
- /119/ O.L. Krivanek, T.M. Shaw, G. Thomas: The microstructure and distribution of impurities in hot-pressed and sintered silicon nitrides. J. Am. Cer. Soc. 62 (1979) 585-590.
- /120/ E.M. Lenoë, G.D. Quinn: Preliminary creep studies of hot-pressed silicon nitride. Deformation of ceramic materials, R.C. Bradt, R.E. Tressler, Plenum Press, New York (1975) 399-412.
- /121/ S.W. Freimann: Effect of environment on fracture of ceramics. Ceramurgia International 2 n. 3 (1976) 111-118.
- /122/ O.L. Anderson, T.L. Freiser: Role of environment in stress corrosion cracking in silicate glasses. J. Am. Cer. Soc. 61 (1978) 534-535.

- /123/ R.F. Pabst: Bestimmung kritischer Spannungsintensitätsfaktoren keramischer Stoffe mit dem Biegeversuch. Dissertation, Stuttgart (1972).
- /124/ L.J. Bowen, T.G. Carruthers, R.J. Brook: Hot-pressing of Si_3N_4 with Y_2O_3 and Li_2O as additives. J. Am. Cer. Soc. 61 (1978) 335-339.
- /125/ Ch. D. Greskovich: Hot-pressed $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ containing small amounts of Be and O in solid solution. J. Mat. Sci. 14 (1979) 2427-2438.
- /126/ Ch.D. Greskovich, Ch.R. O'Clair: Hot pressing of Si_3N_4 using magnesium silicide. US-Patent 4124402 (1979).
- /127/ Ch.D. Greskovich, S. Prochazka, Ch.R. O'Clair: Hot pressing of Si_3N_4 using Be additives. US-Patent 4122140 (1978).
- /128/ M. Monterisi, P. Appendino: Silicon terbium oxinitride of composition $\text{Tb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$. Cer. Bull. 58 (1979) 789.
- /129/ G.K. Layden: Densification of Si_3N_4 . US-Patent 3821005 (1974).
- /130/ F.F. Lange: $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ materials: Phase relations and strength. Cer. Bull. 59 (1980) 239-249.
- /131/ A.G. Evans, A.H. Heuer: Review: Transformation toughening in ceramics: Martensitic transformations in crack-tip stress fields. J. Am. Cer. Soc. 63 (1980) 241-248.
- /132/ S. Dutta: Fabrication, microstructure, and strength of sintered $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ solid solution. Cer. Bull. 59 (1980) 623-625.
- /133/ S. Prochazka, Ch.D. Greskovich: Development of a sintering process for high-performance Si_3N_4 . Final Report, AD A061880 (1978).
- /134/ K.S. Mazdiasui, Ch.M. Cooke: Methode of fabricating Si_3N_4 bodies. US-Patent 4113830 (1978).
- /135/ I.T. Ostapenko, N.F. Kartsev, R.V. Tarasov, V.P. Podtykan: Influence of CaF_2 on compaction kinetics of $\text{Si}_3\text{N}_4 + 10\% \text{MgO}$ during hot pressing. Inorganic Materials 16 (1980) 587-591.
- /136/ Y. Hasegawa, H. Tanaka, M. Tsutsumi, H. Hiroshige: Oxidation behavior of hot-pressed Si_3N_4 with additions of $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$. Jogyo Kyokaiishi 88 (1980) 292-297.
- /137/ G. Schneider, L.J. Gauckler, G. Petzow: Phase equilibria in the system $\text{AlN-Si}_3\text{N}_4\text{-Be}_3\text{N}_2$. J. Am. Cer. Soc. 63 (1980) 32-35.

- /138/ L.K.V. Lou, T.E. Mitchel, A.H. Heuer: Discussion of grain boundary phase in hot-pressed MgO-fluxed silicon nitride. J. Am. Cer. Soc. 61 (1978) 462-464.
- /139/ D.R. Clarke, G. Thomas: The structure of grain boundaries in silicon nitride based alloys. Conf. -77.1137-3 Contract W-7405-Eng.-48. 14. Conference on ceramics, Raleigh, NC, USA, 7. Nov. 1977, ed. by Palmour, New York, Plenum Press (1978) 627.
- /140/ D.R. Clarke: High resolution techniques and application to non-oxide ceramics. Conf. 770416-4, Contract W-7405-Eng.-48, 79. annual meeting of American Ceramic Society, Chicago Il., USA, 23. April 1977.
- /141/ N. Katz et al.: Grain boundary engineering in non-oxide ceramics. Army Materials and Mechanics Research Center AMMRC MS 78-5 (1978).
- /142/ A.S. Rao, A.C.D. Chaklader: Plastic flow during hot-pressing. J. Am. Cer. Soc. 55 (1972) 590-601.
- /143/ K.H. Jack: The fabrication of dense nitrogen ceramics. J. Mat. Sci. 11 (1978) 561-578.
- /144/ E.A. Fisher, A.F. Mc Lean, K.H. Styhr: Methode of making a duo density Si_3N_4 article. US-Patent 4087500 (1979).
- /145/ F.F. Lange, S.C. Singhal: Si_3N_4 compositions in the Si_3N_4 - Y_2O_3 - SiO_2 system. US-Patent 4102698 (1976).
- /146/ G.Q. Weaver, J.W. Lucek: Optimization of hot-pressed Si_3N_4 - Y_2O_3 materials. Cer. Bull. 57 (1978) 1131-1136.
- /147/ R.F. Coe: Verfahren zur Herstellung von Si_3N_4 -Formkörpern. Dt. Patentschrift 1646666 (1972).
- /148/ S. Prochazka, W.A. Rocco: High-pressure hot-pressing of Si_3N_4 powders. J. Mat. Sci. 11 (1978) 615-625.
- /149/ J.A. Mangels: Effect of H_2 - N_2 nitriding atmospheres on the properties of reaction sintered Si_3N_4 . J. Am. Cer. Soc. 58 (1975) 354-355.
- /150/ R.J. Lumby: Method of manufacturing silicon nitride. US-Patent 3591337 (1971).
- /151/ R.J. Lumby, R.F. Horsley: Manufacture of silicon nitride products. Brit. Patent 1431780 (1976).
- /152/ J. Heinrich, M. Böhmer: Der Einfluß von Nitridierbedingungen auf das Gefüge und die mechanischen Eigenschaften von reaktionsgesintertem Siliziumnitrid. DFVLR- Forschungsbericht DLR-FB 77-22 (1977).

- /153/ A. Atkinson, A.J. Moulson, E.W. Roberts: Nitridation of high-purity silicon. J. Am. Cer. Soc. 59 (1976) 285.
- /154/ D.R. Messier, Ph. Wong: Kinetics of nitridation of Si powder compacts. J. Am. Cer. Soc. 56 (1973) 480.
- /155/ J.A. Mangels: Effect of rate-controlled nitriding and nitriding at atmospheres on the formation of reaction bonded Si_3N_4 . Cer. Bull. 60 (1981) 613-617.
- /156/ G.R. Terwilliger, F.F. Lange: Hot-pressing behavior of Si_3N_4 . J. Am. Cer. Soc. 57 (1974) 25.
- /157/ H. Hausner: Reaktionssintern und Heißpressen von Si_3N_4 . Kursskript: 9. DKG-Fortbildungsseminar " Sintern- Theorie und Praxis " , Nürnberg (1979).
- /158/ A. Tsuge et al.: Effect of cristallizing the grain boundary glas phase on the high-temperature-strength of hot-pressed Si_3N_4 containing Y_2O_3 . J. Am. Cer. Soc. 58 (1975) 323 ff.
- /159/ L.K.V. Lou, T.E. Mitchell, A.H. Heuer: Impurity phases in hot-pressed Si_3N_4 . J. Am. Cer. Soc. 61 (1978) 392-396.
- /160/ K.R. Shillito, R.R. Wills, R.B. Bennet: Silicon metal oxinitride glasses. J. Am. Cer. Soc. 61 (1978) 537.
- /161/ R.E. Lochman: Preparation and properties of Y-Si-Al oxinitride glasses. J. Am. Cer. Soc. 62 (1979) 491-494.
- /162/ F.F. Lange: Fracture mechanics and microstructural design. Fract. Mech. of Ceram. 4 (1978) 799-819.
- /163/ R.W. Rice, S.W. Freiman, J.J. Mecholsky: The dependence of strength-controlling fracture energy on the flaw-size to grain-size ratio. J. Am. Cer. Soc. 63 (1980) 129-136.
- /164/ R.W. Rice, R.C. Pohanka: Grain-size dependence of spontaneous cracking in ceramics. J. Am. Cer. Soc. 62 (1979) 559-563.
- /165/ R. Kossowsky: The microstructure of hot-pressed silicon nitride. J. Mat. Sci. 8 (1973) 1603-1615.
- /166/ B.D. Powell, F. Drew: The identification of a grain boundary phase in hot-pressed silicon nitride by Auger electron spectroscopy. J. Mat. Sci. 9 (1974) 1867-1870.
- /167/ D.R. Mosher, R. Raj, R. Kossowsky: Measurement of viscosity of the grain boundary phase in hot-pressed silicon nitride. J. Mat. Sci. 11 (1976) 49-53.

- /168/ D.R. Clarke, G. Thomas: Grain boundary phase in a hot pressed MgO fluxed silicon nitride. Nitrogen Ceramics ed. F. Riley, Noordhoff-Leyden (1977) 433-440.
- /169/ D.R. Clarke, G. Thomas: Microstructure of Y_2O_3 fluxed hot-pressed silicon nitride. J. Am. Cer. Soc. 61 (1978) 114.
- /170/ A.W.J.M. Rae, D.P. Thompson, N.J. Pipkin, K.H. Jack: The structure of yttrium silicon oxinitride and its role in the hot-pressing of silicon nitride with yttria additions. Special Ceramics 6, ed. P. Popper, published by Brit. Ceram. Research Association (1975) 347-360.
- /171/ G. Grathwohl: Kriechen von reaktionsgesintertem Siliziumnitrid. Dissertation, Universität Karlsruhe (1978).
- /172/ O.L. Anderson, T.L. Freiser: Role of environment in stress corrosion cracking in silicate glasses. J. Am. Cer. Soc. 61 (1978) 534-535.
- /173/ H. Kessel, E. Gugel: Einflußgrößen für die Bearbeitung von Bauteilen aus heißgepreßtem Siliziumnitrid und Siliziumkarbid mit Diamantwerkzeugen. Industrie Diamanten Rundschau 12 (1978) Nr. 3.
- /174/ E.M. Lenoe, G.D. Quinn: Preliminary creep studies of hot-pressed silicon nitride. Deformation of Ceramic Materials ed. R.C. Bradt, R.E. Tressler, Plenum Press New York, (1975) 399-412.
- /175/ N.J. Osborn: Creep testing of high temperature engineering ceramics. Proc. Brit. Cer. Soc. 25 (1975) 263-281.
- /176/ F.F. Lange, L.J. Iskoe: High temperature strength behavior of hot-pressed Si_3N_4 and SiC: Effect of impurities. Ceramic for high performance applications, ed. J.J. Burke, A.E. Gorum, R.N. Katz, Brook Hill Publishing Comp. (1974) 233-238.
- /177/ F.F. Lange: High temperature strength behaviour of hot-pressed Si_3N_4 : Evidence of subcritical crack growth. J. Am. Cer. Soc. 57 (1974) 84-87.
- /178/ R. Kossowsky: Creep and fatigue of Si_3N_4 as related to the microstructure. Ceramics for high performance applications, ed. J.J. Burke, A. E. Gorum, R.N. Katz, Brook Hill Publishing Comp. (1974) 347-373.
- /179/ D.R. Mosher, R.J. Raj, R. Kossowsky: Measurement of viscosity of the grain-boundary phase in hot-pressed silicon nitride. J. Mat. Sci. 11 (1976) 49-53.

- /180/ C. Zehner: Theory of elasticity of polycrystals with viscous grain boundaries. Phys. Rev. 60 (1941) 906-910.
- /181/ W. Engel, F. Thümmeler: Kriechverhalten von reaktionsgesintertem Si_3N_4 bei 1200 bis 1400°C. Ber. Dt. Keram. Ges. 6 (1973) 204-210.
- /182/ T.G. Langdon, D.R. Cropper, J.A. Fask: Creep mechanisms in ceramic materials at elevated temperatures. Mat. Sci. Res. 5 (1971) 297-313.
- /183/ R. Rosen, J. Bersan, G. Urbain: Étude de la viscosité de laitiers liquides appartenant au système ternaire: $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$. Hautes. Temp. Refract. 1 (1964) 159-170.
- /184/ S.E. Bold, G.W. Groves: Tensile creep and high temperature fracture in a $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 4\text{SiO}_2$ glas ceramic. J. Mat. Sci. 13 (1978) 611-619.
- /185/ R. Raj: Crack initiation in grain boundaries under conditions of steady-state and cyclic creep. J. Eng. Mat. Technol. 98 (1976) 132-139.
- /186/ C.Zehner: Elasticity and unelasticity. University of Chikago Press (1948) 3 ff.
- /187/ Räuchle: private Mitteilung (1974).
- /188/ W. Weibull: A statistical distribution function of wide application. J. Appl. Mech. 18 (1951) 293 ff.
- /189/ W. Weibull: A statistical theory of the strength of materials. Ing. Vetenskaps Akad. 151 (1939) 5 ff.
- /190/ A.G. Evans, T.G. Langdon: Structural ceramics. Progress in Mat. Sci. 2 (1976) 300-319.
- /191/ A.G. Evans et al.: Slow crack growth in ceramic materials at elevated temperatures. Metall. Trans. Act. 6 (1975) 707-716.
- /192/ A.G. Evans, S.M. Wiederhorn: Crack propagation and failure prediction in silicon nitride at elevated temperatures. J. Mat. Sci. 9 (1974) 270-278.
- /193/ M.E. Washburn: Silicon oxinitrid refractories. Am. Cer. Soc. Bull. 46 (1967) 667-671.

- /194/ S.C. Singhal: Oxidation and corrosion-erosion behavior of Si_3N_4 and SiC . Ceramics for high performance applications, ed. J.J. Burke, A.E. Gorum, R.N. Katz, Brook Hill Publishing Comp. (1974) 533-548.
- /195/ S.S. Lin: Mass spectrometric analysis of vapour in oxidation of Si_3N_4 compacts. J. Am. Cer. Soc. 58 (1975) 160 ff.
- /196/ J. Mukerji, A.K. Nandi: Oxidation of Si_3N_4 in the temperature region of 1150-1450°C. Ind. J. Technology 16 (1978) 419 ff.
- /197/ J. Hasegawa, T. Yamane, K. Hirota, M. Tsutsumi, H. Suzuki: Oxidation behavior of hot-pressed silicon nitride containing magnesium oxide. Yogyo Kyokaishi 89 (1981) 46-54.
- /198/ S.C. Singhal: Thermodynamics and kinetics of oxidation of hot-pressed silicon nitride. J. Mat. Sci. 11 (1976) 500 ff.
- /199/ D. Cubicciotti, K.H. Lau: Kinetics of oxidation of hot-pressed silicon nitride containing magnesia. J. Am. Cer. Soc. 61 (1978) 512 ff.
- /200/ A.J. Kiehle, L.K. Heung, P.J. Gielisse, T.J. Rockett: Oxidation behavior of hot-pressed Si_3N_4 . J. Am. Cer. Soc. 58 (1975) 17-20.
- /201/ W.C. Tripp, H.C. Graham: Oxidation of Si_3N_4 in the range of 1300° to 1500°C. J. Am. Cer. Soc. 59 (1976) 399-402.
- /202/ E.A. Daney, D. Jannsen: Dissolution of nitrogen in metallurgical slag. Can. Metall. Q 15 (1976) 103-110.
- /203/ A. Majdic, H. Hennig: Diffusion von Kalzium und Silizium in flüssigen Zweistoffsystemen CaO-SiO_2 . Ber. Dt. Keram. Ges. 47 (1970) 53-59.
- /204/ G. Borchardt, H. Schmalzried: Diffusion in Orthosilikaten. Ber. Dt. Keram. Ges. 49 (1972) 5-9.
- /205/ F.F. Lange, S.C. Singhal: Si_3N_4 compositions in the $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ - system. US - Patent 4102698 (1976).
- /206/ J.T. Smith: Oxidation resistant silicon nitride containing rare earth oxide. UK Patent Application GB 2032414 (1980).

- /207/ F.F. Lange et al.: Phase relations and stability studies in the $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ pseudoternary system. J. Am. Cer. Soc. 60 (1977) 249 ff.
- /208/ K.H. Jack: The fabrication of dense nitrogen ceramics. In processing of crystalline ceramics. Mat. Sci. Res. 11 (1978) 561-578. Plenum Press New York.
- /209/ R.R. Wills: Silicon yttrium oxinitrides. J. Am. Cer. Soc. 10 (1974) 459.
- /210/ R.R. Wills, S. Holmquist, J.M. Wimmer, J.A. Cunningham: Phase relationships in the system $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. J. Mat. Sci. 11 (1976) 1305-1309.
- /211/ R.R. Wills, J.A. Cunningham, R.W. Stewart, J.M. Wimmer: Stability of the silicon yttrium oxinitrides. J. Am. Cer. Soc. 59 (1976) 269-270.
- /212/ R.R. Wills: Reaction of Si_3N_4 with Al_2O_3 and Y_2O_3 . J. Am. Cer. Soc. 58 (1975) 335.
- /213/ G.E. Gazza: Effect of yttria additions on hot-pressed Si_3N_4 . Ceram. Bull. 54 (1975) 778-781.
- /214/ C. Dumazeau et al.: Behaviour of silicon oxinitride ceramics exposed to air and sintered with yttria. Ann. Chim. (Paris) 5 (1980) 710 ff.
- /215/ J.T. Smith: Oxidation resistant silicon nitride containing rare earth oxide. UK Patent Appl. GB 2032414 A (1979).
- /216/ R.R. Wills et al.: Stability of the silicon-yttrium-oxinitrides. J. Am. Cer. Soc. 59 (1976) 269-270.
- /217/ G.E. Gazza, H. Knoch, G.D. Quinn: Hot-pressed Si_3N_4 with improved thermal stability. Ceram. Bull. 57 (1978) 1059 ff.
- /218/ H. Knoch, J. Schlichting: Beitrag zum Oxidationsverhalten von Y_2O_3 -haltigem heißgepreßten Siliziumnitrid. Sprechsaal 114 (1981) 99-103.
- /219/ A. Tsuge, K. Nishida: High strength hot-pressed Si_3N_4 with concurrent Y_2O_3 and Al_2O_3 additions. Ceram. Bull. 57 (1978) 424-426, 431.
- /220/ D. Cubicciotti, K.H. Lau, R.L. Jones: The rate controlling process in the oxidation of hot pressed silicon nitride. J. Electrochem. Soc. Accelerated Brief Communications 124 (1977) 1955-1956.

- /221/ S.W. Freiman, C. Cm. Wu, K.R. Mc Kinney, W.J. Mc Donough: Effect of oxidation on the room temperature strength of Si_3N_4 hot pressed with MgO or ZrO_2 . Proc. DARPA/NAVSEA Ceram. Gas Turbine Demonstration Engine Program Review 1.-4.8. 1977, Maine, MCIC Report (1978) 655-663.
- /222/ D.D. Cubicciotti, K.H. Lau, D.J. Rowcliffe, R.H. Lamoreaux: High temperature oxidation and mechanical properties of silicon nitride. Final Scientific Report 5522-4 AD-A0 94415 (1980).
- /223/ L.L. Hench, S.W. Freiman: Investigation of the oxidation of hot-pressed Si_3N_4 with infra-red reflection spectroscopy (IRRS). J. Mat. Sci. 16 (1981) 2767-2773.
- /224/ W.J. Mc Donough, C.Cm. Wu, P.E.D. Morgan: Internal phase changes in dense Si_3N_4 associated with high-temperature oxidation. J. Am. Cer. Soc. 64 (1981) C-45-47.
- /225/ T. Fett: persönliche Mitteilung (1981).
- /226/ W.G. Grellner: Bruchverhalten von Werkstoffen des Systems Al_2O_3 -TiC bei erhöhten Temperaturen. Dissertation, Universität Erlangen (1980).
- /227/ J.J. Petrovic, M.G. Mendiratta: Fracture from controlled surface flaws. ASTM Spec. Techn. Publ. STP 678 (1979) 83-102.
- /228/ K. James, K.H.G. Ashbee: Plasticity of hot glas-ceramics. Progress in Material Science 21 (1976) Nr. 2, Pergamon Press, Oxford.
- /229/ D.W. Richerson: Materials characterization program overview. Proc. of the DARPA/NAVSEA Ceramic gasturbine demonstration engine program review 1.-4.8.1977, Maine, MCIC - Report (1978).
- /230/ G.G. Trantina: Strength and life prediction for hot-pressed silicon nitride. J. Am. Cer. Soc. 62 (1979) 377-380.
- /231/ G.D. Quinn: Characterization of turbine ceramics after long-term- environmental exposure. US-DOE AMMRC TR 80-15 (1980).
- /232/ J. Henshall et al.: The measurement of K_{Ic} and subcritical crack propagation rates in hot pressed SiC and Si_3N_4 . Fracture 1977 v. 3 / CF4 Waterloo, Canada (1977) 875 ff.

- /233/ C. Annis, J. Cargill: Modified double torsion methode for measuring crack velocities in NC 132 (Si_3N_4). Fract. Mech. of Ceram. IV, R. Bradt, Plenum Press, New York (1978) 737 ff.
- /234/ Dubbel: Taschenbuch für den Maschinenbau. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (1970) Band I, 390.
- /235/ R. Raj, M.F. Ashby: Intergranular fracture at elevated temperature. Acta Met. 23 (1975) 653-666.
- /236/ G.W. Greenwood: Fracture under creep conditions. Mater. Sci. Eng. 25 (1976) 241-245.
- /237/ G.W. Greenwood: Cavity nucleation in the early stages of creep. Phil. Mag. 19 (1969) 423-427.
- /238/ B. Ilschner: Hochtemperatur-Plastizität. Springer Verlag Berlin, Heidelberg (1973).
- /239/ H.A. Schäffer: Correlations between oxygen transport phenomena in non-crystalline silica. J. Mat. Sci. 13 (1978) 1146-1148.
- /240/ F.C. Monkman, N.J. Grant: An empirical relationship between rupture life and minimum creep rate-rupture tests. Am. Soc. Test. Mat. Proc. 56 (1956) 593-620.
- /241/ F.W. Kleinlein: Langsame Rißausbreitung in spröden Werkstoffen im Biegeversuch. Dissertation, Universität Erlangen (1980).