

Mikroprozesse der plastischen Verformung und des Bruchs von polykristallinem Molybdändisilizid

Dissertation



zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Ludwig Junker

geb. am 12.02.1970 in Halle

Gutachter:

1. Prof. Dr. U. Messerschmidt (MPI für Mikrostrukturphysik)
2. Prof. Dr. P. Grau (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
3. Prof. Dr. Chr. Blochwitz (TU Dresden)

Halle (Saale), 18. Januar 2000

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1. Mechanische Beanspruchung - Elastizität, Anelastizität und Plastizität	5
2.2. Thermodynamik der Versetzungsbewegung	10
2.3. Besonderheiten der Verformung von Polykristallen	12
2.4. Rheologische Modelle	15
3. Kristallographische und mechanische Eigenschaften von Molybdändisilizid	18
3.1. Kristallographie und Gleitsysteme	18
3.2. Plastizität von MoSi ₂ -Ein- und Polykristallen - Literaturüberblick	21
4. Experimentelle Grundlagen	26
4.1. Reaktions-pulvermetallurgische Herstellung	26
4.2. Druckversuche	27
4.2.1. <i>Verformungsmaschine INSTRON 8562</i>	27
4.2.2. <i>Präparation der Druckproben</i>	29
4.3. Mikroskopische Methoden	30
4.3.1. <i>Licht-optische Mikroskopie</i>	30
4.3.2. <i>Rasterelektronenmikroskopie</i>	31
4.3.3. <i>Transmissions-Elektronenmikroskopie</i>	32
4.3.4. <i>In-situ-Dehnversuche im HVEM</i>	34
4.3.5. <i>Präparation der Proben für die Elektronenmikroskopie</i>	34

5. Ergebnisse	36
5.1. Verformungsverhalten	36
5.1.1. <i>Phänomenologische Betrachtung der Verformungskurve</i>	36
5.1.2. <i>Spannungsrelaxationsversuche</i>	42
5.1.3. <i>Temperaturabhängigkeit der Fließspannung</i>	50
5.1.4. <i>Berechnung von Parametern der thermischen Aktivierung</i>	54
5.1.5. <i>Kriechexperimente</i>	56
5.2. Mikroskopische Untersuchungen	60
5.2.1. <i>Mikrostruktur des unverformten Materials</i>	60
5.2.2. <i>Mikrostruktur der bei Temperaturen unter 1000°C verformten Proben</i>	64
5.2.3. <i>Mikrostruktur der bei Temperaturen über 1000°C verformten Proben</i>	70
6. Diskussion	77
6.1. Mikroprozesse plastischer Verformung von polykristallinem MoSi ₂ unter 1000°C	78
6.1.1. <i>Versetzungsgleiten und Rißausbreitung während der plastischen Verformung</i>	78
6.1.2. <i>Vergleich von Poly- und Einkristallplastizität</i>	84
6.1.3. <i>Abschätzung der elastischen Moduln aus den Verformungsexperimenten</i>	86
6.2. Mikroprozesse plastischer Verformung von polykristallinem MoSi ₂ über 1000°C	88
7. Zusammenfassung	100
Anhang	
A1 Abschätzung der Korrekturfunktion $\alpha(\epsilon)$	I
A2 Abkürzungen und Symbole	II
A3 Literaturverzeichnis	IV
A4 Lebenslauf	VI
A5 Eidesstattliche Erklärung	VII
A6 Danksagung	VIII

1. Einleitung

Auch mitten im „Kommunikationszeitalter“ ist die Beschäftigung mit den Maschinen und Materialien der industriellen Revolution des letzten Jahrhunderts ein unerlässlicher Forschungsgegenstand. Jedoch erfolgt die Erhöhung der Effizienz von Kraftmaschinen und Übertragungstechnik heute weniger durch Veränderungen am Funktionsprinzip von z.B. Turbinen, sondern weitaus umfangreicher durch Austausch der verwendeten Materialien. So verbessern höhere Betriebstemperaturen die Leistung von Gasturbinen, doch kann dieser Zusammenhang mangels geeigneter Hochtemperaturwerkstoffe noch nicht in wünschenswertem Umfang technologisch umgesetzt werden.

Neue Materialien werden heute schneller entwickelt als in jeder anderen Zeit der Menschheitsgeschichte [ASHBY, 1993]. Ein Marktbedürfnis vorausgesetzt, gibt es dabei einen wechselseitigen Informationsfluß zwischen den Material-Designern und den Grundlagenforschern über wünschenswerte wie reale Eigenschaften und ihre Ursachen. Die bei Konstruktionswerkstoffen in vielen Fällen entscheidende Eigenschaft sind dabei die Kosten, wichtigste physikalische Eigenschaft oft die Dichte. Je nach Anwendungsbereich folgen mechanische (Elastizitätsmodul, Festigkeit, Bruchzähigkeit und Kriechwiderstand), thermische (thermische Leitfähigkeit, Ausdehnungskoeffizient und Diffusivität) oder elektrische Eigenschaften (Dielektrizitätskonstante, spezifischer Widerstand), die ein Material mehr oder weniger attraktiv werden lassen. Technologisch bedeutsam sind Indizes, die einzelne dieser sekundären Eigenschaften mit der Dichte koppeln, für mechanisch zu beanspruchende Werkstoffe insbesondere die spezifische Steifigkeit (Elastizitätsmodul/Dichte) und die spezifische Festigkeit (Fließspannung/Dichte). Je nach Anwendungsabsicht kann so der Werkstoff Holz (Elastizitätsmodul 10 GPa, Dichte 0,5 g/cm³) attraktiver als neue technische Legierungen (100 GPa, 5 g/cm³) sein.

Intermetallische Verbindungen sind aus Metallen zusammengesetzte Verbindungen, deren Kristallstruktur von der der konstituierenden Metalle abweicht. Obwohl Silizium kein Metall sondern ein Halbleiter ist, werden Silizide wegen ihrer metallischen Eigenschaften (Härte, hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit, positiver Widerstands-Temperatur-Koeffizient, Paramagnetismus) traditionell zu den intermetallischen Verbindungen gezählt (SAUTHOFF, 1995). Bezüglich der Bindungsverhältnisse, der Kristallstrukturen und der Eigenschaften bilden intermetallische Verbindungen keine homogene Materialgruppe, jedoch gibt es gemeinsame Eigenschaften, wie hohe Härte verbunden mit großer Sprödigkeit. Nach SAUTHOFF

(1995) sollte das Problem der Sprödigkeit in intermetallischen Verbindungen leichter zu lösen sein als in Keramiken, da die Bindung zwischen den Atomen in intermetallischen Verbindungen im Gegensatz zu der in Keramiken wenigstens teilweise metallischen Charakter hat.

Die intermetallische Verbindung Molybdändisilizid (MoSi_2) ist auf Grund ihrer hohen Schmelztemperatur von 2030°C und ihrer hervorragenden Oxidationsbeständigkeit ein sehr interessantes Material für Hochtemperatur-Anwendungen. Dank der beobachteten Festigkeiten (z.B. eine Fließspannung von 250 MPa bei 1500°C [UMAKOSHI et al., 1990]) ergeben sich Einsatzmöglichkeiten bei Temperaturen, die entscheidend höher liegen als jene von Nickel- und Kobalt-Basis-Superlegierungen. Zum anderen würde die Korrosionsbeständigkeit von MoSi_2 eine Kühlung der Turbinenelemente mit Luft erlauben, was eine bedeutsame Vereinfachung des Kühlproblems mit sich brächte [BOSE, 1992]. Grund für die hervorragende Oxidationsbeständigkeit von MoSi_2 ist die Bildung einer Schutzschicht aus SiO_2 [IDASETIMA und PETROVIC, 1997]. Einer Nutzung dieser Vorteile in der Turbinentechnik stehen bislang jedoch das spröde Verhalten unterhalb des Spröd-Duktil-Überganges und ein zu geringer Kriechwiderstand bei hohen Temperaturen gegenüber. Eine Verwendung von MoSi_2 -Phasen in Werkstoffen scheint dennoch möglich, wenn durch Legieren die Anisotropie unterdrückt werden kann und stabile Versetzungen hoher Mobilität erzeugt werden könnten.

Die Intensität der Studien zum Verständnis der Verformungsvorgänge in MoSi_2 und zur Entwicklung von Werkstoffen auf MoSi_2 -Basis nahm erst Ende der 80er Jahre bedeutend zu [VASUDÉVAN und PETROVIC, 1992], da die Verbindung nach ihrer ersten wissenschaftlichen Erwähnung 1907 durch den deutschen Chemiker Hoenigschmid [HOENIGSCHMID, 1907] zunächst nur als korrosionsschützende Beschichtung Beachtung fand. 1953 ließ Kanthal kommerzielle Heizelemente auf MoSi_2 -Basis patentieren [KANTHAL, 1953].

Eine detailliertere Darstellung der Forschungen zur Plastizität von MoSi_2 -Ein- und Polykristallen erfolgt in Kapitel 3.2, so daß an dieser Stelle nur eine für die Motivation meiner Arbeit notwendige Zusammenfassung gegeben werden soll: Duktile Verformung von Einkristallen ist durch unterschiedliche Gleitsysteme für fast alle Orientierungen des tetragonalen Kristalls bis zu Raumtemperatur hinab möglich. Nur bei Verformung entlang der harten [001]-Richtung ist die Orientierung der am leichtesten aktivierbaren Gleitsysteme zur Verformungsachse so ungünstig, daß eine Verformung unter 1000°C bisher mißlang. Die wichtigsten Gleitsysteme zeigen bei von System zu System unterschiedlichen Temperaturen im Bereich zwischen 600°C und 1100°C eine sogenannte Fließspannungsanomalie, d.h. eine mit zunehmender Verformungstemperatur anomal ansteigende Fließspannung. Druckversuche an polykristallinem MoSi_2 wurden im Temperaturbereich von 818°C [GHOSH und BASU, 1994] bis 1600°C

[EVANS et al., 1997] durchgeführt, bei hohen Temperaturen allerdings unter Vakuum oder Argon-Atmosphäre. Indenterversuche erfolgten bis zu Raumtemperatur hinab [MALOY et al., 1992]. Im Ergebnis der bei verschiedenen Autoren an Materialien unterschiedlicher Reinheit und Korngröße und bei verschiedenen Verformungsraten durchgeführten Tests wurde eine geringere Vielfalt an aktiven Gleitsystemen als in den verschieden orientierten Einkristallen beobachtet. Die fehlenden Gleitsysteme scheinen in Polykristallen nicht zur Verformung beizutragen oder deren Versetzungen zu zerfallen [MITCHELL et al., 1992]. Die relativ geringen Versetzungsdichten nach der Verformung werden durch einen großen Anteil des Korngrenzgleitens an der Verformung oder durch schnelle Erholungsprozesse, wie Versetzungsannihilation, erklärt [MITCHELL et al., 1992]. Das van-Mises-Kriterium war nur in einer Studie [EVANS et al., 1997] oberhalb 1200°C und nur bei großen Dehnungen durch die beobachteten aktiven Gleitsysteme erfüllt. In allen anderen Arbeiten scheint das Gleiten durch zusätzliche Prozesse, wie Klettern, ergänzt zu werden.

Daneben gab es seit Beginn der 90er Jahre eine starke Zunahme an Studien über Verbindungen von MoSi₂ mit anderen Phasen (Übersicht von SAUTHOFF (1995)). Eine Verbesserung der Bruchzähigkeit bei hohen Temperaturen gelang durch Zufügen von Kohlenstoff [MALOY et al., 1991]. Außerdem verhindert Kohlenstoff-Zugabe einen zu hohen SiO₂-Gehalt, der für die Oxidationsbeständigkeit zwar wichtig ist, jedoch die Hochtemperatur-Festigkeit durch Förderung des Korngrenzgleitens mindert [IDASETIMA und PETROVIC, 1997, BUTT et al., 1996]. Ein Wechsel der Gleitsysteme gelingt nach Ersetzen eines geringen Anteils des Siliziums durch Aluminium [MITCHELL, 1998] und durch Zugabe von TiC [GIBALA et al., 1992]. Die Fließspannungen bei hohen Temperaturen wachsen durch Substituierung des Molybdäns durch Niob oder Titan [EVANS et al., 1997]. Eine Unterdrückung des „pest“-Phänomens, einer Oxidation bei Temperaturen zwischen 300°C und 600°C, gelang im System MoSi₂-Si₃N₄ [PETROVIC und VASUDÉVAN, 1999]. Die Zugabe von 15 vol-% Mo₅Si₃ verbessert die Hochtemperaturfestigkeit, das Eutektikum MoSi₂-Mo₅Si₃ zeigt besseren Widerstand gegen Ribbildung bei Raumtemperatur durch Zugabe von Erbium [GIBALA et al., 1992].

Für die Entwicklung weiterer Verbundwerkstoffe ist es jedoch notwendig, die plastische Verformung der MoSi₂-Matrix besser zu verstehen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war deshalb die Untersuchung der Plastizität polykristallinen Molybdändisilizides ein und derselben Mikrostruktur über den gesamten Temperaturbereich der bisher unterschiedlichen Studien und die Identifizierung charakteristischer Mikroprozesse der Verformung bei den verschiedenen Temperaturen. Durch In-situ-Dehnexperimente in einem Elektronenmikroskop sollten erstmals Verformungsprozesse im polykristallinen MoSi₂

direkt beobachtet werden. Zur Identifizierung der thermisch aktivierten Mikroprozesse sollten, erstmals für MoSi₂-Polykristalle, die Dehnungsratenempfindlichkeiten der Fließspannung bestimmt werden. Die Druckverformungen sollten auch bei hohen Temperaturen in Luft erfolgen, um den für technologische Anwendungen bedeutsamen Einfluß der Atmosphäre auf die Verformung, zum Beispiel durch Angreifen der Korngrenzen, nicht auszuschließen.

Als Probenmaterial diene mit reaktions-pulvermetallurgisch hergestelltem MoSi₂ aus dem Fraunhofer-Institut für Angewandte Materialforschung ein bisher nicht auf seine plastischen Eigenschaften untersuchter Werkstoff, dessen Herstellungsweg auf Grund der geringeren Kosten eine interessante Alternative zu bisher untersuchtem polykristallinen Material darstellt.

2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen für das Verständnis der folgenden Abschnitte wesentliche Grundlagen zusammengefaßt dargelegt werden. Nach der phänomenologischen (2.1) und der thermodynamischen (2.2) Betrachtung der mechanischen Verformung fester Körper folgt ein Abschnitt über Besonderheiten der Verformung von Polykristallen (2.3) und eine Einführung in rheologische Modelle (2.4).

2.1. Mechanische Beanspruchung von Kristallen - Elastizität, Anelastizität und Plastizität

Wirkt auf eine Fläche A eines Körpers eine äußere Kraft F , so ruft diese in ihm Spannungen σ hervor:

$$\sigma = \frac{F}{A}.$$

Diese führen zu Längenänderungen Δl des Körpers, die als Dehnungen ε

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}$$

relativ auf die Ausgangslänge l bezogen werden.

Normalspannungen wirken senkrecht zu den Bezugsebenen, Schubspannungen in ihnen. Beide Spannungsarten führen zunächst zu elastischen Veränderungen der Atomabstände, das heißt zu Veränderungen des Gitters, die nach Beendigung der Krafteinwirkung wieder verschwinden. Die elastische Verformung ist außerdem dadurch definiert, daß sie sich momentan, das heißt ohne zeitliche Verzögerung, einstellt. Zeitabhängige, reversible Verformung wird dagegen als Anelastizität bezeichnet. Mikroskopische Ursache für anelastische Verformung sind reversible Bewegungen von Kristalldefekten, z.B. die Umordnung von Zwischengitteratomen oder die reversible Bewegung von Versetzungen [Zusammenfassung in GRIMSEHL, 1988]. Aber auch das viskose Fließen einer Korngrenzenphase ist eine anelastische Verformung. Eine detailliertere Betrachtung des viskosen Fließens erfolgt am Schluß dieses Abschnittes. Im hydrostatischen Druckversuch ist einer rein elastischen Verformung meist eine Grenze durch Phasentransformation gesetzt, im Zugversuch würde der Körper nach

Überwindung der Kohäsionskräfte in seiner makroskopischen Form zerstört werden. Auch Schubspannungen führen zunächst zu elastischer Verformung im Material, sind jedoch durch einen kritischen Wert begrenzt, oberhalb dessen Versetzungen zu gleiten beginnen, wenn diese im Kristall vorhanden sind. Eine quer durch einen ganzen Kristall gleitende Versetzung bewirkt eine Verschiebung der beiderseits ihrer Gleitebene liegenden Kristallhälften gegeneinander. Der Betrag der Verschiebung entspricht dabei gerade der Länge des Burgers-Vektors der Versetzung. Die Richtung des Burgers-Vektors und die Gleitebene der Versetzung bilden das sogenannte Gleitsystem. Die dadurch bewirkte Verformung bleibt auch nach Beendigung der Krafteinwirkung erhalten, es handelt sich damit um eine plastische Verformung des Körpers.

Bei einem einachsigen Kompressionsversuch entspricht eine Normalspannung, z.B. σ_z , der durch die äußere Kraft verursachten Spannung σ , die anderen beiden Normalspannungen σ_x und σ_y sind Null. Der Zusammenhang zwischen äußerer Spannung und der Schubspannung in einem bestimmten Gleitsystem wird durch den sogenannten Schmid-Faktor m_{SF} ausgedrückt, der sich aus der Projektion von Gleitebenennormale \vec{n} und Burgers-Vektor \vec{b} auf die Druckrichtung \vec{z} ergibt:

$$\begin{aligned}\tau &= m_{SF} \sigma \\ m_{SF} &= \frac{\vec{n} \cdot \vec{z}}{|\vec{n}| \cdot |\vec{z}|} \cdot \frac{\vec{b} \cdot \vec{z}}{|\vec{b}| \cdot |\vec{z}|}\end{aligned}\quad (1)$$

Maximale Schubspannungen wirken in Ebenen, deren Normalen einen Winkel von 45° zur Druckrichtung bilden, und in Richtungen von 45° zur Druckrichtung. Der Schmid-Faktor beträgt in diesen Fällen 0,5.

Abb. 2.1 zeigt ein typisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm. Bei beginnender Verformung erfolgt zunächst eine gleichmäßige Zunahme der Spannung. Dies ist jener Bereich, in dem das Hookesche Gesetz

$$\varepsilon = \frac{1}{E} \sigma \quad (2)$$

gilt. Eine elastische Dehnung bewirkt eine proportionale Spannungszunahme. Der Proportionalitätsfaktor, der Elastizitätsmodul E , ist um so größer, je weniger das Material den formverändernden Kräften nachgibt und ist im allgemeinen anisotrop. Bei der Spannung σ_P , der Proportionalitätsgrenze, endet dieser lineare Zusammenhang, die Dehnung nimmt bei weiterer Verformung schneller als dem Hookeschen Gesetz entsprechend zu. Bei σ_E , der Elastizitätsgrenze, beginnt die plastische Verformung der Probe. Bis zu diesem Punkt geht die Dehnung der Probe beim Entlasten vollständig zurück.

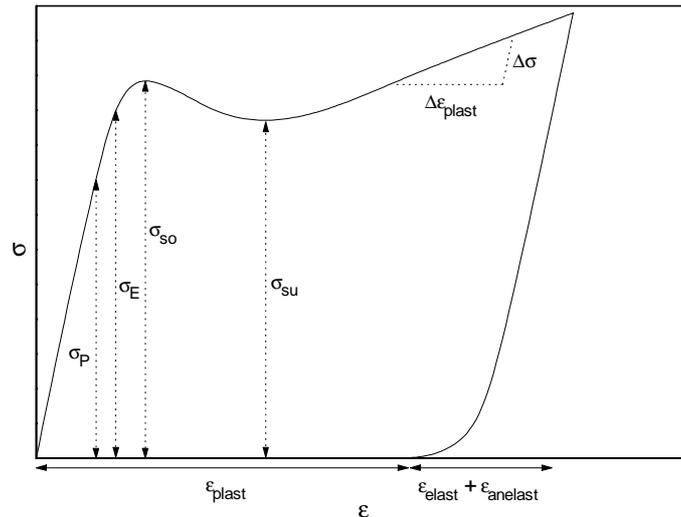


Abb. 2.1: Spannungs-Dehnungs-Kurve, elastische, anelastische und plastische Dehnungsanteile und charakteristische Spannungen. Erläuterungen im Text.

Die Gesamtdehnung setzt sich oberhalb der Elastizitätsgrenze aus elastischem, anelastischem und plastischem Beitrag zusammen:

$$\varepsilon = \varepsilon_{elast} + \varepsilon_{anelast} + \varepsilon_{plast} \quad (3)$$

Beim Entlasten nach Verformung über die Elastizitätsgrenze hinaus, gehen ε_{elast} und $\varepsilon_{anelast}$ zurück, ε_{plast} bleibt erhalten. Entlang der Abszisse der Abb. 2.1 sind die einzelnen Beiträge eingetragen.

Eine weitere Verformung der Probe führt zur Fließgrenze/Streckgrenze¹, nach deren Erreichen zur weiteren Verformung keine oder eine wesentlich geringere Spannungszunahme als im elastischen Bereich notwendig ist. Zum Erreichen der Fließgrenze ist bei einigen Materialien eine höhere Initialspannung notwendig als für die Weiterverformung. In diesem Fall ist in der Verformungskurve eine obere und untere Streckgrenze σ_{so} und σ_{su} ausgeprägt. Die Differenz zwischen beiden wird als Streckgrenzenerhöhung bezeichnet. Ursache des Streckgrenzenerhöhungseffektes ist in den meisten Fällen eine gegenüber der oberen Streckgrenze höhere Dichte gleitfähiger Versetzungen an der unteren Streckgrenze.

Zunächst wird ein „primäres“ Gleitsystem aktiv, dessen Aktivierung die geringste kritische Spannung erfordert. Die Spannung steigt erst wieder, wenn die gleitenden Versetzungen jenes optimalen Systems auf Hindernisse treffen, die überwunden werden müssen oder zur Aktivierung sekundärer Gleitsysteme mit höherer kritischer Schubspannung führen. Diese Zunahme der zur Weiterverformung notwendigen Spannung wird Verfestigung genannt. Ein entgegengesetzter Prozeß ist der der Erholung, bei dem die zur Weiterverformung notwendige Span-

¹ Der Begriff Streckgrenze kennzeichnet ursprünglich die Fließspannung für Streckexperimente, hat sich im Zusammenhang mit oberer und unterer Grenze aber auch für Druckverformung durchgesetzt. [EISENKOLB, 1961]

nung durch gleichzeitig ablaufende Umgruppierungen von Versetzungen oder deren Ausheilung sinkt. Beide Prozesse überlagern sich und bestimmen den Verfestigungskoeffizienten

$$\Theta = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon_{plast}}. \quad (4)$$

Eine bei der Diskussion der plastischen Verformung und für das Verständnis der diese verursachenden Mikroprozesse sehr wichtige Größe ist die Dehnungsratenempfindlichkeit r der Fließspannung

$$r = \left. \frac{\partial\sigma}{\partial \ln \dot{\varepsilon}_{plast}} \right|_T, \quad (5)$$

die Abhängigkeit der sich bei Verformung einstellenden Spannung von der Rate der plastischen Verformung. Eine andere Darstellung des selben Zusammenhangs ist über den bei Kriechexperimenten eingeführten Spannungsexponenten m möglich. Gilt ein exponentieller Zusammenhang

$$\dot{\varepsilon} \propto \sigma^m \quad (6)$$

nach NORTON (1929), folgt daraus

$$m = \frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}}{\partial \ln \sigma} = \frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}}{\frac{1}{\sigma} \partial \sigma} = \frac{\sigma}{r}. \quad (7)$$

Die Größen r und m können aus Spannungsrelaxationsversuchen bestimmt werden. Bei diesen wird die Gesamtdehnung konstant gehalten. Nimmt die plastische Dehnung mit der Zeit weiter zu, müssen wegen der konstanten Gesamtdehnung die reversiblen Dehnungen nach Gl. (3) zurückgehen:

$$\dot{\varepsilon}_{plast} = -(\dot{\varepsilon}_{elast} + \dot{\varepsilon}_{anelast}) \quad (8)$$

Ein Sinken der elastischen Dehnung aber ist mit einer Abnahme der Spannung verbunden. Die plastische Dehnungsrate $\dot{\varepsilon}_{plast}$ wird dabei durch die momentane Spannung bestimmt. Sind die beiden reversiblen Dehnungsanteile schließlich durch Spannungsrelaxation vollständig zurückgegangen, ist auch keine plastische Weiterverformung mehr möglich, d.h. die gemessene Spannung bleibt konstant. In einem solchen Falle spricht man von endlichem Relaxationsvermögen des Probenmaterials.

Sind die anelastischen Verformungsanteile vernachlässigbar, so folgt aus Gl. (8) für Relaxationsversuche die Differentialgleichung

$$\dot{\varepsilon}_{plast} = -\frac{\dot{\sigma}}{E}. \quad (9)$$

Wegen der Proportionalität der plastischen Dehnungsrate $\dot{\epsilon}_{plast}$ und der Spannungsänderungsrate $\dot{\sigma}$ in Gl. (9) können r und m aus der Spannungsänderung während der Relaxation bestimmt werden:

$$r = \frac{\partial \sigma}{\partial \ln(-\dot{\sigma})} \quad \text{bzw.} \quad m = \frac{\partial \ln(-\dot{\sigma})}{\partial \ln \sigma} . \quad (10)$$

Wie am Anfang dieses Abschnittes kurz erwähnt, ist viskoses Fließen einer der Prozesse, die anelastisches Verhalten bewirken. Die Ursache der Viskosität ist die durch atomare/zwischenmolekulare Kräfte verursachte innere Reibung. Unter Newtonschen Substanzen versteht man jene Stoffe, deren (dynamische) Viskosität η von der Verformungsrate $\dot{\epsilon}$ unabhängig ist und die damit dem Newtonschen Reibungsgesetz

$$\sigma = \eta \dot{\epsilon} \quad (11)$$

gehören. Gl. (11) gilt umso genauer, je kleiner die Verformungsrate ist und nur für laminares (wirbelfreies) Fließen [Zusammenfassung in GRIMSEHL, 1987]. Eine in einem Festkörper vorhandene viskose Korngrenzenphase kann in ihrem Fließverhalten während eines Druckversuches mit Verformungsgeschwindigkeiten kleiner 10^{-5} s^{-1} uneingeschränkt als Newtonsch angesehen werden.

Zur Verdeutlichung der Größenordnung von Viskositäten sind in Tab. 2.1 Beispiele einiger alltäglicher Medien aufgeführt.

Zum Verständnis der mikroskopischen Vorgänge an der Fließgrenze und während der weiteren Verformung ist eine thermodynamische Betrachtung der Versetzungsbewegung notwendig, da das Verhalten entscheidend von der Dichte und Beweglichkeit der Versetzungen abhängt.

Tab. 2.1: Dynamische Viskositäten einiger ausgewählter Medien.

Eis	1×10^{10} Pa s
Öl	1 Pa s
Glycerin	0,83 Pa s
Blut	$4,7 \times 10^{-3}$ Pa s (männl.)
	$4,4 \times 10^{-3}$ Pa s (weibl.)
Wasser	1×10^{-3} Pa s
Luft	$1,8 \times 10^{-5}$ Pa s

2.2. Thermodynamik der Versetzungsbewegung

Die Abgleitgeschwindigkeit aller Versetzungen im Kristall hängt von der anliegenden Spannung, der Temperatur und der Mikrostruktur des Kristalls ab. Letztere beinhaltet Dichte und Anordnung von Versetzungen und Hindernissen. Die Verformungsgeschwindigkeit ist bei beweglichen Versetzungen der Dichte ρ_m und einer Gleitgeschwindigkeit v durch die sogenannte Orowan-Gleichung

$$\dot{\epsilon} = C \rho_m b v(\tau) \quad (12)$$

gegeben. Dabei fließt die äußere Spannung über die Versetzungsgeschwindigkeit in die Gleichung ein. Der Faktor C berücksichtigt den geometrischen Unterschied zwischen Verformungs- und Abgleitgeschwindigkeit.

Eine Versetzung ist auf Grund der von ihr verursachten Verzerrung des umgebenden Gitters von einem weitreichenden, entfernungsabhängigen Spannungsfeld umgeben. Die Spannungsfelder aller im Kristall vorhandener Versetzungen überlagern sich zu einer ortsabhängigen inneren Spannung τ_i . Unter der effektiven Spannung τ^* versteht man die um diese innere Spannung τ_i verminderte Schubspannung in einem bestimmten Gleitsystem

$$\tau^* = \tau - \tau_i. \quad (13)$$

Das Spannungsfeld der Versetzung bewirkt bei Anliegen einer äußeren Spannung, daß die Versetzung senkrecht zu ihrer Linie eine Kraft erfährt. Der durch diese Kraft bewirkten Bewegung steht jedoch auch im idealen Kristall eine Reibungskraft entgegen, die durch einen zusätzlichen Anteil der äußeren Spannung, die sogenannte Peierls-Spannung, überwunden werden muß. Ursache ist das durch den atomaren Aufbau der Gleitebene vorhandene periodische Potential, in dem sich die Versetzung bewegt. Die Peierls-Spannung ist umso geringer, je größer der Netzebenenabstand d und je kleiner der Betrag des Burgers-Vektors b ist. Nach COTTRELL und NABARRO (1953) läßt sich die Peierlsspannung am absoluten Nullpunkt der Temperatur durch

$$\tau_p = \begin{cases} \frac{2G}{(1-\nu)} e^{-\frac{2\pi d}{b}} & \text{für Schraubenversetzungen} \\ \frac{2G}{(1-\nu)} e^{-\frac{2\pi d}{b(1-\nu)}} & \text{für Stufenversetzungen} \end{cases} \quad (14)$$

abschätzen.

Auch ohne diese „athermische“ Peierls-Spannung zu erreichen, ist eine Bewegung der Versetzung möglich. Durch die Wärmebewegung der Atome kann zunächst ein Teilstück der

Versetzung die nächste Potentialmulde auf der Gleitebene erreichen. An den Grenzen dieses Stückes werden sogenannte Kinken gebildet, die, wenn das gegliederte Teilstück lang genug ist, unter dem Einfluß der äußeren Spannung auseinanderlaufen und so die ganze Versetzung über das nächste Potentialmaximum ziehen. Ein solcher thermisch aktivierter Prozess läßt sich durch einen Arrhenius-Ansatz der Versetzungsgeschwindigkeit beschreiben. Für die Verformungsgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ folgt damit aus Gl. (12)

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 e^{-\frac{\Delta G(\tau)}{kT}}. \quad (15)$$

Dabei ist $\dot{\epsilon}_0$ ein nur schwach temperaturabhängiger Parameter, der die Frequenz der thermischen Schwingungen enthält, und ΔG die Änderung der (Gibbsschen) freien Enthalpie der thermischen Aktivierung, die wiederum spannungsabhängig ist. Sie entspricht der um Enthalpie- und Arbeitsterm verminderten Änderung der inneren Energie U beim Übergang von einem Potentialminimum zum nächsten:

$$\Delta G = \Delta U - \tau^* \Delta V - T \Delta S. \quad (16)$$

Hier ist τ^* die effektive Spannung, V das Aktivierungsvolumen und ΔS die Entropieänderung. Im Falle der Versetzungsbewegung mit lokalisierten Hindernissen enthält der Parameter V

$$V = l d b \quad (17)$$

den Abstand l zwischen zwei Hindernissen und den effektiven Hindernisdurchmesser d und ist deshalb sehr geeignet, die Natur der die Versetzungsbewegung hemmenden Hindernisse zu unterscheiden.

Die der experimentell bestimmbaren Aktivierungsenergie Q_{ex} entsprechende (Helmholtzsche) Aktivierungsenthalpie ΔH

$$\Delta H = \Delta U - \tau^* \Delta V \quad (18)$$

kann aus den zur Aufrechterhaltung gleicher Dehnungsraten notwendigen Spannungen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden

$$Q_{ex} = \Delta H = \frac{k T^2}{r} \left. \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right|_{\dot{\epsilon}_{plast}}. \quad (19)$$

Ein experimentell zugängliches Aktivierungsvolumen V_{ex}

$$V_{ex} = k T \left. \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_{plast}}{\partial \tau} \right|_T = \frac{k T}{m_{SF} r} \quad (20)$$

ergibt sich durch Differenzieren von ΔG im Arrhenius-Ansatz (Gl. (15)), wie von SCHOECK (1965) ausführlich bewiesen.

Höhere Spannungen verringern die Aktivierungsenthalpie. Auch das Schneiden von nicht in der selben Gleitebene liegenden sogenannten Waldversetzungen, das Klettern von Stufen-

versetzungen aus ihrer Gleitebene heraus oder das Quergleiten von Schraubenversetzungen sind thermisch aktivierbare Prozesse. Damit ist offensichtlich, daß höhere Temperaturen im allgemeinen die Verformung erleichtern.

Die elastische Energie einer Versetzung beträgt etwa

$$E = \frac{1}{2} G b^2. \quad (21)$$

Somit dominieren jene Gleitrichtungen, die kürzesten Burgersvektoren und damit niedrigsten Versetzungsenergien entsprechen. Schwieriger ist die Vorhersage energetisch favorisierter Gleitebenen. Für eine möglichst kleine Gitterreibung kommt es nach Gl. (14) hauptsächlich auf die Größe des Verhältnisses von Burgersvektor und Netzebenenabstand an. Hinzu kommen jedoch Fragen der Aufspaltbarkeit der Versetzungen und möglicher Unterschiede in der Hindernishäufigkeit auf bestimmten Ebenen, welche die Auswahl der Gleitebene bestimmen.

2.3. Besonderheiten der Verformung von Polykristallen

Adäquat der Gl. (1) für Einkristalle gibt es für Polykristalle einen mittleren Orientierungsfaktor, der die äußere Spannung mit der kritischen Schubspannung eines bestimmten Gleitsystems verbindet:

$$\tau = \overline{m_{SF}} \sigma .$$

Der Reziprokwert m_T dieses Faktors beträgt nach TAYLOR (1934)

$$m_T = \frac{1}{\overline{m_{SF}}} = 3,06 \quad (22)$$

und ergibt sich allein aus geometrischen Überlegungen für ein einzelnes Gleitsystem und statistisch verteilte Kornorientierungen. Tatsächlich aber werden im Polykristall, mehrere Gleitsysteme vergleichbarer kritischer Schubspannungen vorausgesetzt, von Korn zu Korn verschiedene primäre Gleitsysteme aktiviert: jene, die für die individuelle Kornorientierung einen günstigen Schmid-Faktor aufweisen.

Soll ein Aufbrechen des polykristallinen Gefüges an den Korngrenzen verhindert werden, muß die Verformung in einem einzelnen Korn so vonstatten gehen, daß jede von einem benachbarten Korn aufgeprägte Verformung durch aktivierbare Gleitsysteme in dem betreffenden Korn übernommen werden kann. Eine Verformung kann auf gleiche Weise in Normal- und Scherkomponenten („Dilatationen“) zerlegt werden wie oben für die Spannung beschrie-

ben. Im exemplarischen Falle eines in Abb. 2.2 dargestellten Bikristalles mit ebener Grenzfläche in der xz -Ebene [LIVINGSTON und CHALMERS, 1957] bedeutet dies, daß alle in dieser Fläche liegenden Verformungskomponenten beiderseits der Grenzfläche identisch sein müssen, das heißt, daß die beiden Normaldilatationen in x - und z -Richtung und die Scherdilatation in der xz -Ebene in beiden Bikristallhälften A und B gleich groß sein müssen:

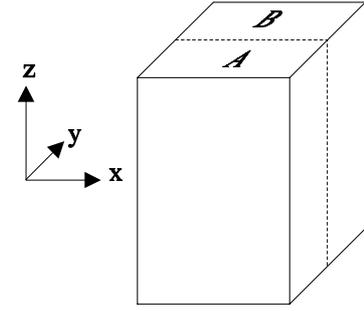


Abb. 2.2: Bikristall mit planarer Grenzfläche

$$\epsilon_{xx}^A = \epsilon_{xx}^B \quad ; \quad \epsilon_{zz}^A = \epsilon_{zz}^B \quad ; \quad \epsilon_{xz}^A = \epsilon_{xz}^B \quad (23)$$

Werden die Dilatationen durch Kristall A aufgeprägt, so lassen sich diese 3 Bedingungen durch 3 in Kristall B wirksame Gleitsysteme erfüllen, deren einzelne Komponenten nicht als Linearkombinationen der betreffenden Komponenten der anderen beiden Gleitsysteme darstellbar sind, d.h. durch im mathematischen Sinne linear unabhängige Systeme:

$$\epsilon_{xx}^A = \sum_{i=1}^3 \epsilon_{i,xx}^B \quad ; \quad \epsilon_{zz}^A = \sum_{i=1}^3 \epsilon_{i,zz}^B \quad ; \quad \epsilon_{xz}^A = \sum_{i=1}^3 \epsilon_{i,xz}^B \quad (24)$$

Die Gl.en (23) sind ebenfalls erfüllt, wenn in beiden Hälften des Bikristalls jeweils 2 linear unabhängige Gleitsysteme wirken.

Berücksichtigt man die bei homogener Verformung anzunehmende Konstanz des Volumen

$$\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz} = 0, \quad (25)$$

so verbleiben bei einer beliebigen aufgeprägten Verformung, charakterisiert durch die Dilatationskomponenten ϵ_{xx} , ϵ_{yy} , ϵ_{zz} , ϵ_{xy} , ϵ_{yz} und ϵ_{zx} , die 5 Gleichungen

$$\begin{aligned} \epsilon_{xx} - \epsilon_{zz} &= \sum_{i=1}^n (\epsilon_{i,xx} - \epsilon_{i,zz}) \\ \epsilon_{yy} - \epsilon_{zz} &= \sum_{i=1}^n (\epsilon_{i,yy} - \epsilon_{i,zz}) \\ \epsilon_{yz} &= \sum_{i=1}^n \epsilon_{i,yz} \quad ; \quad \epsilon_{zx} = \sum_{i=1}^n \epsilon_{i,zx} \quad ; \quad \epsilon_{xy} = \sum_{i=1}^n \epsilon_{i,xy} \end{aligned} \quad (26)$$

die ausdrücken, daß durch das gemeinsame Wirken aller Gleitsysteme (rechte Seite der Gleichungen) jede beliebige Verformung (linke Seite) erzielt werden können muß, um eine Zerstörung des Polykristalls an seinen Korngrenzen zu verhindern. Im allgemeinen Fall ist dieses Gleichungssystem lösbar, d.h. die Bedingung erfüllt, wenn die Zahl der Summationen n mindestens 5 beträgt. Damit folgt das sogenannte van-Mises-Kriterium: Für eine allgemeine homogene Verformung eines Polykristalls sind 5 linear unabhängige Gleitsysteme notwendig [VAN MISES, 1928]. Wenn diese nicht aktivierbar sind, muß zwangsläufig Porenbildung ent-

lang der Korngrenzen, Korngrenzengleiten oder Bruch erfolgen. Die Befriedigung der von Mises-Bedingung läßt sich auf einfache Weise mathematisch kontrollieren [GROVES und KELLY, 1963]: Es wird eine $n \times 5$ -Matrix aller n geometrisch unterscheidbaren Gleitsysteme der Form

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{xx}^1 - \epsilon_{zz}^1 & \epsilon_{yy}^1 - \epsilon_{zz}^1 & \epsilon_{xy}^1 & \epsilon_{yz}^1 & \epsilon_{zx}^1 \\ \epsilon_{xx}^2 - \epsilon_{zz}^2 & \epsilon_{yy}^2 - \epsilon_{zz}^2 & \epsilon_{xy}^2 & \epsilon_{yz}^2 & \epsilon_{zx}^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \epsilon_{xx}^n - \epsilon_{zz}^n & \epsilon_{yy}^n - \epsilon_{zz}^n & \epsilon_{xy}^n & \epsilon_{yz}^n & \epsilon_{zx}^n \end{pmatrix} \quad (27)$$

gebildet und deren Determinante bestimmt. Sind 5 der Gleitsysteme der Matrix linear unabhängig, so ist die Determinante von Null verschieden, andernfalls beträgt sie Null und ihr Rang entspricht der Anzahl unabhängiger Gleitsysteme. Es ist dabei wichtig, alle geometrisch zu unterscheidenden Systeme zu berücksichtigen, das heißt alle durch Vertauschen der Miller'schen Indizes möglichen Variationen einer „Familie“ von Gleitsystemen. Es sei darauf hingewiesen, daß aus der Tatsache, daß ein allgemeiner Verformungszustand durch 5 Dilatationskomponenten darstellbar ist, die Schlußfolgerung gezogen werden kann, daß kein Kristall mehr als 5 linear unabhängige Gleitsysteme aufweisen kann.

Stauen sich an einer Korngrenze mehrere Versetzungen auf einer Gleitebene auf, so können so hohe Spannungen erreicht werden, daß auf der anderen Seite der Korngrenze neue Versetzungen produziert werden. Das Vorhandensein von Korngrenzen wirkt jedoch nicht nur als Hindernis für gleitende Versetzungen. Korngrenzen tragen als Emitter latent in ihnen gespeicherter Versetzungen auch zur Erhöhung der Versetzungsdichte bei [CYRENER, 1979].

Im Vergleich zu den Fließspannungen von Einkristallen desselben Materials ergibt sich ein zusätzlicher, durch die Korngrenzen verursachter Spannungsbetrag σ_{gb}

$$\sigma = m_T \tau + \sigma_{gb}, \quad (28)$$

der nach HALL (1951) und PETCH (1953) eine Abhängigkeit von der durchschnittlichen Korngröße d des Polykristalls in der Form

$$\sigma = m_T \tau + k d^p \quad (29)$$

zeigt. Der Korngrößen-Exponent p beträgt für viele Polykristalle $-1/2$, schwankt aber in anderen Fällen zwischen $-1/4$ und -1 . Gl. (29) wird auch Hall-Petch-Gleichung genannt.

2.4. Rheologische Modelle

Zur Modellierung der Zeitabhängigkeit der mechanischen Beanspruchung von Körpern werden rheologische² Modelle konstruiert. Zur Beschreibung des elastischen, anelastischen und plastischen Verformungsanteils dient jeweils ein Grundkörper: die Hookesche Feder H , der Newtonsche Dämpfungszylinder N und das St. Venant-Glied V . Symbole und Grundgleichungen sind in Abb. 2.3 zusammengestellt.

Die Kombination dieser Grundkörper erlaubt die quantitative Beschreibung bestimmten Materialverhaltens, beispielsweise der Viskoelastizität (H und N) oder der Viskoplastizität (V und N). Dabei gibt es zwei Möglichkeiten der Kombination zweier Grundelemente. Bei Parallelschaltung sind die Dehnungen in beiden Zweigen gleich, die Spannungen addieren sich. Bei Reihenschaltung addieren sich die Dehnungen, während die Spannungen im stabilen Zustand gleich sein müssen. Die Verknüpfung der Grundgleichungen der Einzelelemente nach diesen Regeln ergibt für den jeweiligen Modellkörper eine Differentialgleichung um so höherer Ordnung, je mehr Grundelemente auf sinnvolle Weise in den Modellkörper aufgenommen werden. Eine Hintereinanderschaltung zweier Federn der Konstanten E_1 und E_2 ist z.B. nicht sinnvoll, da diese wegen der Addition der Dehnungen durch eine einzelne Feder der Konstanten E mit

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2}$$

ersetzt werden können, und die zweite Feder damit keine neue rheologische Eigenschaft repräsentiert. Da offensichtlich jedes gemessene Verformungsverhalten mit einem genügend komplizierten Modellkörper darstellbar ist, muß bei einer anspruchsvollen rheologischen Modellierung die Frage der physikalischen Erklärbarkeit berücksichtigt werden.

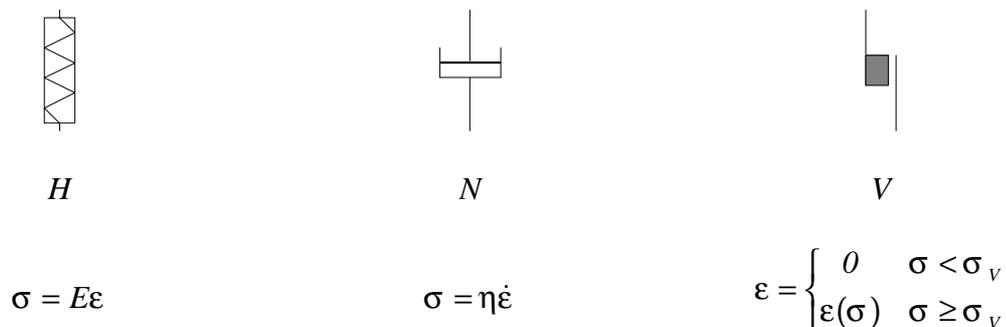


Abb. 2.3: Die 3 rheologischen Grundkörper Hookesche Feder (H), Newtonscher Dämpfungszylinder (N) und St.-Venant-Glied (V) - Symbole und Grundgleichungen.

² $\rho\eta\omega$ (grch.)...das Fließen

Erstrebenswert ist, unter Verwendung möglichst weniger Elemente jedem Element des Modells eine Eigenschaft einer der Phasen des zu modellierenden Materials zuzuordnen.

Sehr einfache Modelle sind die Reihenschaltung eines Hookeschen und Newtonschen Elements zum sogenannten Maxwell-Körper oder die Parallelschaltung derselben zum sogenannten Kelvin-Körper. Ein sich nur elastisch und anelastisch verformender Körper wird jedoch häufiger durch den sogenannten visko-elastischen Standardfestkörper modelliert. In der Abb. 2.4 ist dieser als Zener-K-Typ (a) bzw. Zener-M-Typ (b) dargestellt. Der 3-Elemente-Körper besteht in beiden Fällen aus je zwei Hookeschen und einem Newtonschen Element. Beim K-Typ wird die zweite Feder in Reihe zu einem Kelvinkörper geschaltet. Beim M-Typ erfolgt eine Parallelschaltung der zweiten Feder zu einem Maxwellkörper. Beide Typen liefern als Lösung des Gleichungssystems ihrer Spannungs- und Dehnungsbedingungen den gleichen Differentialgleichungstyp mit jedoch unterschiedlichen Vorfaktoren. Der K-Typ liefert

$$\dot{\sigma} + \frac{E_1 + E_2}{\eta} \sigma = E_1 \dot{\varepsilon} + \frac{E_1 E_2}{\eta} \varepsilon. \quad (30)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ergibt die Zeitabhängigkeit des Spannungs- oder Dehnungsverhaltens bei entsprechenden Randbedingungen. So ergibt sich für $\dot{\varepsilon} = 0, \varepsilon = \varepsilon_0$ die zeitabhängige Spannungsabnahme des Körpers während der Relaxation:

$$\sigma(t) = \left(\sigma_0 - \frac{E_1 E_2}{E_1 + E_2} \varepsilon_0 \right) e^{-\frac{E_1 + E_2}{\eta} t} + \frac{E_1 E_2}{E_1 + E_2} \varepsilon_0. \quad (31)$$

Entsprechend ergibt $\dot{\sigma} = 0, \sigma = \sigma_0$ das zeitabhängige Kriechverhalten:

$$\varepsilon(t) = \left(\varepsilon_0 - \frac{E_1 + E_2}{E_1 E_2} \sigma_0 \right) e^{-\frac{E_1 E_2}{\eta} t} + \frac{E_1 + E_2}{E_1 E_2} \sigma_0. \quad (32)$$

In den Gl.en (31) und (32) sind σ_0 und ε_0 die jeweiligen Anfangswerte der Spannung bei der Relaxation bzw. der Dehnung beim Kriechen. Beide sind abhängig von der Geschwindigkeit

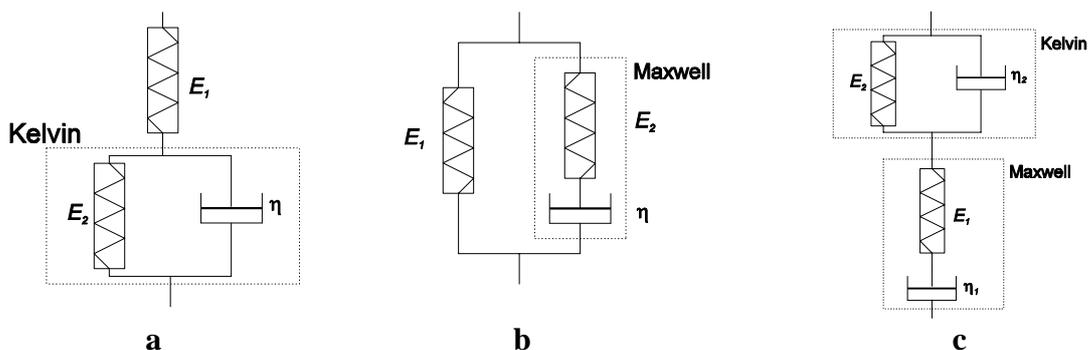


Abb. 2.4: Rheologische Modellkörper: Zener-K-Typ (a), Zener-M-Typ (b) und Burgers (c).

des Dehnungs- bzw. Spannungssprungs auf ε_0 bzw. σ_0 . Die zweiten, zeitunabhängigen Summanden stellen die Grenzwerte für $t \rightarrow \infty$ dar. Somit entspricht der Term in der Klammer in Gl. (31) dem Relaxationsvermögen $\Delta\sigma$.

Wählt man als Randbedingung $\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 = \text{const.}$, also Verformung unter konstanter Dehnungsrate, erhält man eine inhomogene, lineare Differentialgleichung, die durch die Methode der integrierenden Faktoren die Lösung

$$\sigma(t) = \left(\frac{E_1}{E_1 + E_2} \right)^2 \eta \dot{\varepsilon}_0 \left[1 - e^{-\frac{E_1 + E_2}{\eta} t} \right] + \frac{E_1 E_2}{E_1 + E_2} \dot{\varepsilon}_0 t \quad (33)$$

liefert. Daraus ergibt sich für $t=0$ die Spannungsrate

$$\dot{\sigma}_0 = E_1 \dot{\varepsilon}_0 \quad (34)$$

am Verformungsbeginn und für $t \rightarrow \infty$ eine stationäre Spannungsrate:

$$\dot{\sigma}_\infty = \frac{E_1 E_2}{E_1 + E_2} \dot{\varepsilon}_0. \quad (35)$$

In Abb. 2.4.c ist der Burgers-Körper dargestellt, der das visko-elastische Verhalten einer Flüssigkeit mit Momentanelastizität beschreibt. Nach GIESEKUS (1994) kann man sich diese als Dispersion elastischer Teilchen in einer Maxwell-Flüssigkeit vorstellen. Die Grundgleichungen des 4-Elemente-Körpers liefern die Differentialgleichung

$$\ddot{\sigma} + \left(\frac{E_1}{\eta_1} + \frac{E_2}{\eta_2} \right) \dot{\sigma} + \frac{E_1 E_2}{\eta_1 \eta_2} \sigma = (E_1 + E_2) \ddot{\varepsilon} + \left(\frac{E_1 E_2}{\eta_1} + \frac{E_1 E_2}{\eta_2} \right) \dot{\varepsilon} \quad (36)$$

und als Lösung für eine Relaxation ($\dot{\varepsilon} = 0, \varepsilon = \varepsilon_0$)

$$\sigma(t) = C_1 e^{-\frac{E_1}{\eta_1} t} + C_2 e^{-\frac{E_2}{\eta_2} t}, \quad (37)$$

für Kriechen ($\dot{\sigma} = 0, \sigma = \sigma_0$)

$$\varepsilon(t) = C_1 e^{-\frac{E_1 E_2 (\eta_1 + \eta_2)}{\eta_1 \eta_2 (E_1 + E_2)} t} + \frac{\sigma_0}{\eta_1 + \eta_2} t + \varepsilon_0 \quad (38)$$

und für Verformung unter konstanter Dehnungsrate ($\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 = \text{const.}$)

$$\sigma(t) = C_1 e^{-\frac{E_1}{\eta_1} t} + C_2 e^{-\frac{E_2}{\eta_2} t} + (\eta_1 + \eta_2) \dot{\varepsilon}_0 \quad (39)$$

In Gl. (37) und (39) sind C_1 und C_2 durch $t=0$ definierte Spannungsanteile.

Bemerkenswert an Gl. (37) ist, daß der Burgers-Körper damit im Gegensatz zu den beiden Standardfestkörper-Modellen vollständiges Relaxationsvermögen besitzt, das heißt bis auf verschwindende Spannung relaxieren kann.

3. Kristallographische und mechanische Eigenschaften von MoSi₂

3.1. Kristallographie und Gleitsysteme

MoSi₂ besitzt über einen weiten Temperaturbereich eine tetragonale C11_b-Kristallstruktur, die Raumgruppe ist I4/mmm, die Raumgruppennummer 139 (Abb. 3.1). Außerdem ist eine Hochtemperaturphase hexagonaler C40-Struktur bekannt, die im Falle schnellen Abkühlens der Schmelze gebildet wird und durch Zugabe von Tantal und Titan stabilisiert werden kann [BOETTINGER *et al.*, 1992].

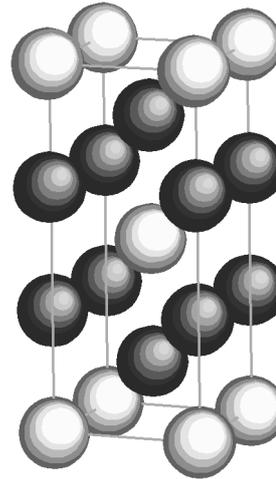


Abb. 3.1: Tetragonale Elementarzelle von MoSi₂

Die Gitterkonstanten der tetragonalen Struktur betragen $a = 0.3204$ nm und $c = 0.7848$ nm [ADLER und HOUSKA, 1978]. Ohne Unterscheidung zwischen Molybdän und Silizium sind die von Atomen besetzten Plätze in der Elementarzelle die gleichen wie in drei übereinander gestapelten kubisch-raumzentrierten Zellen, die anschließend entlang der Stapelachse etwas zusammengedrückt werden. Das genaue Verhältnis der Gitterkonstanten beträgt

$$\frac{a}{c} = 2.44944 \approx \sqrt{6}$$

und weicht nur um Zwei Tausendstel Prozent vom Wert der Quadratwurzel von sechs ab. Dies hat eine nahezu perfekt hexagonale Symmetrie der $\{110\}$ Ebenen¹ zur Folge (Abb. 3.2).

Stabile Versetzungen haben eine möglichst geringe Energie und damit nach Gl. (21) bevorzugt Burgers-Vektoren b , die kürzesten Gittertranslationen entsprechen. Das Gleiten von Versetzungen ist umso leichter möglich, je geringer die Peierls-Spannung auf der betreffenden

¹ Der Tetragonalität der Elementarzelle wegen sind die Millerschen Indizes $\{hkl\}$ bzw. $\langle hkl \rangle$ nicht vollständig vertauschbar. Dem wird in manchen Publikationen durch die gemischte Darstellung $\{hkl\}$ bzw. $\langle hkl \rangle$ entsprochen [EVANS *et al.*, 1993, 1997, ITO *et al.*, 1995, 1996]. Die prinzipielle Verwendung von runden bzw. eckigen Klammern für den dritten Index ist jedoch insofern verwirrend, als daß dann nicht mehr zwischen erlaubter und nichterlaubter Umkehrbarkeit des Vorzeichens unterschieden werden kann. Deshalb wird in dieser Arbeit die herkömmliche Nomenklatur verwendet, nach der geschweifte und spitze Klammern für Vertauschbarkeit der Indizes stehen, runde und eckige dagegen für individuelle Ebenen und Richtungen. Die eingeschränkte Vertauschbarkeit muß dabei in jedem einzelnen Fall beachtet werden.

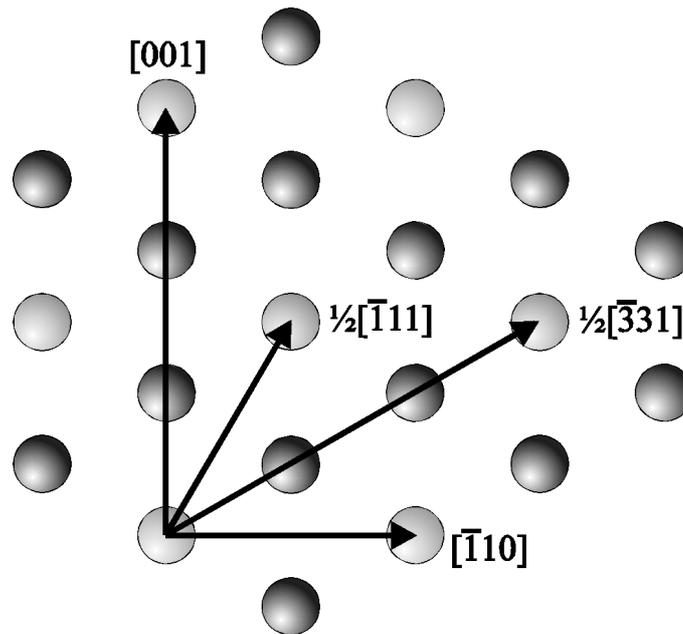


Abb. 3.2: Pseudo-hexagonale Symmetrie der (110)-Ebene und in ihr liegende Burgers-Vektoren.

Gleitebene ist. Da die Peierlsspannung umso geringer ist, je dichter die Ebene besetzt ist, und kristallographische Ebenen wiederum umso dichter besetzt sind, je größer ihr Abstand ist, läßt sich der Quotient d/b als Kriterium für die Betrachtung besser oder schlechter geeigneter Gleitsysteme heranziehen. In Tab. 3.1 sind kürzeste Gittertranslationen und dichtest gepackte Ebenen von MoSi₂ zusammengestellt. Daß $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ - einerseits sowie $\frac{1}{2}\langle 331 \rangle$ - und $\langle 001 \rangle$ -Burgers-Vektoren andererseits die gleichen Längen haben, resultiert aus der oben erwähnten pseudo-hexagonalen Symmetrie der $\{110\}$ -Ebenen.

Tab. 3.1: Mögliche Burgers-Vektoren, deren Beträge und ausgewählte Gleitebenen in MoSi₂.

	Burgers-Vektoren b	Betrag b in nm
	$\langle 100 \rangle$	0,3204
	$\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$	0,4531
	$\langle 110 \rangle$	0,4531
	$\frac{1}{2}\langle 331 \rangle$	0,7848
	$\langle 001 \rangle$	0,7848

Gleitebene	Burgers-Vektoren in der Ebene	Netzebenenabstand d in nm
$\{110\}$	$\frac{1}{2}\langle 1\bar{1}1 \rangle, \langle 1\bar{1}0 \rangle, \frac{1}{2}\langle 3\bar{3}1 \rangle, \langle 001 \rangle$	0,2266
$\{013\}$	$\langle 100 \rangle, \frac{1}{2}\langle 3\bar{3}1 \rangle$	0,2068
$\{010\}$	$\langle 100 \rangle, \langle 001 \rangle$	0,1602
$\{023\}$	$\langle 100 \rangle$	0,1366
$\{001\}$	$\langle 100 \rangle, \langle 110 \rangle$	0,1308
$\{123\}$	$\frac{1}{2}\langle 11\bar{1} \rangle, \frac{1}{2}\langle 3\bar{3}1 \rangle$	0,1257
$\{011\}$	$\langle 100 \rangle, \frac{1}{2}\langle 1\bar{1}1 \rangle$	0,0989

Verknüpft man beide Kriterien, einen möglichst kleinen Burgers-Vektor und einen möglichst großen Abstand zwischen den Ebenen, so ergeben sich verschiedene Gleitsysteme, die in Tab. 3.2. nach ihrem d/b -Wert geordnet sind. Zusätzlich sind die Schmid-Faktoren für fünf repräsentative Verformungsrichtungen angegeben: Die [502]-Richtung entspricht etwa der Winkelhalbierenden von [100] und [001], die [553]-Richtung jener von [110] und [001]. Damit ist eine geometrisch repräsentative Auswahl erreicht. Die Tabelle zeigt, daß in [001]-Richtung die durch ihr hohes d/b -Verhältnis favorisierten Gleitsysteme auf Grund ihrer Null betragenden Schmid-Faktoren nicht aktivierbar sind. Damit ist in dieser Orientierung die Betätigung von Gleitsystemen notwendig, die wegen ihrer höheren Peierls-Spannungen nur bei hohen Temperaturen aktiviert werden können. Es handelt sich um die sogenannte „harte Kristallorientierung“ des MoSi₂. Es ist offensichtlich, daß das Vorhandensein einer solchen harten Orientierung die homogene Verformung des polykristallinen Materials behindert, da bei entsprechendem Verhältnis zwischen Korngröße und Probenabmessungen in einem nicht texturierten Polykristall immer auch Körner mit zur Verformungsachse paralleler [001]-Richtung vorliegen.

Tab. 3.2: Nach d/b -Werten geordnete Gleitsysteme mit Schmid-Faktoren für ausgewählte Verformungsrichtungen.

Gleitsystem	d/b	[100]	[110]	[553]	[001]	[502]
{013} $\langle 100 \rangle$	0,65	-	0,32	0,43	-	0,39
{110} $\langle 1\bar{1}1 \rangle$	0,50	0,25	-	0,43	-	0,43
{110} $\langle 110 \rangle$	0,50	0,5	-	-	-	0,26
{010} $\langle 100 \rangle$	0,50	-	0,5	0,24	-	-
{001} $\langle 100 \rangle$	0,41	-	-	0,35	-	0,5
{011} $\langle 100 \rangle$	0,31	-	0,46	0,36	-	0,19
{110} $\langle 3\bar{3}1 \rangle$	0,29	0,43	-	0,25	-	0,4
{110} $\langle 001 \rangle$	0,29	-	-	0,5	-	0,35
{001} $\langle 110 \rangle$	0,29	-	-	0,5	-	0,35
{123} $\langle 11\bar{1} \rangle$	0,28	0,28	0,42	0,26	0,42	0,32
{013} $\langle 3\bar{3}1 \rangle$	0,26	0,39	0,39	0,31	0,39	0,43
{023} $\langle 100 \rangle$	0,23	-	0,43	0,39	-	0,26
{011} $\langle 1\bar{1}1 \rangle$	0,22	0,33	0,33	0,45	0,33	0,34
{100} $\langle 001 \rangle$	0,20	-	-	0,35	-	0,5
{123} $\langle 3\bar{3}1 \rangle$	0,16	0,48	0,24	0,33	0,24	0,49

3.2. Plastizität von MoSi₂-Ein- und Polykristallen - Literaturüberblick

Erste Publikationen zum plastischen Verhalten von Einkristallen erfolgten durch UMAKOSHI *et al.* (1989, 1990) an der *Osaka University*, grundlegende Fortschritte im Verständnis der Einkristall-Plastizität wurden durch die Gruppen des *Los Alamos National Laboratory* [MALOY und MITCHELL, 1993, MALOY *et al.*, 1995] und der *Kyoto University* [ITO *et al.*, 1995, 1996] erreicht.

UMAKOSHI *et al.* (1990) berichten von Duktilität zwischen 900°C und 1500°C durch $\{1\bar{1}0\}\langle 331\rangle$ - und $\{0\bar{1}3\}\langle 331\rangle$ -Gleitung. Primäres Gleiten erfolgt auf den dichter besetzten $\{110\}$ -Ebenen, nur entlang der harten $[001]$ -Richtung ist der Schmid-Faktor für Gleiten auf $\{013\}$ -Ebenen günstiger. Das Gleiten der $\frac{1}{2}\langle 3\bar{3}1\rangle$ -Versetzungen mit ihrem großen Burgersvektor wird durch gemeinsames Gleiten dreier durch zwei Antiphasengrenzen getrennter Partialversetzungen kürzerer $\frac{1}{6}\langle 3\bar{3}1\rangle$ -Burgersvektoren erklärt, die nach der Dissoziationsgleichung

$$\frac{1}{2}\langle 331\rangle \rightarrow \frac{1}{6}\langle 331\rangle + \frac{1}{6}\langle 331\rangle + \frac{1}{6}\langle 331\rangle \quad (40)$$

gebildet werden.

Dagegen gibt es in anderen Studien keine Hinweise auf eine solche Dissoziation, stattdessen wird für einachsige Verformung in $[001]$ -Orientierung ein Zerfall in zwei vollständige Versetzungen nach der Reaktionsgleichung

$$\frac{1}{2}\langle 331\rangle \rightarrow \frac{1}{2}\langle 111\rangle + \langle 110\rangle \quad (41)$$

beschrieben [MALOY und MITCHELL, 1993].

Die Fließspannung zeigt eine starke Abhängigkeit von der Verformungsrichtung, mit höchsten Werten in $[001]$ -Orientierung [MALOY *et al.*, 1995]. Einachsige Verformung entlang dieser kristallographischen Richtung war nicht unterhalb 900°C [MALOY *et al.*, 1995, ITO *et al.*, 1996] möglich. Primäres Gleitsystem ist dabei $\{0\bar{1}3\}\langle 331\rangle$. Mit steigender Temperatur zerfallen die $\frac{1}{2}\langle 331\rangle$ -Versetzungen zunehmend nach der Reaktionsgl. (40) und die Gleitsysteme $\{1\bar{1}0\}\langle 111\rangle$ oder $\{12\bar{3}\}\langle 111\rangle$ werden aktiviert [MALOY *et al.*, 1995].

In anderen Orientierungen wurden MoSi₂-Einkristalle bis zu -196°C hinab verformt. Dabei wurden verschiedene Gleitsysteme gefunden: $\{011\}\langle 100\rangle$, $\{0\bar{1}3\}\langle 331\rangle$ und $\{1\bar{1}0\}\langle 111\rangle$ von sowohl MALOY *et al.* (1995) als auch ITO *et al.* (1995), $\{010\}\langle 100\rangle$ und $\{023\}\langle 100\rangle$ von ITO *et*

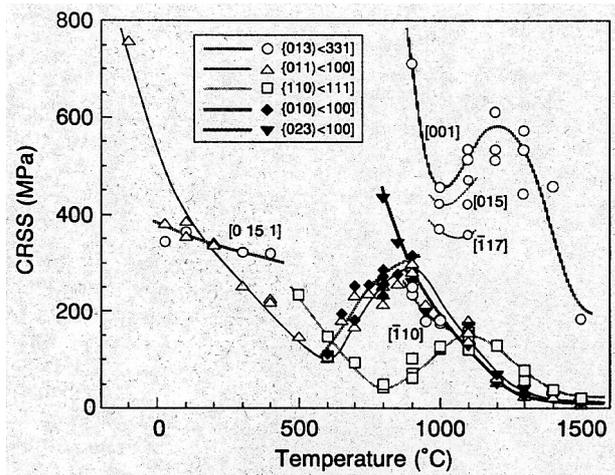


Abb. 3.3: Kritische Schubspannungen der in Einkristallen wirksamen Gleitsysteme nach ITO *et al.* (1996).

al. (1995) und $\{013\}\langle 100 \rangle$ von MALOY *et al.* (1995). Bis auf das $\{023\}\langle 100 \rangle$ -Gleitsystem, das nur über 800°C beobachtet wurde, zeigen alle Systeme bei allerdings von System zu System unterschiedlichen Temperaturen im Bereich zwischen 600°C und 1100°C eine Fließspannungsanomalie [UMAKOSHI *et al.*, 1990, ITO *et al.*, 1995], d.h. eine mit zunehmender Verformungstemperatur anomal ansteigende Fließspannung. Die kritischen

Fließspannungen der einzelnen Gleitsysteme nach ITO *et al.* (1996) sind in Abb. 3.3 dargestellt. Als Ursache für die beobachtete Fließspannungsanomalie des $\{0\bar{1}3\}\langle 331 \rangle$ -Gleitsystems nehmen UMAKOSHI *et al.* (1990) Quergleiten der $\frac{1}{2}\langle 331 \rangle$ -Versetzungen von $\{1\bar{1}0\}$ auf $\{0\bar{1}3\}$ an, was jedoch offensichtlich nicht die Erklärung der Anomalien der von ITO *et al.* (1995) beobachteten Gleitsysteme sein kann.

Druck-, Biege- und Indenter-Versuche an monolithischen MoSi₂-Polykristallen fanden außer im *Los Alamos Nat. Lab.* [MALOY *et al.*, 1992, MITCHELL *et al.*, 1992] durch weitere Gruppen statt. Hingewiesen sei auf die Ergebnisse an der *Ohio State University* [EVANS *et al.*, 1997] und der *University of Michigan* [GHOSH und BASU, 1994, CHANG und GIBALA, 1994, CAMPBELL *et al.*, 1994]. Druckversuche wurden im Temperaturbereich von 818°C [GHOSH und BASU, 1994] bis 1600°C [EVANS *et al.*, 1997] durchgeführt, bei hohen Temperaturen allerdings unter Vakuum oder Argon-Atmosphäre. Abb. 3.4 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Fließspannungen verschiedener Autoren. Biegeversuche erfolgten zwischen 1200°C und 1500°C [MITCHELL *et al.*, 1992], Indenterversuche dagegen bis zu Raumtemperatur hinab [MALOY *et al.*, 1992].

Im Ergebnis der bei verschiedenen Autoren an Materialien unterschiedlicher Reinheit und Korngröße und mit verschiedenen Verformungsraten durchgeführten Tests wurden die Gleitsysteme $\{0kl\}\langle 100 \rangle$ (Raumtemperatur bis 900°C [MALOY *et al.*, 1992], bis 600°C [MITCHELL *et al.*, 1992], bei 1300°C [GHOSH und BASU, 1994], zwischen 850°C und 1300°C [CHANG und GIBALA, 1994, CAMPBELL *et al.*, 1994]) und $\{1\bar{1}0\}\langle 111 \rangle$ (600°C-900°C [MALOY *et al.*, 1992, MITCHELL *et al.*, 1992], bis 1400°C [EVANS *et al.*, 1997], 1300°C [GHOSH und BASU, 1994]) beobachtet, bei größeren Dehnungen (>10%) und 1200°C auch $\{12\bar{3}\}\langle 111 \rangle$ [EVANS *et*

al., 1997] sowie {001}⟨110⟩ bei 1300°C [GHOSH und BASU, 1994]. MALOY *et al.* (1992), MITCHELL *et al.* (1992) und EVANS *et al.* (1993) beobachteten Netzwerke von ⟨100⟩, ⟨110⟩ und ½⟨111⟩-Versetzungen nach Verformung bei hohen Temperaturen, oberhalb 600°C auch Versetzungsringe und -dipole [MITCHELL *et al.*, 1992]. Versetzungen des Burgersvektors ½⟨331⟩ scheinen in Polykristallen dagegen nicht zur Verformung beizutragen oder nach der Reaktionsgleichung (41) zu zerfallen, was aber nur auf {1̄10}- nicht aber auf {013}-Ebenen möglich ist [MITCHELL *et al.* 1992]. Auch ½⟨111⟩-Versetzungen dissoziieren nach EVANS *et al.* (1993) entsprechend der Gleichung



in zwei Partialversetzungen.

Das van-Mises-Kriterium wäre bei EVANS *et al.* (1997) für Temperaturen über 1200°C und bei großen Dehnungen durch die beobachteten aktiven Gleitsysteme erfüllt, die Duktilität in den übrigen Studien scheint durch andere Prozesse, wie Klettern von Versetzungen, erreicht worden zu sein. Nach CAMPBELL *et al.* (1994) setzt Klettern ab 900°C ein, unter 900°C wurden dagegen keine Anzeichen von Kletter- oder Quergleitprozessen gefunden [MALOY *et al.*, 1992]. Die Aktivierungsenergie für Klettern als Diffusion in MoSi₂ aus Verformungsversuchen bei 1400°C/1600°C und verschiedenen Dehnungsraten schätzten EVANS *et al.* (1997) auf $Q=553 \text{ kJ mol}^{-1}$ ab. Das Verschwinden von reinen Schraubenversetzungen bei Verformung über 900°C schreiben CAMPBELL *et al.* (1994) dem einsetzenden Quergleiten zu.

Kriechexperimente ergaben Aktivierungsenergien im Bereich von 310 bis 372 kJ mol^{-1} [GHOSH und BASU, 1994], 348 kJ mol^{-1} [BOSE, 1992] und 430 kJ mol^{-1} [SADANANDA *et al.*, 1991]. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.5 zusammengefasst. Die Spannungsexponenten lagen

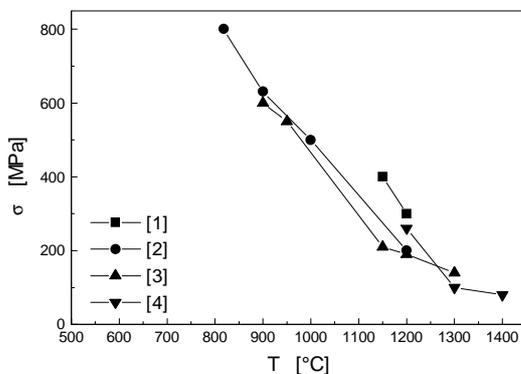


Abb. 3.4: Fließspannungen aus Druckversuchen verschiedener Autoren: GIBALA *et al.* (1992), 10^{-4} s^{-1} [1]; GHOSH und BASU (1994), 10^{-5} s^{-1} [2]; CHANG und GIBALA (1994), 10^{-4} s^{-1} [3]; HARDWICK und MARTIN (1994), 10^{-5} s^{-1} [4].

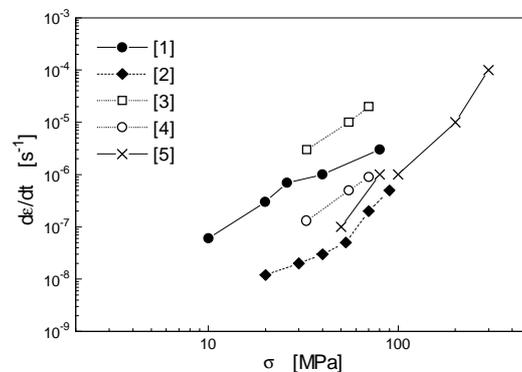


Abb. 3.5: Kriechraten bei 1200°C aus Experimenten verschiedener Autoren: SADANANDA *et al.* (1991) [1]; FENG und SADANANDA (1995) [2]; BOSE (1992), HP[3] und HIP [4]; GHOSH und BASU (1994) [5].

bei allen drei Autoren zwischen 2,7 und 4,3. Bei niedrigeren Spannungen trat der Spannungsexponent 10 auf [SADANANDA *et al.*, 1991].

Die relativ geringen Versetzungsdichten nach der Verformung erklären MITCHELL *et al.* (1992) durch einen großen Anteil des Korngrenzengleitens an der Verformung oder durch schnelle Erholungsprozesse, wie Versetzungsannihilation. Ein Erreichen der Fließspannung bei tieferen Temperaturen und das Verschwinden der Streckgrenzenerhöhung bei jeweils vorverformten Proben führen CHANG und GIBALA (1994) auf ungenügende Versetzungsdichten in den nicht vorverformten Proben zurück.

In heiß-gepreßtem MoSi₂ beobachteten MITCHELL *et al.* (1992) keine amorphe Korngrenzenphase als Medium für Korngrenzenfließen, doch fand GIBALA (1992) eine glasartige Phase entlang der Korngrenzen nach Verformung bei hohen Temperaturen. SRINIVASAN *et al.* (1993) fanden eine amorphe Korngrenzenphase bei Erhöhung des Sauerstoffgehaltes von 0,1 wt-% auf 0,2 wt-%, welche die Temperatur des Spröd-Duktil-Überganges von 1300°C auf 1050°C verschob. Sphärische SiO₂-Partikel wurden an Korngrenzen und Tripelpunkten von MITCHELL *et al.* (1992) und GHOSH und BASU (1994) gefunden.

Der Charakter von bei 1000°C und einer Verformungsrate von 10⁻⁵ s⁻¹ entstandenen Rissen war intergranular, bei tieferen Temperaturen oder höheren Verformungsraten dagegen intragranular [GHOSH und BASU, 1994, CHANG und GIBALA, 1994]. Bei höherem SiO₂-Gehalt bilden sich keine Risse, die Spannung wird statt dessen durch Korngrenzengleiten abgebaut [HARDWICK und MARTIN, 1994].

Da aus den Belastungskurven der Druckexperimente die Steifigkeit der Probe bestimmt werden kann und die Kenntnis dieser Größe die rheologische Modellierung oder auch das Verständnis des Verhaltens am Anfang eines Relaxationsexperiments erleichtert, soll abschließend einer kurzer Überblick über die Literatur zu den Elastischen Konstanten und Modulen von MoSi₂ gegeben werden.

Für die tetragonale C11_b-Struktur besitzt der Tensor der elastischen Steifigkeit 6 unabhängige Komponenten c_{ij} :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{55} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} \\ \epsilon_{12} \end{pmatrix}$$

MoSi₂ zeigt dabei höhere Steifigkeiten als seine konstituierenden Elementkristalle, was jedoch nicht für alle intermetallischen Verbindungen verallgemeinert werden kann [WESTBOOK und FLEISCHER, 1994]. Die von ALOUANI *et al.* (1991) berechneten elastischen Konstanten zeigen eine gute Übereinstimmung mit den von NAKAMURA *et al.* (1990) bei Raumtemperatur an Einkristallen gemessenen Steifigkeiten, wie Tab. 3.3. beweist. Dagegen gab es lange Zeit keine Messungen der elastischen Moduln für polykristallines MoSi₂. Mit kontaktfreier Ultraschall-Spektroskopie gemessene Moduln [SRINIVASAN und SCHWARZ, 1992] sind in Tab. 3.4. durch Hill-Approximation aus Einkristalldaten berechneten Moduln [WESTBOOK und FLEISCHER, 1994] gegenübergestellt. Die Messungen wurden an ca. 96% dichtem, heißgepresstem MoSi₂ mit einer durchschnittlichen Korngröße von 1-5 µm vorgenommen.

Tab. 3.3: Elastische Konstanten von MoSi₂ (in GPa)

c_{11}	c_{33}	c_{44}	c_{66}	c_{12}	c_{13}	Referenz
417	514,5	204,2	193,6	104,2	83,8	NAKAMURA <i>et al.</i> (1990)
401	536	208	198	102	78	ALOUANI <i>et al.</i> (1991)

Tab. 3.4: Elastische Moduln von polykristallinem MoSi₂ (in GPa).

λ	G	E	ν	K	Referenz
	191,1	439,7	0,151	209,7	WESTBOOK und FLEISCHER (1994)
70,4	168,9	387,5	0,15		SRINIVASAN und SCHWARZ (1992)

4. Experimentelle Methoden

4.1. Reaktionspulvermetallurgische Herstellung

Die Herstellung des Materials erfolgte im Fraunhofer-Institut für Angewandte Materialforschung, Abteilung Pulvermetallurgie und Komposit-Werkstoffe, in Dresden. Die Herstellungsprozedur läßt sich in drei wesentliche Schritte einteilen: Pulvervorbereitung, Vorpressen und Heißpressen. Im ersten Schritt wird durch Hochenergie-Mahlen eine sinterfähige Pulvermischung aus Molybdän und Silizium im Atom-Verhältnis 1:2 hergestellt. Durch die mechanische Vorbehandlung des Pulvers in einer Planetmühle aus CrNi-Stahl-Kugeln werden stark verformte Pulverteilchen mit einer hohen Defektanzahl erzeugt, was die Sinterfähigkeit verbessert. Das Pulver wird durch Verdichtung für das Heißpressen (HP) vorbereitet und schließlich 1 Stunde lang unter Vakuum und 350 kN bei 1550°C konsolidiert.

Ein wesentlicher Vorteil dieses Weges gegenüber der Herstellung aus nicht mechanisch vorbehandeltem, aber vorlegiertem Pulver ist, daß auf Grund der höheren Sinterfähigkeit auf isostatische Bedingungen beim HP verzichtet werden kann. Dies erlaubt eine höhere Variabilität in der Form der gepressten Körper.

Nach Angaben der Hersteller beträgt der Gewichtsanteil von O₂-Verunreinigungen 0,2%, der von Eisen weniger als 0,2%. Ursache der Eisen-Verunreinigungen ist der Abrieb während des Hochenergie-Mahlens [SCHOLL, 1999].

Durch Optimierung der Mahlbedingungen (Dauer, ZrO₂-Kugeln) gelang es SCHOLL und KIEBACK (1994, 1995, 1998) sogar, dichte Proben mechanisch vorbehandelten Elementpulvers durch druckloses Sintern zu erhalten, was eine bedeutende Vereinfachung und Kostensenkung der pulvermetallurgischen Herstellungsprozedur darstellt. Wegen eines höheren Anteils an Spurenelementen bei derart hergestelltem Material wurde auf dessen Verwendung im Zuge dieser Arbeit jedoch zugunsten möglichst reinen Materials verzichtet.

4.2. Druckversuche

4.2.1. Verformungsmaschine INSTRON 8562

Die Druckexperimente wurden mittels einer Verformungsmaschine INSTRON 8562 ausgeführt. Diese besteht aus einem Lastrahmen hoher Steifigkeit, in dem eine elektrisch angetriebene Spindel eine untere Einheit gegen eine fest stehende obere Einheit elektronisch gesteuert verschiebt. Beide Einheiten bestehen aus Aluminiumoxid-Rohren, die durch Siliziumkarbid-Stempel abgeschlossen werden. Zwischen den Stempeln wird die Probe eingebaut. Zylindrische Siliziumkarbid-Scheiben verhindern eine Beschädigung der Stempel durch Eindrücken der Probe (Abb. 4.1).

Der Probenraum wird durch einen Ofen der Firma SEVERN FURNACES LIMITED mit Super-Kanthal-Heizelementen geheizt. Die Temperatur-Regelung erfolgt mit einem EURO-THERM 818P-Regler, die Kühlung des Ofens und der Stempelfassungen mit Wasser. Die Temperatur wird mit zwei Platin-Rhodium-Thermoelementen unmittelbar neben der Probe gemessen.

Meß- und Regelgrößen sind die Last F , die Spindelposition p und die Probenlänge l . Die Last wird mit einer Kraftmeßdose in der oberen Einheit der Maschine gemessen. Die Messung

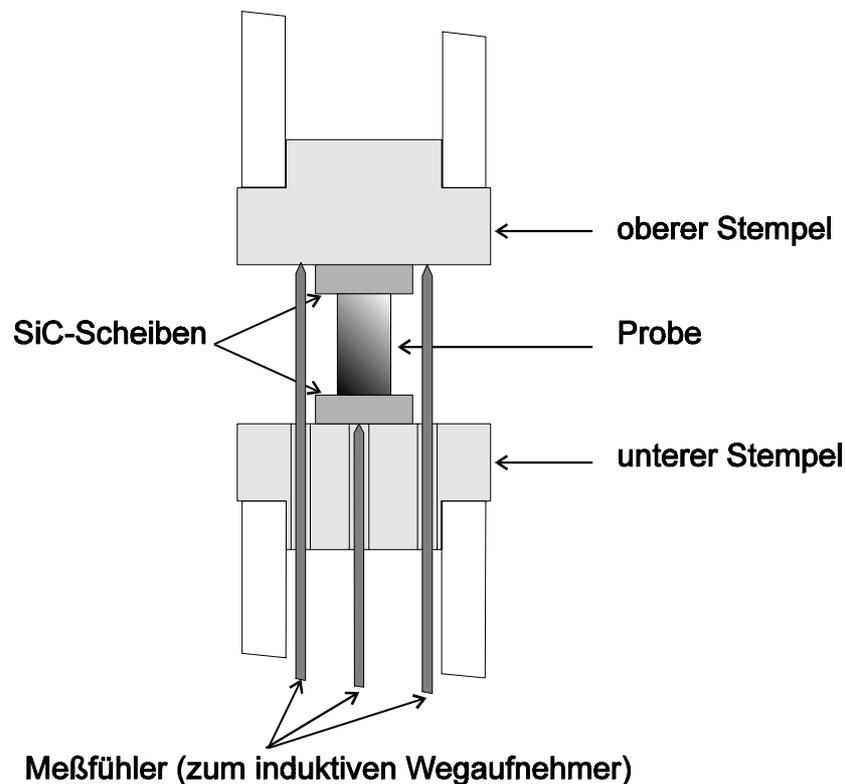


Abb. 4.1: Prinzipieller Aufbau des Probenraumes der INSTRON 8562 (ohne Ofen und Thermoelemente)

der Probenlänge erfolgt mit einem induktiven Wegaufnehmer im unteren Stempelrohr über drei Aluminiumoxid-Meßfühler, von denen der in der Stempelachse liegende durch den unteren Stempel gegen die untere SiC-Scheibe gedrückt wird, die beiden anderen durch Öffnungen im unteren Stempel gegen die Unterseite des oberen Stempels. Dabei wird die Verschiebung des mittleren Meßfühlers gegen die beiden äußeren gemessen und damit die Änderung der Länge des Ensembles Probe/SiC-Scheiben. Da jedoch der Querschnitt der SiC-Scheiben bedeutend größer ist als der der Probe, kann die Dehnung der Scheiben in Anbetracht der geringeren Spannungen vernachlässigt werden. Die Erfassung der Spindelposition war für die durchgeführten Experimente ohne Bedeutung.

Über eine GPIB-Schnittstelle werden Last, Probenlänge und Regel-Status an einen externen Computer übermittelt und zusammen mit der PC-internen Zeit t gespeichert. Ein Digital-Analog-Wandler erlaubt eine analoge Registrierung auf einem Linienschreiber.

Grund-Regime der durchgeführten Druckexperimente war eine Verformung unter konstanter Dehnungsrate $\dot{\epsilon}$. Die Aufnahme der Datentripel (t, F, l) aus Zeit, Last und Meßfühlerabstand erfolgte dabei in Schritten konstanten Abstandes von $0,1 \mu\text{m}$ Änderung des Meßfühlerabstandes.

Um den elastischen Charakter der ersten Verformungsphase kontrollieren zu können, wurden vereinzelt Relaxationstests schon vor Erreichen der Fließspannung durchgeführt. In den meisten Fällen aber wurden Relaxationstests erst dann ausgeführt, wenn eine plastische Verformung erkennbar und Verfestigung oder Entfestigung unterscheidbar waren.

Während der Relaxationstests erfolgte die Datenaufnahme lastkontrolliert in Schritten von 1 oder 2 N, was einerseits die Aufnahme von durch das Konstant-Halten der Gesamtdehnung entstehenden Maschinenschwingungen ausschließen, andererseits bei kleinen Spannungsänderungsraten am Ende einer Relaxation eine noch genügend hohe Datendichte sicherstellen sollte. In einigen Fällen wurden „wiederholte“ Relaxationstests durchgeführt: nach dem ersten Relaxationstest wurde während des folgenden Belastens beim Erreichen jener Last erneut relaxiert, die zu Beginn des ersten Relaxationstests auf der Probe lastete. Dadurch können Veränderungen in der Mikrostruktur während des ersten Relaxationstests als Verschiebung der beiden Relaxationskurven sichtbar gemacht werden.

Temperaturwechsel erfolgten unter konstanter Last. Bei hohen Temperaturen ($>950^\circ\text{C}$) nach Entlastung, bei tieferen Temperaturen dagegen nach Spannungsrelaxation, wobei die Relaxation soweit fortgeschritten sein sollte, daß die der Relaxationsgeschwindigkeit $\dot{\sigma}$ entsprechende Dehnungsrate $\dot{\epsilon}$ (entsprechend Gl. (2)) weniger als 10^{-8} s^{-1} beträgt, also

weniger als ein Zehntel der nach dem Temperaturwechsel für die erneute Belastung vorgesehenen Dehnungsrate. Dadurch bleibt die plastische Verformung während der Stabilisierung der Temperatur gering. Mit dem gleichen Ziel erfolgten die Temperaturwechsel von höheren zu tieferen Temperaturen, da bei geringeren Temperaturen im allgemeinen eine höhere Spannung zur weiteren plastischen Verformung notwendig ist.

4.2.2. Probenpräparation

Druckproben wurden in Abmessungen zwischen $1,1 \times 1,4 \times 5,0 \text{ mm}^3$ und $2,3 \times 2,4 \times 10,0 \text{ mm}^3$ mit ihrer Längsachse, der späteren Druckrichtung, parallel zur HP-Richtung hergestellt. Die aus der HP-Scheibe durch Funken-Erodieren erhaltenen Quader mussten zunächst an ihren Stirnflächen soweit abgeschliffen werden, daß eine vom Heiß-Pressen stammende, etwa $500 \text{ }\mu\text{m}$ dicke Korrosionsschicht augenscheinlich anderen Gefüges entfernt wurde. Die Seitenflächen wurden planparallel mit Diamant-Öl-Suspension auf einer Messingscheibe geschliffen. Anschließend wurden Fasen entlang der Kanten der Seitenflächen poliert, um ein Ausbrechen der Kanten bei der abschließenden Politur der Seitenflächen zu verhindern. Die Stirnflächen wurden mit Borcarbid-Glyzerin-Suspension auf einer Gußeisen-Scheibe planparallel geläppt. Dieser für eine definierte Verformung besonders wichtige Präparationsschritt wurde solange fortgeführt, bis im Lichtmikroskop homogene Oberflächen erreicht schienen. Die abschließende Politur der Seitenflächen mit Diamant-Öl-Suspension der Körnung $6 \text{ }\mu\text{m}$ und $1 \text{ }\mu\text{m}$ diente der Herstellung Rißkeim-freier Oberflächen und dem besseren Erkennen von eventuell durch die Druckverformung entstehender Gleitstufen auf der Oberfläche. Schnitten die Oberflächen die später beschriebenen feinkörnigen Bereiche des Materials, war die Herstellung polierter Seitenflächen besonders schwierig. In diesen Fällen wurde eine zusätzliche Politur mit Aluminiumoxid-Wasser-Suspension der Körnung $0,3 \text{ }\mu\text{m}$ angeschlossen.

4.3. Mikroskopische Verfahren

4.3.1. Licht-optische Mikroskopie

Zur Bestimmung der durchschnittlichen Korngröße wurden licht-optische Aufnahmen thermisch angeätzter Oberflächen von Druckproben angefertigt. Für einphasig polyedrisches Gefüge werden die in einem definierten rechteckigen Bildausschnitt $A_{\text{Fläche}}$ liegenden Körner ausgezählt und daraus nach der Formel

$$\bar{A} = \frac{A_{\text{Fläche}}}{u + \frac{1}{2}v + \frac{1}{4}w} \quad (43)$$

die mittlere Kornfläche \bar{A} berechnet [HUNGER, 1987]. Dabei ist u die Anzahl der vollständig in der Fläche liegenden Körner, v die Anzahl der von der Seitenbegrenzung geschnittenen Körner und w die der an den Ecken liegenden Körner (=4 für rechteckige Fläche). Um von Kornfläche zu Korndurchmesser zu gelangen, ist ein Faktor c notwendig, der die geometrischen Verhältnisse des Gefüges widerspiegelt:

$$\bar{d} = c \sqrt{\bar{A}}. \quad (44)$$

Der Faktor liegt zwischen 1 und 1,13 ($=\sqrt{4/\pi}$), den Grenzfällen quadratischer bzw. runder Körner.

Gleitet eine genügend hohe Anzahl n an Versetzungen mit einer Komponente b_0 des Burgers-Vektors parallel zur Oberflächennormale auf dicht benachbarten Gleitebenen in der Probe, so entsteht auf der Oberfläche eine Stufe der Höhe $n \times b_0$. Ist n genügend groß, läßt sich diese Stufe bereits mit einem licht-optischen Mikroskop beobachten. Da es sich dabei nicht um ein punktförmiges sondern eindimensionales Objekt handelt, ist die Abbildung auch bei einer Stufenbreite unterhalb der (Punkt)-Auflösungsgrenze des Mikroskopes möglich. Bei genügend hoher Stufe und Vergrößerung des Mikroskopobjektivs ist sogar die Anstiegsrichtung einer Stufe über die Fokussierung des Kornes beiderseits der Gleitstufe bestimmbar.

Daneben liefert die licht-optische Mikroskopie der Oberfläche verformter Proben mit der räumlichen Verteilung jener Körner, die Gleitstufen haben, einen Überblick über die Homogenität der Verformung, über eventuell stattfindende Ribbildungen, den inter- oder intragranularen Charakter der Risse und über mögliche Phänomene, die sich dem begrenzten durchstrahlbaren Bereich der höherauflösenden elektronenmikroskopischen Untersuchung verschließen, z. B. den im Kapitel 5 beschriebenen Einfluß der kleinkörnigen Bereiche.

Die Untersuchungen erfolgten an einem Interferenzmikroskop EPIVAL interphako der Firma Carl Zeiss (Jena). Das vom Objekt reflektierte Licht durchläuft ein Interferometer auf zwei verschiedenen optischen Wegen und wird anschließend wieder zur Interferenz gebracht. Damit sind Höhenunterschiede auf den betrachteten Oberflächen als Farbkontrast leicht zu erkennen, und es ist insbesondere das Auszählen der Körner zur Korngrößenanalyse und das Auffinden von Gleitstufen erheblich erleichtert.

4.3.2. Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopie (SEM) wurde zum einen zur Untersuchung der Oberfläche und der intergranularen Bruchflächen einer bei 1200°C verformten Probe genutzt, zum anderen zur Bestimmung der Orientierung von Gleitstufen mittels Rückstreuелеktronen-Beugung (EBSD) auf den Oberflächen von bei 1000°C-960°C, 866°C-800°C und 600°C verformten Proben.

Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Bruchflächen erfolgte an einem JSM 6300 F der Firma JEOL. Neben der abbildenden Untersuchung wurde versucht, die bei der Hochtemperatur-Verformung entstandene Korngrenzenphase durch Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) zu identifizieren.

Die EBSD-Analysen fanden an einem DSM 962 der Firma Zeiss im Institut für Physikalische Metallkunde der TU Dresden statt. Bei der Rückstreuелеktronen-Beugung wird die Orientierung des Kristalls durch die räumliche Intensitätsverteilung der rückgestreuten Elektronen im SEM bestimmt. Die unter einem Braggwinkel gebeugten Rückstreuелеktronen besitzen Intensitätsmaxima. An nicht in exakter Bragg-Lage zum Primärstrahl liegenden Netzebenen werden im Kristall zuvor (unelastisch) gestreute Elektronen gebeugt und bewirken im Streuuntergrund des Beugungsbildes Paare sogenannter Kikuchi-Linien, die durch ihren charakteristischen Abstand die Information zur Orientierungsbestimmung liefern. Ist der registrierte Raumwinkel weit genug, garantieren viele erfasste Kikuchi-Linien eine hohe Sicherheit in der Indizierung des Beugungsbildes und damit eine sichere Orientierungsbestimmung. Abb. 4.2 zeigt die Geometrie der Methode. Da die Rückstreuелеktronen bei senkrechtem Einfall auf die Probe ein breites Energiespektrum aufweisen und damit keine scharfe Bragg-Reflexionen zum Beugungsbild beitragen, wird die Probe so weit gekippt, daß der Einfallswinkel α des Elektronenstrahls ungefähr 20° beträgt. Bei einem solchen flachen Einfall haben die rückgestreuten Elektronen nahezu die Energie der einfallenden Elektronen und enthalten damit die Information scharfer Bragg-Reflexionen. Die Wechselwirkungstiefe beträgt ca. 1 μm [HOLT und JOY, 1989], so daß bei der im untersuchten Material vorliegenden durch-

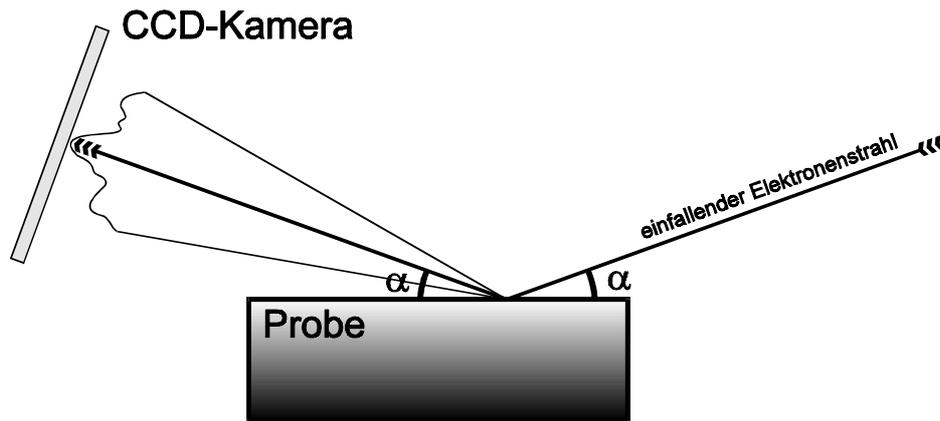


Abb. 4.2: Geometrie bei der Rückstreuелеktronen-Beugung (EBSD)

schnittlichen Korngröße von 40 μm Orientierungen einzelner Körner bestimmbar sind. Wegen der geringen Informationstiefe ist es für ein klares Beugungsbild der Kikuchi-Linien notwendig, möglichst spannungsfreie Oberflächen abzubilden. Da eine nach der Verformung durchgeführte Politur die zu analysierenden Gleitstufen auf der Probenoberfläche abtragen würde, wurden die Oberflächen mit senkrecht einfallenden Argon-Ionen (0,5 kV, 10 mA, 6 min Dauer) geätzt. Die dabei entstandenen Ätzgrübchen hatten eine genügend große Tiefe, um spannungsfreie Oberflächen zu produzieren. Andererseits blieb die Geometrie der Gleitstufen zwischen den Grübchen erhalten, so daß die Gleitstufen nach der Orientierungsbestimmung des Kornes in dessen Koordinatensystem indiziert werden konnten. Abb. 4.3 zeigt die auf einer bei 866°C-800°C verformten Probe entstandenen Ätzgrübchen (Ä) und eine zwischen diesen liegende Schar paralleler Gleitstufen (G). Die kleineren, gleichmäßig verteilten Löcher sind Präparationsschäden, die wahrscheinlich durch aus dem Material herausgelöste SiO_2 -Einschlüsse entstanden sind.

4.3.3. Transmissions-Elektronenmikroskopie

An einem Höchstspannungs-Elektronenmikroskop (HVEM) JEM 1000 der Firma JEOL wurden transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Routine-Untersuchungen sowohl an unverformtem Material wie auch an aus verformten Proben präparierten Folien durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung beträgt bei diesem Mikroskop 1000 kV. Für die Untersuchungen wurden 2000-fache bis 16000-fache Vergrößerungen verwendet. Die bei den Beugungsaufnahmen benutzte Kameralänge betrug 1 m.

Im allgemeinen wurden die Folien im Hellfeld betrachtet. Durch Veränderung der Erregung der Zwischenlinse und Entfernen der Objektiv-Aperturblende kann von Abbildung der Probe zu Beugungsbild gewechselt werden, d.h. anstatt der Bildebene die hintere Brennebene der

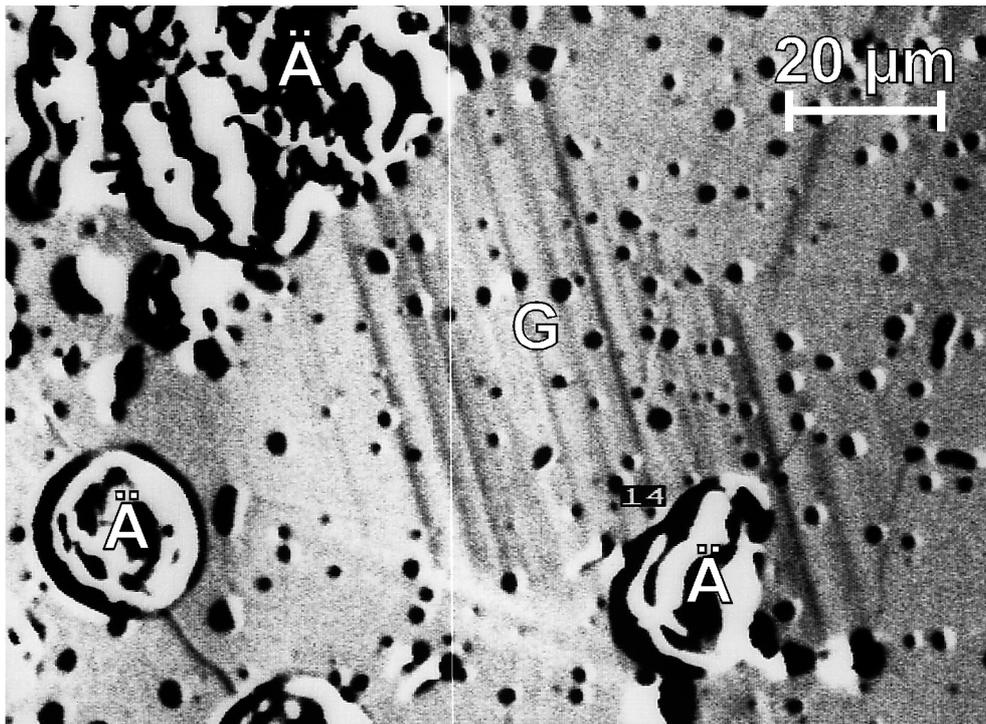


Abb. 4.3: Für EBSD-Analyse präparierte Oberfläche einer bei 866°C-800°C verformten Probe.

Objektivlinse vergrößert abgebildet werden. Durch Kippen der Folie lassen sich definierte Braggsche Beugungsbedingungen in der Folie einstellen. Im Zweistrahlfall ist die Intensität des Primärstrahls nur um jene Intensitäten vermindert, die in die durch die eingestellte Braggbedingung vorgegebene Richtung gebeugt werden. Die so definierte Abbildung ist durch den Anregungsvektor g charakterisiert, der den Nullstrahl mit dem angeregten Beugungspunkt im reziproken Gitter verbindet.

Zur Identifizierung amorpher Phasen wurde auch im diffusen Dunkelfeld abgebildet. Dabei wird die Objektiv-Aperturblende so zwischen die Punkte des Beugungsbildes verschoben, daß kein definierter Bragg-Reflex zur Abbildung beiträgt und damit kristalline Phasen und Löcher in der Folie dunkel bleiben, amorphe Phasen dagegen auf Grund ihres räumlich-kontinuierlichen Streuvermögens in hellem Kontrast erscheinen.

Die Kornorientierungen relativ zur Foliennormalen wurden durch Indizierung verschiedener Pole im Beugungsbild bestimmt. Die Analyse der Burgers-Vektoren von Versetzungen erfolgte durch das bekannte Auslöschungskriterium

$$\vec{g} \cdot \vec{b} = 0, \quad (45)$$

nach dem der Versetzungskontrast genau dann verschwindet, wenn der zur Abbildung beitragende Anregungsvektor senkrecht zum Burgers-Vektor der Versetzung liegt, d.h. die Beugung an jenen Netzebenen zur Abbildung beiträgt, in denen der Burgers-Vektor der Versetzung

liegt. Zum Kippen der Folie diente dabei ein Weitwinkelgoniometer mit zwei Kippachsen, das jede Primärstrahlrichtung auf Kegelflächen mit einem Öffnungswinkel zwischen 0° und 40° ermöglicht.

Neben diesen routinemäßigen elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden EDX-Analysen an einem höherauflösenden Transmissions-Elektronenmikroskop CM 20 FEG der Firma Philips durchgeführt. Die gegenüber dem HVEM geringere Beschleunigungsspannung von 200 kV bewirkt zwar eine stärker begrenzte Durchstrahlbarkeit und erfordert folglich Folien geringerer Restdicke ($< 0,1 \mu\text{m}$), dafür können jedoch bei den verwendeten 20.000- bis 470.000-fachen Vergrößerungen mehr Details der Folien erkannt und mit der EDX-Sonde auf ihre element-chemische Zusammensetzung untersucht werden.

4.3.4. In-situ-Dehnversuche im HVEM

Die hohe Beschleunigungsspannung im oben beschriebenen JEM 1000 und eine relativ zu anderen Elektronenmikroskopen geräumige Probenkammer erlauben In-situ-Dehnversuche mit einem speziellen Probenstisch [MESSERSCHMIDT und BARTSCH, 1994]. Der Dehnantrieb des Tisches erfolgt über durch Hebelarme auf die Probe übertragene Ausdehnung eines Edelstahlrohres. Die Temperatur der Probe wird durch Elektronenbeschuß der Probenfassungen eingestellt. Die Kühlung der Apparatur erfolgt durch Wasser. Die Kraft wird über eine Kraftmeßbrücke registriert und läßt sich analog und digital erfassen, ebenso die an den Probenfassungen mit Thermoelementen gemessenen Temperaturen und der Dehnstrom. Die maximale Dehnkraft liegt bei 15 N. Bisher wurden mit diesem Dehntisch Proben bei Temperaturen bis zu 1150°C verformt.

4.3.5. Präparation der Proben für die Elektronenmikroskopie

Die zu untersuchenden Folien wurden im unverformten Material senkrecht zur HP-Richtung, im verformten Material sowohl senkrecht als auch parallel zur Druckrichtung aus dem Probenmaterial herausgesägt. Um die 200 bis $400 \mu\text{m}$ dicken Plättchen zu erhalten, wurde wahlweise eine Funken-Erodier-Anlage oder eine Fadensäge mit Borcarbid-Öl-Mischung als Schleifmittel genutzt. Durch Schleifen auf Diamant-Papier oder auf Messing-Scheiben mit Diamant-Öl-Suspension und Politur auf Photopapier mit Diamant-Wasser-Suspension der abschließenden Korngröße $1 \mu\text{m}$ wurden planparallele und polierte Folien einer Restdicke von ca. $100 \mu\text{m}$ erhalten. In diese wurden einseitig Mulden mit einer Restdicke von 10 bis $30 \mu\text{m}$ am tiefsten Punkt mittels eines FISCHIONE-Dimplers und Diamant-Öl-Suspension als Schleifmittel geschliffen. Im abschließenden Schritt erfolgte durch Beschuß mit Argon-Ionen

(4 kV, 0,5 mA, 13° Einfallwinkel, Dauer bis zu 60 Stunden) die Rest-Dünnung bis zur Bildung erster Löcher in der Folie. Auf eine Erhöhung der Beschleunigungsspannung und eine damit kürzere Präparationsdauer wurde verzichtet, um Ionen-induzierte Strahlenschäden [BOLDT *et al.*, 1997] und bevorzugte Dünnung an den Korngrenzen, was zur Ausbildung grabenähnlicher Loch-Strukturen führt, so weit wie möglich zu verhindern. Die für das CM 20 FEG vorgesehenen Folien wurden wegen der geringeren lateralen Ausdehnung zwischen Loch und nicht-mehr-durchstrahlbarem Bereich unter noch geringerer Beschleunigungsspannung der Ionen präpariert.

Die Präparation der Proben für die In-situ-Versuche erfolgte im wesentlichen wie oben für die TEM-Routine-Untersuchungen beschrieben. Die durch die Abmessungen der Probenhalterung auf der Dehnapparatur vorgegebene Größe der Proben war ca. $2 \times 8 \times 0,1 \text{ mm}^3$. Die für die Befestigung der Proben auf der Apparatur notwendigen Bohrungen von 0,5 mm Durchmesser und 5,1 mm Abstand erfolgten durch Funken-Erodier-Bohren mit einem Kupferstäbchen des entsprechenden Durchmessers.

Für die Untersuchung der Bruchflächen im SEM wurde eine bei 1200°C verformte Probe zunächst senkrecht zur Verformungsrichtung mit einer Fadensäge und Borcarbid-Öl-Mischung als Schleifmittel geteilt. Um die bei der Verformung durch Korngrenzendekohäsion entstandenen offenen Bruchflächen freizulegen, wurde die eine Probenhälfte anschließend per Hand bei Raumtemperatur spröde geteilt, ohne danach weiter präpariert zu werden. Dabei entstandene Bruchflächen waren von den bei der Verformung bei 1200°C entstandenen Bruchflächen gut zu unterscheiden.

5. Ergebnisse

5.1. Verformungsverhalten

Polykristallines MoSi₂ wurde bei Temperaturen von 495°C bis 1250°C bis zu plastischen Dehnungen zwischen 0,2% und 1,8% verformt. Dies entspricht, bezogen auf die Schmelztemperatur T_m von MoSi₂ (2030°C), einem Bereich von 0,33 T_m bis 0,66 T_m .

Erste Verformungsversuche bei Temperaturen von 1200°C bzw. 1250°C und Dehnungsraten von 10^{-5} bzw. 10^{-6} s⁻¹ haben gezeigt, daß die Korngrenzen den dabei erreichten Spannungen nicht standhalten können und das Material entlang der Korngrenzen bricht. Um trotzdem für mikrostrukturelle Untersuchungen präparierbare, verformte Proben zu erhalten, wurden die Verformungsversuche bei einer kleineren Dehnungsrate von $2,5 \times 10^{-7}$ s⁻¹ durchgeführt. Der Vergleichbarkeit wegen wurden sämtliche Versuche bei dieser geringen Verformungsrate durchgeführt, auch bei Temperaturen, die eine höhere, bei Verformungsversuchen übliche Verformungsrate von 10^{-6} oder 10^{-5} s⁻¹ erlaubt hätten. Eine Dehnungsrate von $2,5 \times 10^{-7}$ s⁻¹ führt dazu, daß in einer handhabbaren Versuchs-Gesamtdauer (der zeitliche Aufwand vervierzigfacht sich bei dieser Rate gegenüber einer Rate von 10^{-5} s⁻¹) nur eine begrenzte Anzahl von Relaxationstests und Temperaturwechseln durchgeführt werden kann. Eine weitere Einschränkung in deren Anzahl ergab sich daraus, daß bei tieferen Temperaturen (unter 800°C) und bei höheren Temperaturen (über 1000°C) Ribbildung mit fortschreitender Verformung keine reproduzierbaren Ergebnisse bei höheren Dehnungen zuließ.

5.1.1. Phänomenologische Betrachtung der Verformungskurve

Im folgenden Abschnitt werden die Spannungs-Dehnungs-Kurven der Druckexperimente bei den verschiedenen Temperaturen bezüglich ihrer elastischen Be- und Entlastungskurven, des Betrages der Streckgrenzenerhöhung und ihres Verfestigungs-/Entfestigungsverhaltens verglichen.

Die Bestimmung der Steifigkeiten aus den elastischen Be- und Entlastungsabschnitten der Verformungsexperimente ist für die Diskussion der Relaxationsraten wichtig und erlaubt Rückschlüsse auf anelastische Anteile am mechanischen Verhalten des Probenmaterials.

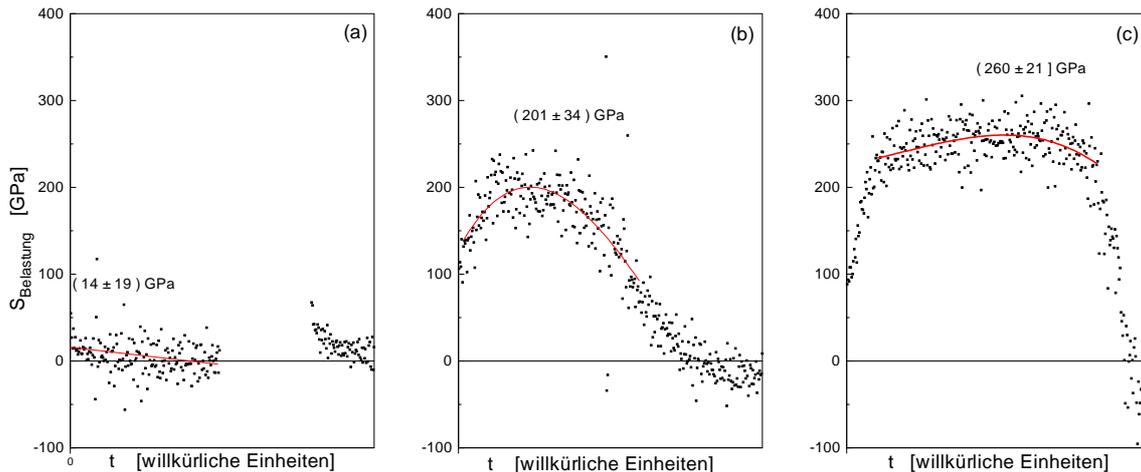


Abb. 5.1: Aus den Belastungskurven bestimmte Differenzenquotienten $\Delta\sigma/\Delta\varepsilon$ bei 1250°C (a), 1000°C (b) und 600°C (c).

Die Bestimmung der Steifigkeiten S_{\uparrow} , der nach oben gerichtete Pfeil soll als Index auf die zunehmende Last hinweisen, erfolgte durch Auswertung der Differenzenquotienten $\Delta\sigma/\Delta\varepsilon(t)$ der Belastungskurve. Abb. 5.1 zeigt die entsprechenden Werte für drei Versuche bei unterschiedlichen Temperaturen. Die x-Achse der Darstellung entspricht der fortlaufenden Datenregistrierung und ist wegen der konstanten Verformungsrate proportional der Dehnung und der Zeit. Im Abschnitt ohne zugehörige Werte der Abb. 5.1.a wurde ein Relaxationstest durchgeführt. Die Streuung der Werte entsteht durch die dichte Abfolge der registrierten Meßpunkte. Sie ist jedoch nicht so groß, daß eine Glättung notwendig ist. Die Maxima wurden durch Anpassung eines Polynoms 3. Grades an die Punktmenge der S_{\uparrow} bestimmt. Ein Polynom 3. Grades entspricht zwar nicht dem tatsächlichen Verhalten eines elastischen Körpers, es berücksichtigt jedoch die drei Stadien des Differenzenquotienten - Zunahme der Steifigkeit, Konstanz und Abnahme vor Fließbeginn - und reicht zum Bestimmen des Maximums aus. Ein Polynom 2. Grades würde dagegen eine Symmetrie zwischen anfänglicher Zunahme und Abnahme vor Erreichen des Fließens verlangen, die das Maximum verfälschte.

Der Übergang von elastischer zu plastischer Dehnung ist bei den durchgeführten Experimenten nur unterhalb 1150°C deutlich ausgeprägt. Bei 1166°C, 1200°C und 1250°C belastete Proben zeigen von Beginn des Experimentes an abnehmende Steifigkeiten. Es existiert demnach kein Bereich $\sigma(\varepsilon)$ unterhalb einer Proportionalitätsgrenze. Dieses Verhalten ist in Abb. 5.1.a an Hand der Belastungsanstiege einer Verformung bei 1250°C und $2,5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ dargestellt. Gegenüber Abb. a nehmen bei Verformung bei 1000°C in Abb. b die Steifigkeiten S_{\uparrow} zunächst zu, erreichen ein Maximum und nehmen dann zur Fließgrenze hin wieder ab. Die anfängliche Zunahme ist verschiedenen versuchstechnischen Einflüssen (Eindrücken der

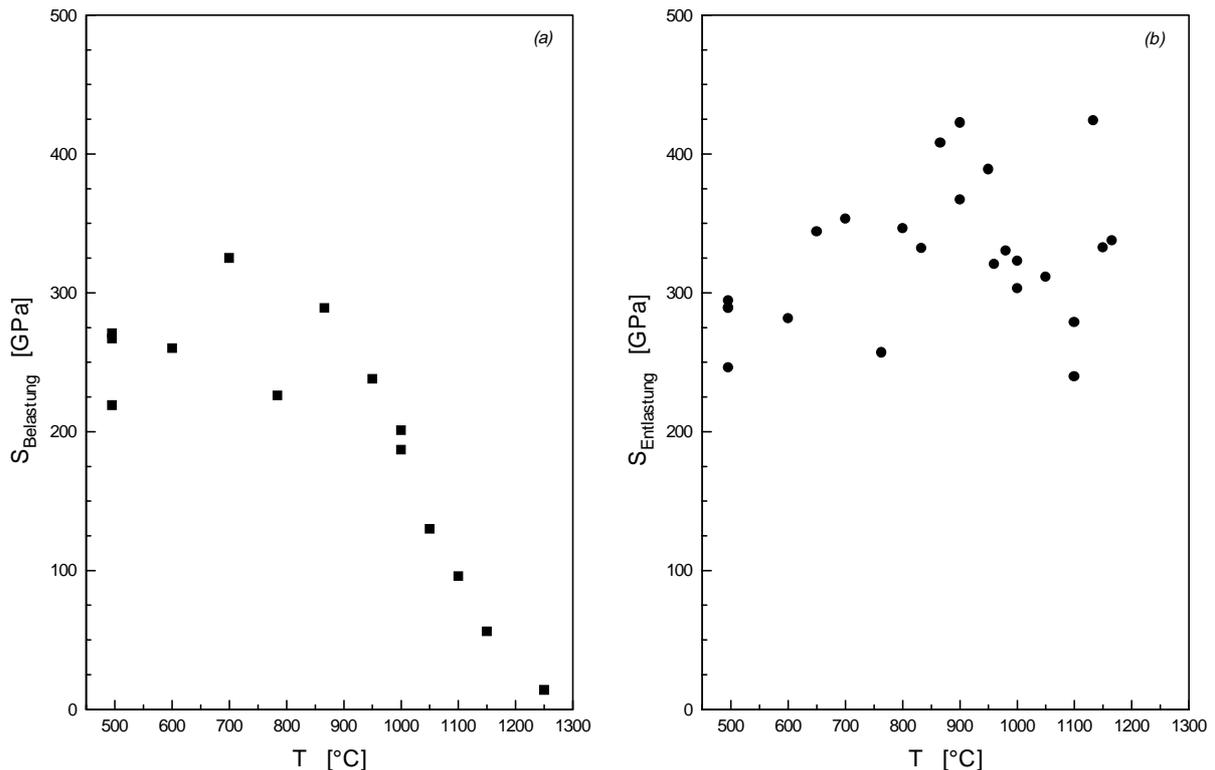


Abb. 5.2.a: Aus den Belastungskurven bestimmte Steifigkeiten.
 b: Aus den Entlastungskurven ermittelte Steifigkeiten bei der jeweiligen Spannung vor Entlastung.

Probe in die Stempel, Balligkeit der Stirnflächen) geschuldet. Eine elastische Gerade im Sinne eines konstanten Elastizitätsmoduls ist jedoch auch bei 1000 °C noch nicht erkennbar. Erst die Belastung bei 600 °C (Abb. c) zeigt über einen weiten Dehnungsbereich konstante Steifigkeiten S_{\uparrow} .

In Abb. 5.2.a sind die bei verschiedenen Temperaturen bestimmten Maximalanstiege aller Belastungskurven dargestellt. Sie zeigen ein Maximum der S_{\uparrow} bei 600 °C-800 °C an.

Während die Elastizität der Stempel, zwischen denen sich die Probe befindet, auch den Anstieg der Entlastungskurve beeinflusst, sollten das Eindringen der Probe in die Stempel und mit der Balligkeit der Probenendflächen verbundene Fehler zumindest am Beginn der Entlastungskurve ohne Einfluß bleiben. Es ist deshalb vorteilhaft, die Steifigkeit der Probe vergleichsweise auch aus dem Beginn der Entlastungskurve zu bestimmen.

Vor dem Entlasten wurde die plastische Dehnungsrate jeweils durch einen Relaxationstest um eine Größenordnung verringert. Die Gesamtdehnrate der Entlastungen variierte zwischen $2.5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ und $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, war aber ohne Einfluß auf den Anstieg der Entlastungskurven.

Die Entlastungskurven weisen eine leicht konkave Krümmung auf. Die Differenzenquotienten $\Delta\sigma/\Delta\varepsilon$ nehmen dabei oberhalb 200 MPa linear mit sinkender Spannung ab, bei

tiefere Spannungen sinkt der Differenzenquotient nichtlinear auf Null. Der Zusammenhang ist in Abb. 5.3 am Beispiel einer Entlastung nach Verformung bei 700°C dargestellt. Die Abhängigkeit von der Gesamtdehnung ist adäquat: zunächst lineare Abnahme über einen weiten Dehnungsbereich, im letzten Abschnitt nichtlineare Abnahme auf die bleibende plastische Dehnung.

Da die Entlastung nicht direkt der Belastung folgte, sondern dazwischen ein Relaxationstest ausgeführt wurde, ist eine Extrapolation der im Laufe der Entlastung abnehmenden Differenzenquotienten auf die elastische Dehnung am Relaxationsanfang nicht auf einfachem Wege möglich. Zur Berechnung der während der Relaxation abnehmenden elastischen Dehnung müßte der Elastizitätsmodul bekannt sein. Eine Extrapolation auf die Gesamtdehnung ist nicht sinnvoll, da diese während der Relaxation konstant bleibt, dagegen aber anzunehmen ist, daß sich die Steifigkeit auch während des Relaxierens verringert. Stattdessen wurde deshalb auf die Spannung am Relaxationsbeginn extrapoliert, wie in Abb. 5.3 gezeigt ist.

In Abb. 5.2.b sind die über Spannungs-Extrapolation erhaltenen Steifigkeiten bei verschiedenen Entlastungstemperaturen den aus der Belastung berechneten Steifigkeiten (Abb. 5.2.a) gegenübergestellt.

Die Bestimmung wurde sowohl aus den Be- wie auch aus den Entlastungskurven für höhere Temperaturen schwieriger, weil in diesen Fällen die entsprechenden Be- und Entlastungsabschnitte der Verformungskurven weniger ausgedehnt waren und damit jene Einflüsse schwerer zu separieren waren, die durch das Eindrücken der Probe in die Stempel und durch die Probenballigkeit zustandekommen. Wie schon erwähnt, verschwinden diese Effekte oberhalb 200 MPa. Alle über 1050°C verformte Proben relaxierten vor Entlastungsbeginn

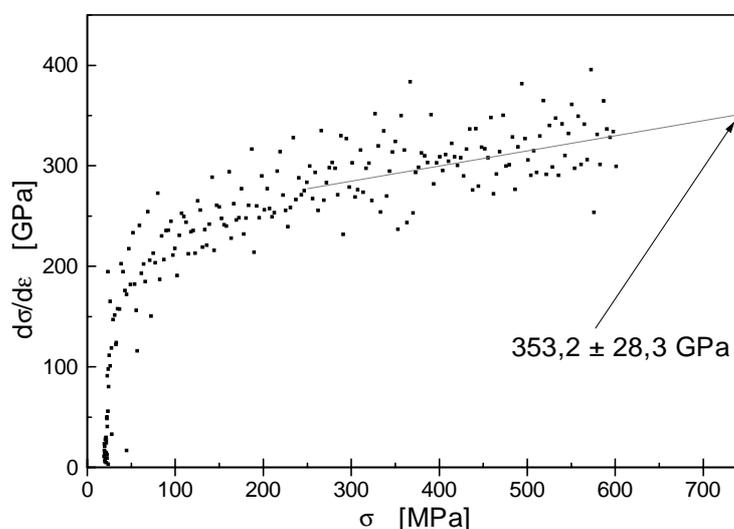


Abb. 5.3: Verfahren zur Bestimmung der Steifigkeit aus einer Entlastungskurve bei 700°C durch Extrapolation auf die dem Beginn der vorherigen Relaxation entsprechende Spannung.

jedoch schon auf Spannungen unter 200 MPa, was die große Streuung in Abb. 5.2.b bei diesen Temperaturen erklärt.

Entlastet man von Verformung unter konstanter Dehnungsrate ausgehend, das heißt ohne dazwischen liegende Spannungsrelaxation, ergeben sich wesentlich größere Werte aus den Entlastungskurven als in Abb. 5.2.b gezeigt. Bei 800°C ergab sich eine vermeintliche Steifigkeit von 443 GPa, bei 900°C sogar ein Wert von 708 GPa. Dies hängt mit den wesentlich größeren plastischen Dehnungsraten am Beginn der Entlastung zusammen. Da sich die Probe auch während der Entlastung entsprechend der jeweils anliegenden Spannung weiterverformt, entspricht die zurückgehende Gesamtdehnung

$$-\Delta\epsilon_{\text{gesamt}} = -\Delta\epsilon_{\text{elast}} + \Delta\epsilon_{\text{plastisch}}$$

nicht der elastischen Dehnung sondern enthält einen zusätzlichen plastischen Dehnungsbeitrag entgegengesetzten Vorzeichens. Damit sind Entlastungskurven ohne vorherige Relaxation steiler und die entsprechenden Steifigkeiten höher.

Die Streuung aller einer Relaxation folgenden Entlastungsanstiege kann jedoch nicht allein durch die unterschiedlichen elastischen Dehnungsraten am Ende der jeweiligen Relaxation erklärt werden, da die Entlastungsraten um mehr als eine Größenordnung über den entsprechenden plastischen Dehnungsraten lagen und der dadurch bedingte Fehler somit unter 10% liegt, wogegen die Streuung in Abb. 5.2.b wesentlich größer ist.

Aus den Spannungs-Dehnungs-Kurven der Abb. 5.4 ist ersichtlich, daß dem Fließbeginn bei allen Temperaturen eine Abnahme der Spannung folgt. Bei Temperaturen oberhalb 950°C setzt sich die Spannungsabnahme bis zu Dehnungen von einem Prozent und mehr fort, das heißt das Material entfestigt sich mit fortschreitender Verformung. Die aus den Spannungs-Dehnungskurven graphisch bestimmten Verfestigungsanstiege Θ , in Abb. 5.5 gegen die Temperatur aufgetragen, schwanken oberhalb 1050°C zwischen -7 und -4. Die abnehmende Entfestigung bei sehr hohen Temperaturen ist im Kontext der sehr kleinen Spannungen bei diesen Temperaturen zu sehen. Die mit der Entfestigung verbundenen mikrostrukturellen Veränderungen im Material werden oberhalb 1050°C allein durch die Dehnung bestimmt, unabhängig von der Verformungstemperatur, wie sich im in Abb. 5.6 dargestellten Vergleich zweier Experimente zeigt: Im ersten Fall wurde eine Probe bei 1100°C vom unverformten Zustand ausgehend verformt, im zweiten Experiment erfolgte über mehrere Temperaturwechsel eine Verformung bei 1250°C, 1200°C, 1166°C und 1133°C, ehe bei einer Dehnung von etwa einem Prozent bei 1100°C weiterverformt wurde. Die

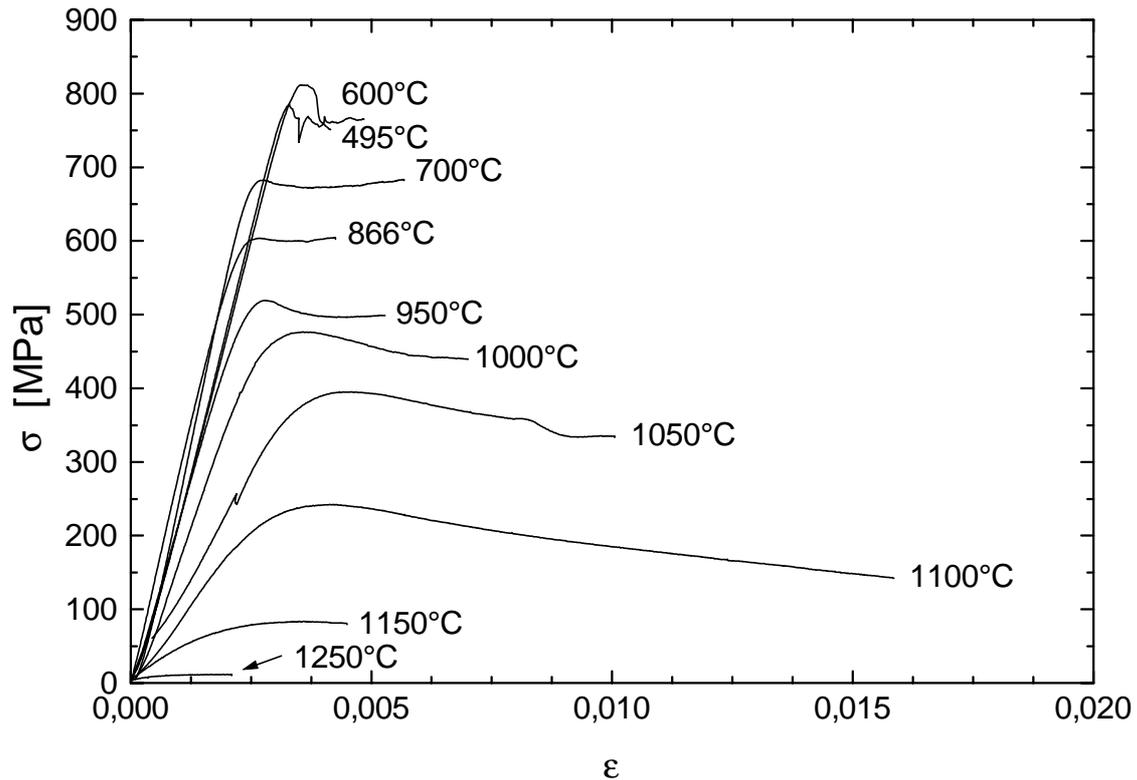


Abb. 5.4: Spannungs-Dehnungs-Kurven von bei verschiedenen Temperaturen mit gleicher Dehnungsrate ausgeführten Druckversuche. Das Ende der Kurven bedeutet nicht, daß diese nicht weiter verformbar wären, sondern entspricht durchgeführten Temperatur-Wechseln.

Spannungsverläufe beider Experimente sind jedoch nach dem Temperaturwechsel auf 1100°C deckungsgleich.

Wie in Abb. 5.5 zu erkennen, wächst der Verfestigungskoeffizient Θ unterhalb 1050°C mit sinkender Verformungstemperatur bis auf Null bei 1000°C. Mit der Zunahme des Verfesti-

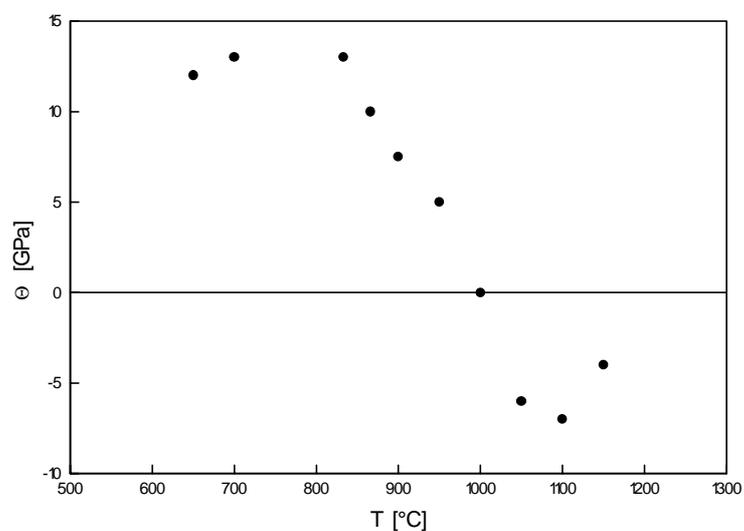


Abb. 5.5: Verfestigungskoeffizient Θ in Abhängigkeit von der Temperatur

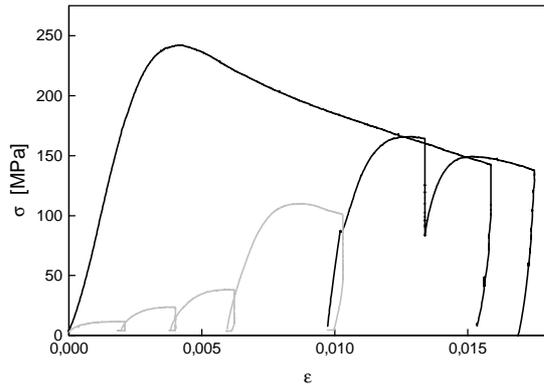


Abb. 5.6.: Spannungs-Dehnungs-Kurven zweier Druckversuche bei 1100°C (Erläuterungen im Text).

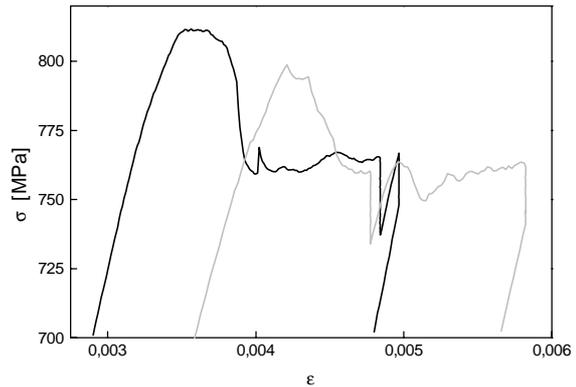


Abb. 5.7: Übergang von elastischer Belastungskurve zu fließähnlichem Verhalten bei 600°C (dünne, schwarze) und 495°C (dicke, graue).

gungskoeffizienten geht die Ausbildung einer oberen und unteren Streckgrenze einher. Der Verfestigungskoeffizient erreicht bei 833°C bereits einen Wert von 13 GPa, der bis 600°C im wesentlichen konstant bleibt. Eine leichte Abnahme ist bei tieferen Temperaturen festzustellen. Die exakte Bestimmung des Verfestigungskoeffizienten wird mit der Ausbildung einer oberen und unteren Streckgrenze schwieriger, da wegen der durchgeführten Relaxationstests nicht immer genügend lange Abschnitte konstanter Dehnungsrate vorliegen, um sich der Konstanz des Anstieges der Verformungskurve sicher zu sein.

Die Streckgrenzenerhöhung $\Delta\sigma$ erreicht bei 950°C ihr Maximum von etwa 20 MPa, unterhalb 950°C nimmt sie ab. Während die Streckgrenzenerhöhung bei 700°C nur noch ca. 10 MPa beträgt, erfolgt bei 600°C nach Beginn des Fließens ein starker Spannungsabfall über mehr als 50 MPa, in ähnlicher Form bei 495°C über 40 MPa schon vor Beginn des Fließens. Der betreffende Ausschnitt der Spannungs-Dehnungskurven ist in Abb. 5.7 wiedergegeben. Der Spannungsabfall findet jedoch in beiden Fällen in einem deutlich geringeren Dehnungsintervall statt als bei den Streckgrenzen höherer Temperaturen.

5.1.2. Spannungsrelaxationsversuche

Bei allen Temperaturen wurde mindestens vor Entlastung der Probe eine, in den meisten Fällen aber mehrere, zum Teil „wiederholte“¹ Relaxationstests durchgeführt. Entsprechend Gl. (10) lassen sich aus den Spannungsänderungsraten während der Relaxation die Dehnungsratenabhängigkeit der Fließspannung r oder der Spannungsexponent m berechnen, indem die Relaxationsraten halblogarithmisch bzw. doppellogarithmisch gegen die Spannung aufgetragen werden und die Anstiege dieser, im folgenden „Relaxationskurven“ genannten Darstellungen bestimmt werden.

¹ siehe Erklärung in Kapitel 4.2.2

Der Berechnung der Relaxationsraten liegen die ursprünglichen Datentripel (t, F, l) zu Grunde. Zur Bestimmung der interessierenden Relaxationsraten wird die Zeitabhängigkeit der Relaxationsspannung numerisch differenziert. Das Abnehmen der Relaxationsspannung ist jedoch von der Streuung der Spannungen und den Maschinenschwankungen der Verformungsapparatur überlagert. Letztere ergeben sich durch die maschineninterne Regelung der konstanten Gesamtdehnung und führen zu Spannungsschwankungen, die groß gegenüber der Relaxationsgeschwindigkeit sein können.

Da es kein für alle Materialien einheitliches mathematisches Modell des Relaxationsverhaltens gibt, ist die Anpassung einer physikalisch begründbaren Funktion an die Rohdaten nicht möglich. Die häufig gemachte Annahme logarithmischen Abklingens der Spannung, z.B. bei VIGUIER *et al.* (1996), setzt ein über die Relaxation konstantes Aktivierungsvolumen voraus und wurde deshalb nicht angewendet. Stattdessen wurden die Relaxationsraten durch Differenzieren der durch ein Lastinkrement ΔF ausgewählten Spannungen $\sigma(t)$ bestimmt. Hierbei ist es notwendig, sich des Einflusses der Größe des Lastinkrementes ΔF auf die berechneten Relaxationsraten bewußt zu sein:

(1) Die Größe des Lastinkrementes ΔF , das die Spannungsdifferenz zweier benachbarter, in die Auswertung einfließender Daten angibt, bestimmt natürlich die Anzahl der in die Berechnungen eingehenden Daten. Um genügend Daten für eine Bestimmung des Anstieges der Relaxationskurve zu erhalten, aber auch um die Krümmungen verschiedener Kurven zuverlässig vergleichen zu können, sollte jede Relaxationskurve aus wenigstens zehn Punkten ($\sigma; \ln(-\dot{\sigma})$) bestehen.

(2) Die oben genannten Spannungsschwankungen erfolgen zumeist als rasche Spannungszunahme und -abnahme vergleichbarer Geschwindigkeiten (oder in umgekehrter Reihenfolge). Werden die Daten ungefiltert der Berechnung der Relaxationsgeschwindigkeit zugeführt, entstehen aus solchen Spannungsspitzen Paare hoher Spannungsänderungsraten mit entgegengesetztem Vorzeichen. Da bei der Logarithmen-Bildung $\ln(-\dot{\sigma})$ jedoch die positiven Partner des Paares (Spannungszunahme) wegfallen, führen die raschen Spannungsabnahmen der negativen Partner zu einer nicht ausgeglichenen Erhöhung der Gesamtheit der $\ln(-\dot{\sigma})$. Da der Einfluß der Spannungsschwankungen auf die berechneten Raten bei niedrigen Relaxationsraten größer ist, resultiert aus nicht korrigierten Spannungsschwankungen eine zu hohe Dehnungsratenabhängigkeit der Fließspannung r bzw. ein zu niedriger Spannungsexponent m . In Abb. 5.8 ist dieser Zusammenhang exemplarisch für eine Relaxation bei 1000°C dargestellt. Die Punktmenge aus den kleinen Kreisen stellt die ungefilterten Differenzenquotienten dar, die Menge der größeren Quadrate eine aus Lastinkrementen von 2 N gewonnene Aus-

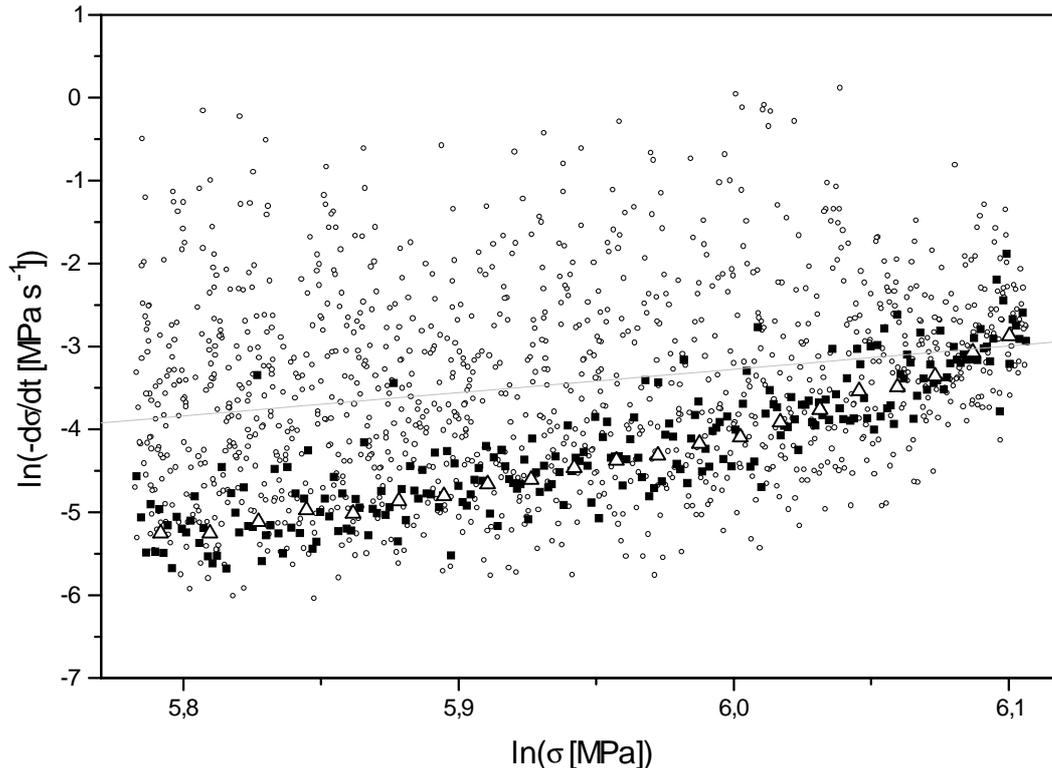


Abb. 5.8.: Doppellogarithmische Darstellung einer Relaxation bei 1000°C zur Bestimmung des Spannungsexponenten m . Die kleinen Kreise entsprechen den aus den ungefilterten Rohdaten gewonnenen Relaxationsraten, die Quadrate sind in Lastschritten von 2 N ausgewählt, die großen Dreiecke in Schritten von 24 N.

wahl, die der großen Dreiecke eine von 24 N dar. Durch die beschriebene Verschiebung erhält man für die ungefilterten Daten in der doppellogarithmischen Darstellung einen Anstieg (Spannungsexponent m) von 2,8. Schon bei kleinen Lastinkrementen von 2 N scheinen die Spannungsspitzen herausgefiltert zu sein, der Anstieg von 7,4 entspricht jenem bei sehr großen Inkrementen von 24 N.

Aus (1) und (2) folgt damit, daß ein Lastinkrement gewählt werden muß, das einerseits so groß ist, daß Maschinenschwankungen nicht mehr registriert werden, das andererseits aber noch eine genügende Anzahl an Daten liefert.

Aus der Abb. 5.8 ist zu entnehmen, daß ein Lastinkrement von 12 N ein hinsichtlich beider Grenzen vorteilhaftes Intervall darstellt. Lag der von der Relaxation überstrichene Lastbereich unter 120 N, so wurde die in die Auswertung der Relaxation eingehende Schrittweite auf 8 N verringert, entsprechend unterhalb 60 N auf 4 N und unterhalb 30 N auf 2 N, um eine ausreichende Anzahl an Datenpaaren ($\dot{\sigma}, \sigma$) zu erhalten.

Bevor die Ergebnisse der Relaxationsexperimente vorgestellt werden, ist noch die Originalität der berechneten Spannungsänderungsraten am Relaxationsanfang zu hinterfragen, da insbesondere die am Beginn einer Relaxation berechneten plastischen Dehnungsraten auf die

die Verformung tragenden Mikroprozesse rückschließen lassen. Da weder der exakte Zeitpunkt, an dem die Maschine stehen bleibt, noch die folgende Spannungsänderungsrate aus den digital erfassten Daten ermittelt werden kann, wird für die Relaxationskurve häufig ein Wertepaar $(\sigma_0; \dot{\sigma}_0)$, im folgenden als „Nullter Punkt“ der Relaxationskurve bezeichnet, aus den Daten unmittelbar vor Relaxationsbeginn berechnet. Vor Relaxationsbeginn gilt entsprechend Gl. (3)

$$\dot{\epsilon}_{plast} = \dot{\epsilon} - \dot{\epsilon}_{elast} = \dot{\epsilon} - \frac{\dot{\sigma}_{vor}}{S},$$

wobei $\dot{\epsilon}$ die Gesamtdehnungsrate, $\dot{\sigma}_{vor}$ die Spannungsrate und S die Steifigkeit der Probe ist. Während des Relaxierens gilt entsprechend Gl. (9)

$$\dot{\epsilon}_{plast} = -\dot{\epsilon}_{elast} = -\frac{\dot{\sigma}_0}{S},$$

mit der gesuchten Rate $\dot{\sigma}_0$ zu Beginn der Relaxation. Im Nullten Punkt aber, wo sich die Gesamtdehnungsrate nicht-stetig von $\dot{\epsilon}$ auf 0 verringern soll, müssen beide Gleichungen gelten und damit

$$\dot{\sigma}_0 = \dot{\sigma}_{vor} - S\dot{\epsilon} \quad (46)$$

sein. Wegen der starken Streuung der Werte für S und der Unwägbarkeiten bei der Bestimmung der Spannungsrate vor Relaxationsbeginn ist die Originalität der Relaxationsanfänge bei Berücksichtigung der Nullten Relaxationspunkte jedoch nicht größer als ohne deren Hinzuziehen zu den Meßdaten. Da zudem wegen der geringen Verformungsrate von $2,5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ kein verzögerter Dehnungsstop der Verformungsmaschine auftrat, wurde bei der Bestimmung der Dehnungsratenempfindlichkeit r der Fließspannung am Relaxationsbeginn auf die Berücksichtigung der Nullten Punkte verzichtet.

Gl. (46) bietet jedoch eine zusätzliche Methode der Bestimmung der Steifigkeit. Stellt man nämlich die Spannungsraten vor und nach Relaxationsbeginn graphisch dar, so entspricht die vertikale Verschiebung beider Kurven dem Term $-S\dot{\epsilon}$ aus Gl. (46). Dies ist in Abb. 5.9 an Hand der in a) dargestellten Verformung bei 800°C gezeigt. In b) sind dieselben Daten in einer Spannungsraten-Spannungs-Abhängigkeit dargestellt. Aus der Verschiebung der Relaxationsdaten R1 und R2 auf die Belastungsdaten B1 und B2 ergeben sich bei einer Verformungsrate $\dot{\epsilon}$ von $2,5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ Steifigkeiten von 312 GPa bzw. 297 GPa. Diese Steifigkeiten liegen zwischen den in 5.1.1. aus den Be- und Entlastungskurven ermittelten Steifigkeiten S_\downarrow und S_\uparrow .

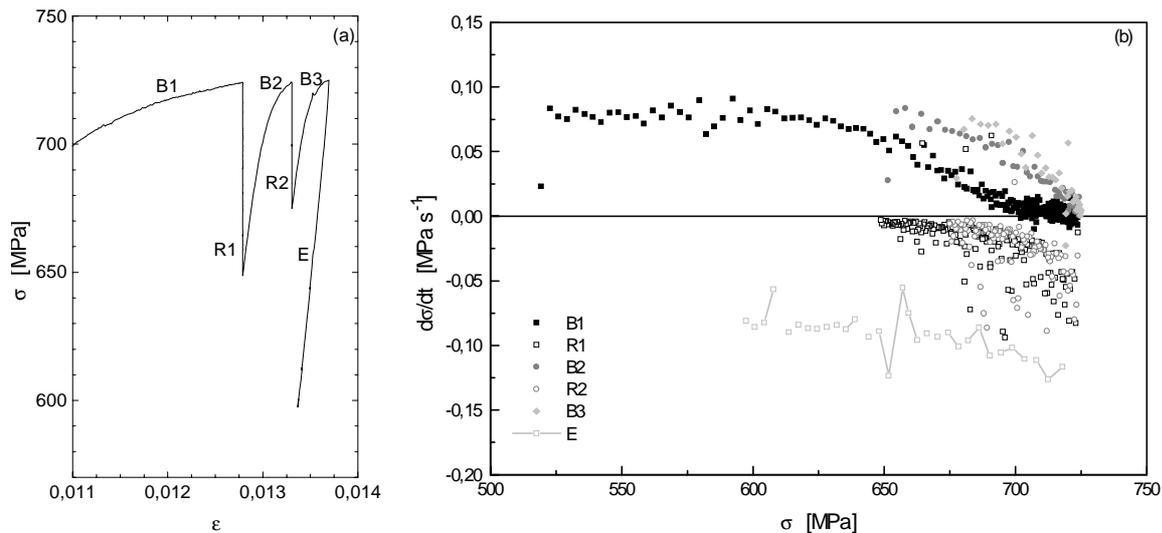


Abb. 5.9: (a): Spannungs-Dehnungs-Kurve einer Verformung bei 800°C mit 2 Relaxationen (R1 und R2) und einer der Belastung B3 unmittelbar folgenden Entlastung (E).
 (b): Spannungsraten-Spannungs-Kurven der selben Daten.

Abb. 5.10 zeigt die halblogarithmische Darstellung der nach dem geschilderten Verfahren berechneten Relaxationskurven. In der Darstellung sind die Relaxationen entsprechend zunehmender Dehnung unterschieden: die ersten Relaxationen sind als volle Symbole dargestellt, die nach erneutem Erreichen einer Streckgrenze ausgeführt durch gefüllte Symbole und die „wiederholten“ Relaxationen, das heißt solche ohne nochmaliges Erreichen einer Streckgrenze, durch offene Symbole. Die Relaxationskurven sind mit zunehmender Dehnung zwischen 600°C und 900°C zu höheren Spannungen, oberhalb 900°C und bei 495°C dagegen zu tieferen Spannungen verschoben. Ursache dieses Effektes sind Verfestigung bzw. Entfestigung bei den jeweiligen Temperaturen.

Die Relaxationskurven weisen im gesamten Temperaturbereich von 495°C bis 1000°C eine mehr oder wenig starke konkave Krümmung auf, nur die 1250°C entsprechende Relaxationskurve ist leicht konvex gekrümmt. Würde sich der konkave Verlauf bis zu kleinen Spannungen fortsetzen, würde die Spannung mit einer endlichen Relaxationsgeschwindigkeit bis auf Null abnehmen.

Zur Prüfung der Konkavität wurde ein außerordentlich langes Relaxationsexperiment innerhalb eines Verformungsversuches bei 784°C durchgeführt. Die Relaxationszeit betrug 6 Stunden. Abb. 5.11. zeigt den Spannungs-Zeit- (a), Geschwindigkeits-Zeit- (b) und Relaxationskurven-Verlauf (c) dieses Experimentes und belegt eine fortgesetzte Konkavität. Im zeitlichen Verlauf der Geschwindigkeit ist eine deutliche Abnahme auf Werte von unter $0,005 \text{ MPa s}^{-1}$ innerhalb der ersten Stunde zu erkennen. Die vertikalen Reihen von erhöhten Raten

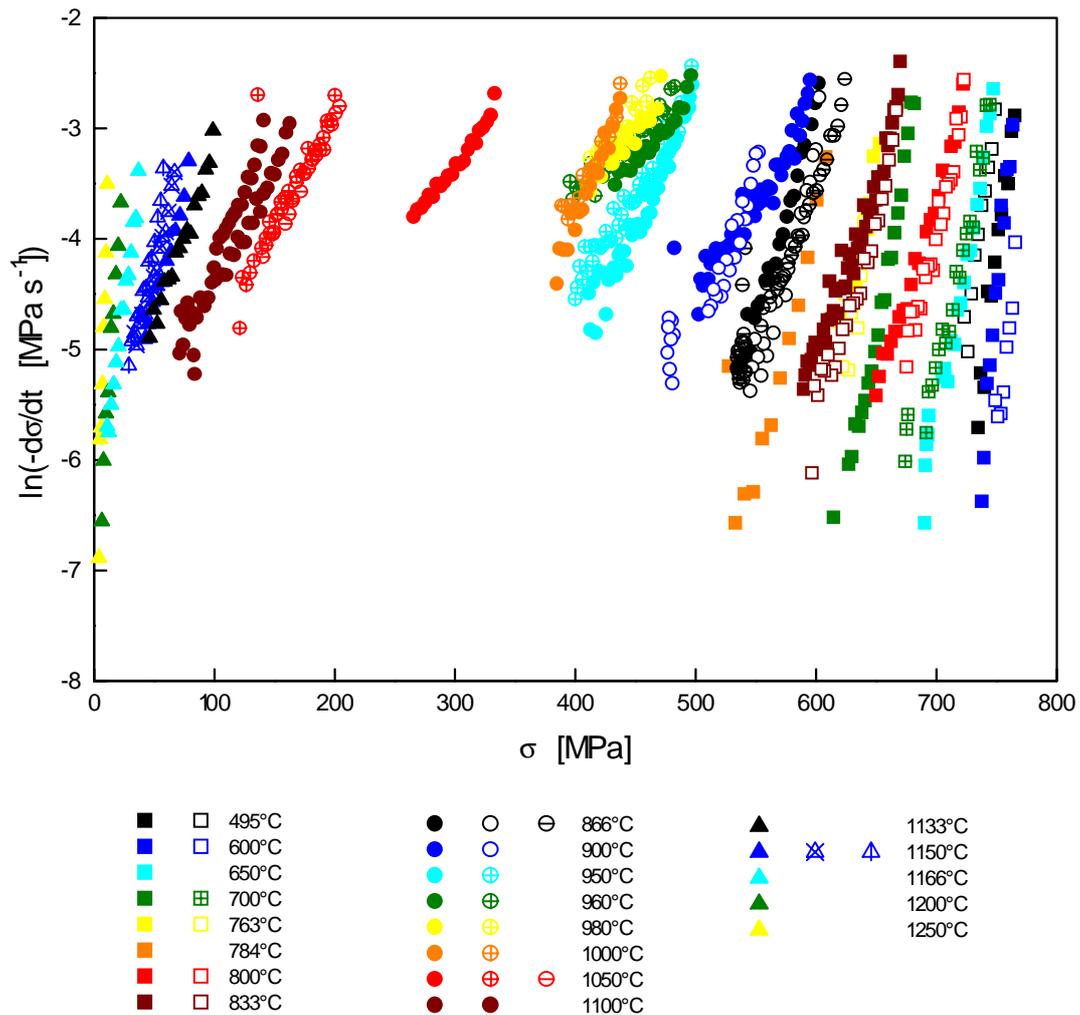


Abb. 5.10: Spannungsrelaxationskurven in halblogarithmischer Darstellung bei verschiedenen Temperaturen zwischen 495°C und 1250°C. Erläuterungen im Text.

während der zweiten und fünften Relaxationsstunde entsprechen den beschriebenen Regelschwankungen der Verformungsmaschine, was durch die Existenz korrespondierender positiver Raten in (b) belegt ist. Das beschriebene Auswerteverfahren schließt diese Schwankungen jedoch aus, wie die mit diesem Verfahren ausgelesenen schwarzen Symbole belegen. Während die Regelschwankungen im $\sigma(t)$ -Verlauf als Doppellinie (Stellen A und B in Abb. 5.11.a) zu erkennen sind, die Differenz entspricht dem Inkrement der Datenauswahl, ist der Spannungsabfall am Ende der Relaxationskurve (Stelle C) offensichtlich anderen Ursprungs.

Ein unmittelbar anschließender Wiederanstieg der Spannung wie im Falle der Maschinenschwankungen liegt nicht vor. Gegenüber der vorherigen Relaxationsrate entspricht der Abfall um insgesamt 5 MPa in seinem steilsten Stück einer etwa 30mal so großen Relaxationsgeschwindigkeit. Auch an Stelle D erfolgten zwei rasch aufeinanderfolgende Registrierungen

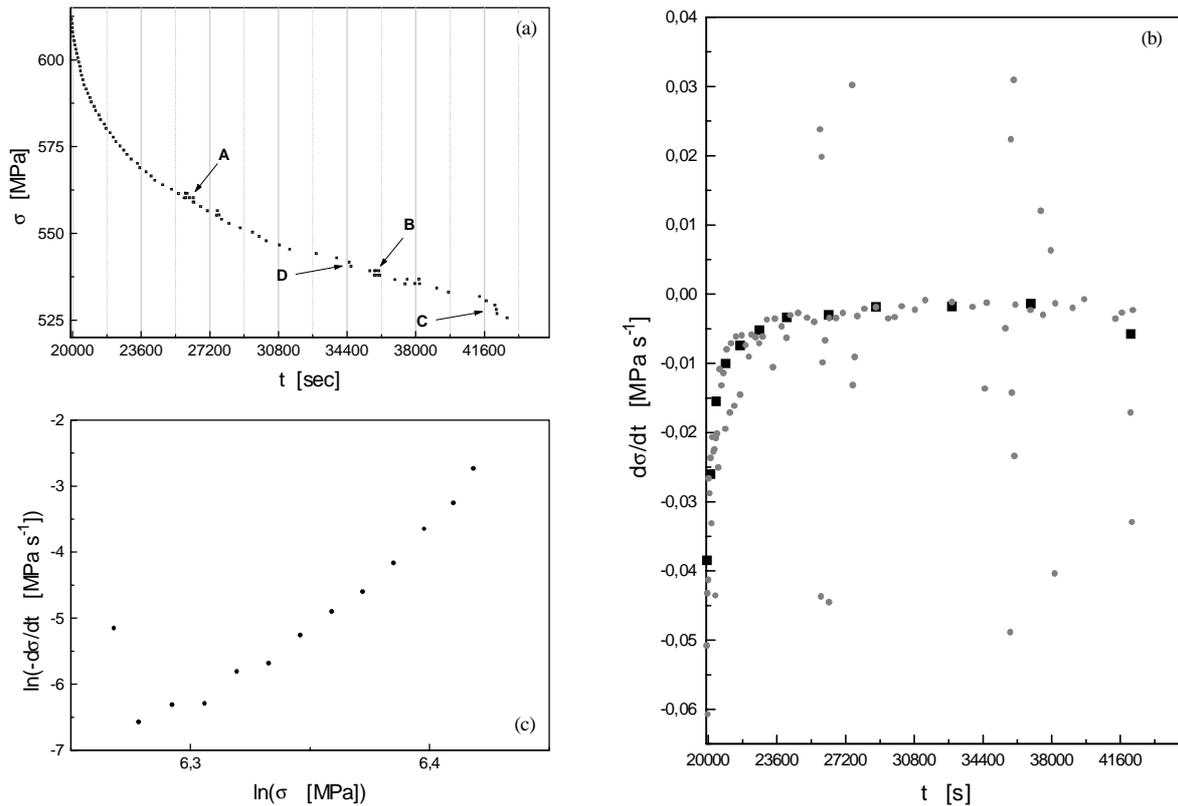


Abb.5.11: Spannungs-Zeit-Abhängigkeit (a), Spannungsraten-Zeit-Abhängigkeit (b) und Spannungsraten-Spannungs-Abhängigkeit („Relaxationskurve“) (c) einer Spannungsrelaxation bei 784°C.

abfallender Spannung. Das Relaxationsexperiment wurde 15 Minuten nach Erreichen des neuen stabilen Zustandes bei praktisch unveränderter Spannung abgebrochen.

Die aus den Anstiegen der Relaxationskurven ermittelten Werte für die Dehnungsratenabhängigkeit der Fließspannung r sind in Abb. 5.12.a in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Den geschlossenen Symbolen liegen die Anstiege zu Relaxationsbeginn zu Grunde, die offenen Symbole entsprechen den Anstiegen am Ende der Relaxationsversuche und streuen allein dadurch stärker, daß die verschiedenen Relaxationsversuche in unterschiedlichen Stadien abgebrochen wurden. Aus der Darstellung folgt ein offensichtliches Maximum der Werte für r bei Temperaturen zwischen 900°C und 1050°C. Der Temperaturabhängigkeit ist jedoch eine starke Zunahme mit wachsender Dehnung überlagert. Da die bei verschiedenen Temperaturen verformten Proben aus den in 4.2.1 genannten Gründen von höheren zu tieferen Temperaturen belastet worden sind, ergeben sich deshalb innerhalb eines Versuches oft vergleichbare Dehnungsratenabhängigkeiten, z.B. bei den 7 Punkten in Abb. 5.12.a, die Verformung bei 866°C/833°C/800°C entsprechen.

Daß die Dehnungsabhängigkeit der Dehnungsratenempfindlichkeit r der Fließspannung nicht die Ursache des Maximums in Abb. 5.12.a ist, wird im Vergleich von bei unterschied-

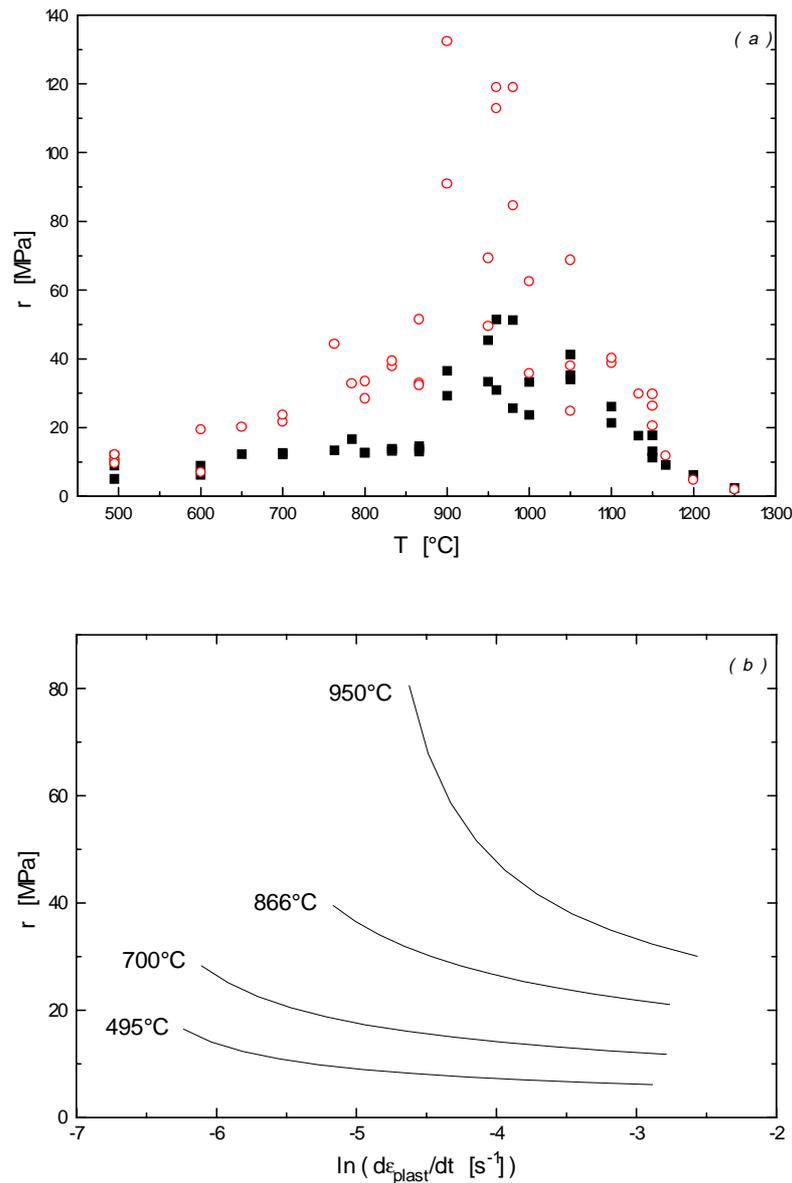


Abb. 5.12: Dehnungsratenabhängigkeit der Fließspannung in Abhängigkeit von der Temperatur (a) und von der plastischen Dehnungsrate bei verschiedenen Temperaturen aber vergleichbarer Dehnung von ca. 0,4% (b).

lichen Temperaturen aber ähnlichen Dehnungen (ca. 0,4%) bestimmten r deutlich, die in Abb. 5.12.b gegen die plastische Dehnungsrate aufgetragen sind. Die plastische Dehnrate wurde nach Gl. (9) unter der Annahme verschwindender anelastischer Dehnungsrate aus der Relaxationsrate berechnet. In dieser Darstellung wird zugleich die unterschiedlich stark ausgeprägte Konkavität der Relaxationskurven sichtbar.

In Abb. 5.13. sind die am Anfang der Relaxationen aus den Anstiegen der doppellogarithmisch dargestellten Relaxationskurven ermittelten Spannungsexponenten m über der Temperatur aufgetragen, unabhängig von dem Betrag der Dehnung, bei der das Material relaxierte. Wie Abb. 5.11.c zeigt, verändert sich auch m während der Relaxation. Nach Abb.

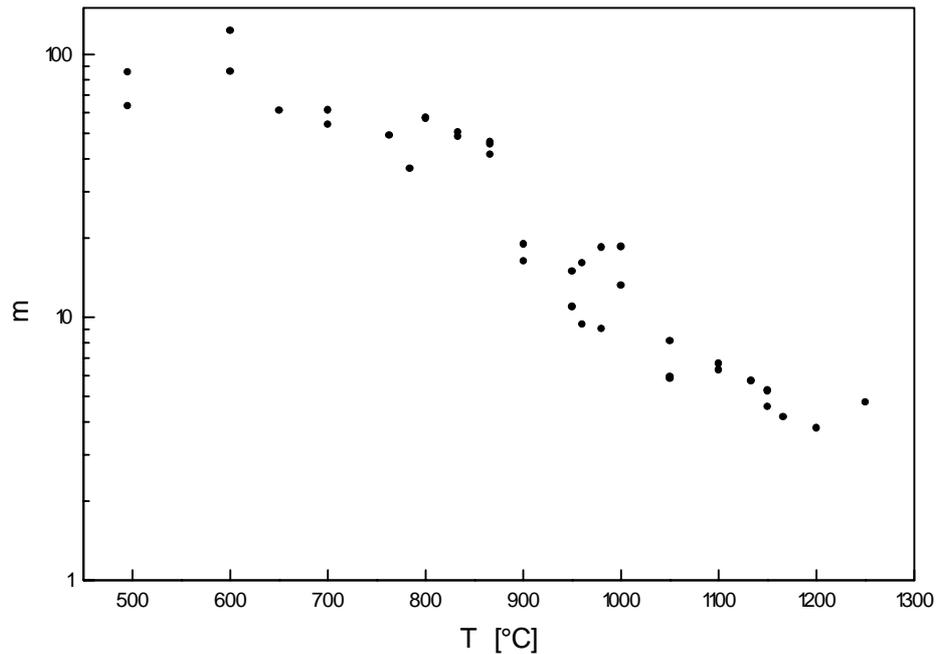


Abb. 5.13: Logarithmische Darstellung der am Anfang der Relaxationen berechneten Spannungsexponenten in Abhängigkeit von der Temperatur.

5.13 ergibt sich grob eine exponentielle Abhängigkeit für $m(T)$. Der Anstieg in der logarithmischen Darstellung scheint jedoch unter 900°C etwas flacher zu sein als über dieser Temperatur.

5.1.3. Temperaturabhängigkeit der Fließspannung

Die bei unterschiedlichen Temperaturen stattfindenden verschiedenen Mikroprozesse der Verformung spiegeln sich im allgemeinen in der Temperaturabhängigkeit der Fließspannung wider.

In Abb. 5.14 sind die Fließspannungen der Erstbelastungen, d.h. ohne vorheriger Verformung bei einer anderen Temperatur, in Abhängigkeit von der Verformungstemperatur aufgetragen. Bei 495°C, der tiefsten Temperatur, bei der Fließen erreicht wurde, beträgt die Fließspannung an der oberen Streckgrenze 800 MPa, bei 600°C dagegen 812 MPa. Von diesen beiden Werten ausgehend nimmt die Fließspannung bis zu 1050°C mit ungefähr 1 MPa K^{-1} ab. Zwischen 800°C und 900°C liegt ein kurzes Intervall sehr geringer Temperaturabhängigkeit vor. Zwischen 1050°C und 1150°C sinkt die Fließspannung rascher mit steigender Temperatur von etwa 400 MPa auf unter 100 MPa. Über 1150°C sinkt die Fließspannung wieder langsamer auf schließlich 12 MPa bei 1250°C, der höchsten Temperatur, bei der eine Verformung durchgeführt wurde.

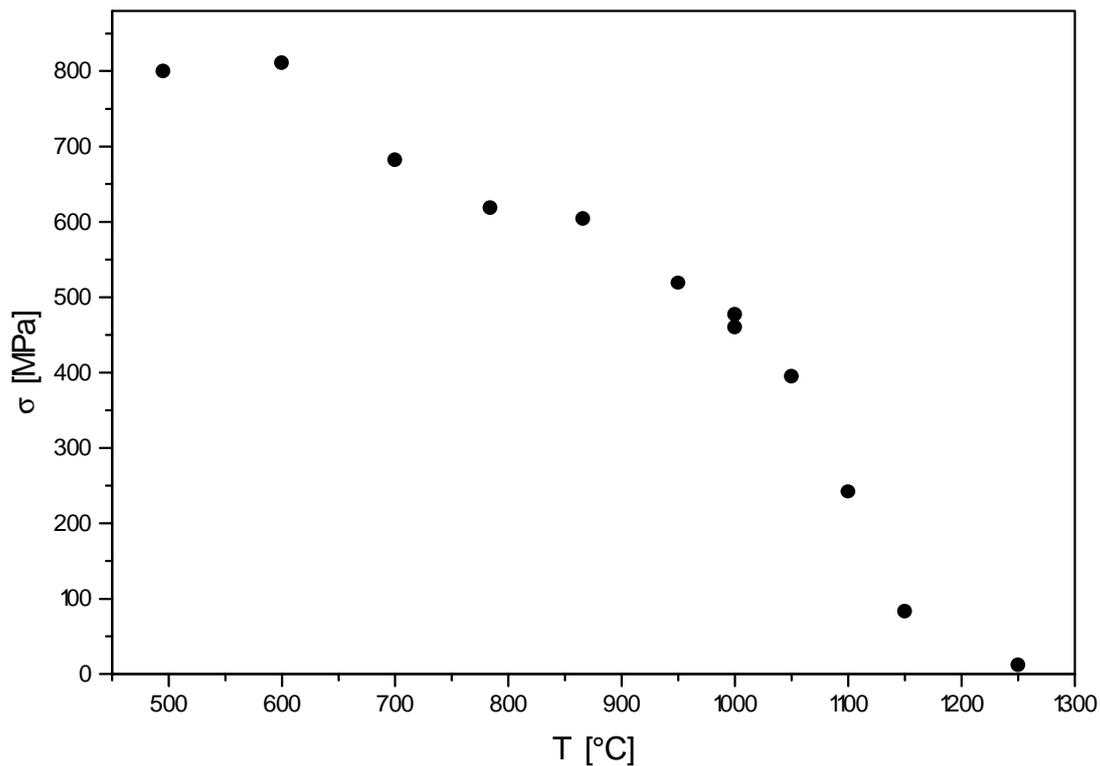


Abb. 5.14: Abhängigkeit der Fließspannung von der Temperatur für Druckversuche mit einer Dehnungsrate von $2,5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

Die Temperaturabhängigkeit der Fließspannung $d\sigma/dT$ lässt sich auf unterschiedlichen Wegen bestimmen:

- 1) aus den Fließspannungen unterschiedlicher Verformungsexperimente bei verschiedenen Temperaturen,
- 2) aus Temperaturwechsel-Experimenten innerhalb eines Druckversuches oder
- 3) aus der Verschiebung der Relaxationskurven bei unterschiedlichen Temperaturen.

Entsprechend Methode 1) wurde die Temperaturabhängigkeit $d\sigma/dT$ aus Abb. 5.14 geschätzt. Es lassen sich die vier in Tab. 5.1 aufgeführten Temperaturbereiche unterscheiden, wobei der Bereich I.a als Unterbrechung des Bereichs I. verstanden werden soll. Die Grenzen der Bereiche können natürlich nur mit einer der Versuchsreihe entsprechenden Genauigkeit

Tab. 5.1: Einteilung des von den Versuchen erfassten Temperaturbereiches in verschiedene Abschnitte entsprechend des Betrages der Fließspannung und ihrer Temperaturabhängigkeit.

Temperaturbereich		σ	$d\sigma / dT$
I.	$T < 1000^\circ\text{C}$	400 ... 800 MPa	ca. 1 MPa K^{-1}
I.a	$800^\circ\text{C} < T < 900^\circ\text{C}$		$0,2 \text{ MPa K}^{-1}$
II.	$1050^\circ\text{C} < T < 1150^\circ\text{C}$	50 ... 400 MPa	3 MPa K^{-1}
III.	$T > 1200^\circ\text{C}$	$< 50 \text{ MPa}$	schwach temperaturabhängig

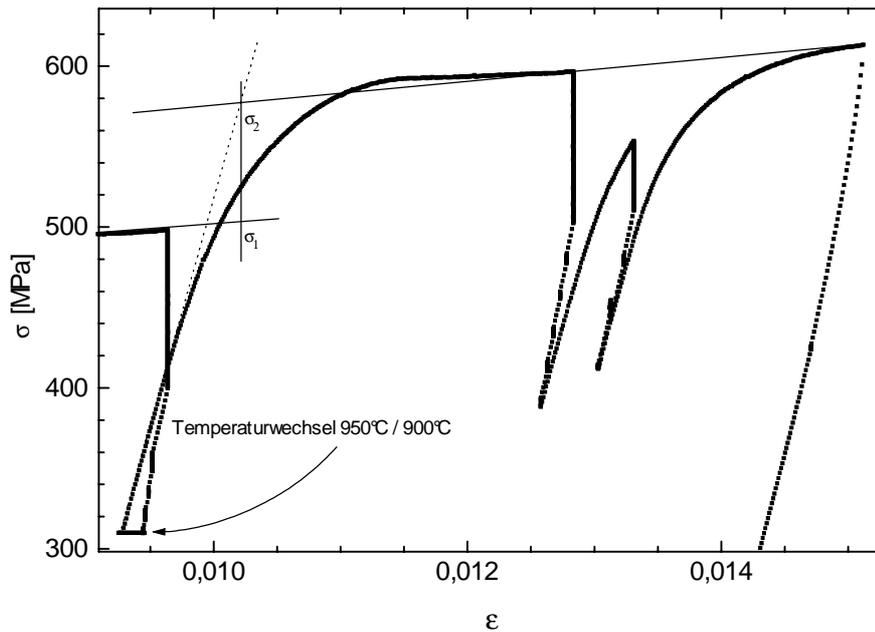


Abb. 5.15: Extrapolation der Fließspannungen beim Temperaturwechsel von 950°C auf 900°C auf die der Fließgrenze der zweiten Temperatur entsprechende Dehnung.

angegeben werden, im Falle der hier vorgestellten Fließspannungsdaten also etwa 50 K.

Nach Methode 2) werden die Differenzenquotienten $\Delta\sigma/\Delta T$ aus den vor und nach Temperaturwechseln gemessenen Fließspannungen berechnet. Um die wachsende plastische Dehnung bis zum Erreichen erneuten Fließens und die durch mögliche Verfestigung oder Entfestigung während dieser Dehnung verursachte Spannungsänderung zu berücksichtigen, wurden nicht mit den Fließspannungen vor und nach dem Wechsel gerechnet, sondern, wie in Abb. 5.15 am Beispiel eines Wechsels von 950°C auf 900°C gezeigt ist, mit den extrapolierten Spannungen, die jener Dehnung entsprechen, bei der sich die elastische Belastungsgerade und die aus dem zurückextrapolierten Verfestigungsanstieg des stationären Bereichs nach dem Wechsel ermittelte Gerade schneiden. Es ist jedoch schwierig, die Verfestigungsanstiege richtig abzuschätzen. Beim Auftreten einer unteren Streckgrenze stellt sich ein konstanter Verfestigungskoeffizient erst nach einem Übergangsbereich ein. Um fehlerfreie Verfestigungskoeffizienten bestimmen zu können, wären deshalb längere Abschnitte von Verformung unter konstanter Dehnungsrate bei den einzelnen Temperaturen notwendig gewesen, was jedoch zu einer geringeren Anzahl an Relaxationen bei den verschiedenen Temperaturen geführt hätte und wodurch die dann erreichten hohen Dehnungen außerdem die Vergleichbarkeit der einzelnen Temperaturwechsel gefährdet hätten.

Die Methode 3) hat den Vorteil, Differenzenquotienten $\Delta\sigma/\Delta T$ zu liefern, die identischen plastischen Dehnungsraten $\dot{\epsilon}_{plast}$ entsprechen und damit die in Gl. (20) geforderte Bedingung

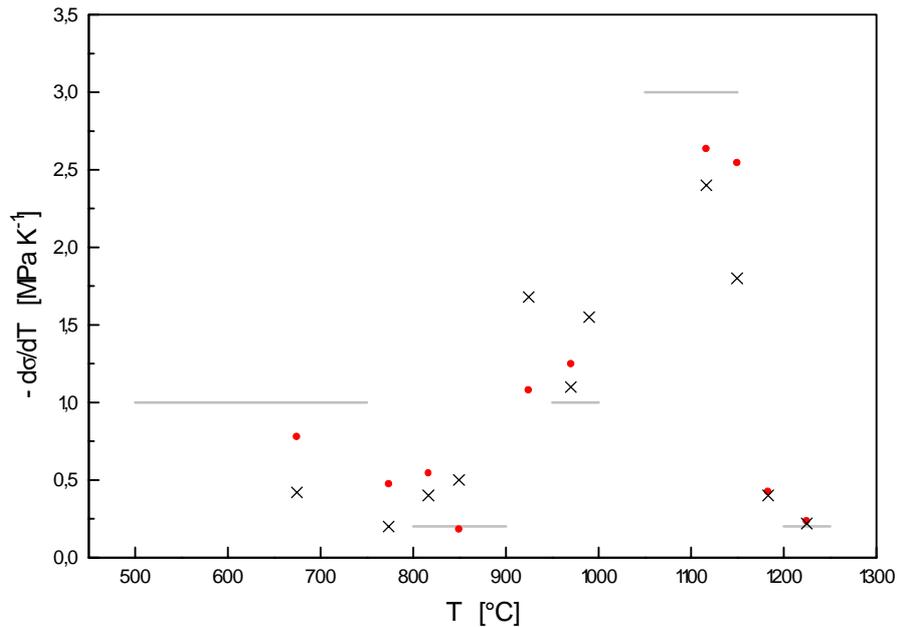


Abb. 5.16: Aus Temperaturwechsel-Versuchen (Punkte), Spannungsrelaxationsversuchen (Kreuze) berechnete und aus der Fließspannungs-Temperatur-Kurve geschätzte (Linien) Temperatur-Abhängigkeit der Spannung für Druckversuche mit einer Dehnungsrate von $2,5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

für die Berechnung der Aktivierungsenergie erfüllen. Diesem Vorteil steht jedoch der Nachteil gegenüber, daß zwischen den Relaxationen mitunter über große Dehnungen verformt wurde. Der Einfluß der Dehnungen zwischen den Relaxationen wurde wiederum durch Berücksichtigung des Verfestigungsverhaltens korrigiert. Der Einfluß der fehlerbehafteten Verfestigungskoeffizienten ist jedoch noch größer als bei Methode 2), da dort die bei einem Temperaturwechsel bis zum erneuten Fließen erzielten Dehnungen geringer sind als jene zwischen zwei Relaxationen, von denen die zweite der Vergleichbarkeit wegen nicht in der Nähe der oberen Streckgrenze erfolgen sollte, da dort die Temperaturabhängigkeit eventuell überlagernde, mikrostrukturelle Veränderungen in der Probe zu erwarten sind.

In Abb. 5.16 sind die nach allen drei Methoden berechneten $\Delta\sigma/\Delta T$ in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Die nach den Methoden 2) und 3) erhaltenen Werte beziehen sich dabei jeweils auf das geometrische Mittel der beiden beteiligten Temperaturen.

Trotz der durch die erwähnten Unsicherheiten verursachten Streuungen und der in Tab. 5.1 gemachten Vereinfachungen zeigt sich eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit der Fließspannung bei 800°C bis 900°C sowie oberhalb 1150°C und eine sehr starke Temperaturabhängigkeit zwischen 1050°C und 1150°C.

5.1.4. Berechnung von Parametern der thermischen Aktivierung

Aktivierungsprozesse lassen sich, wie im Kapitel 2 beschrieben, durch Berechnung der Aktivierungsvolumina V_{ex} klassifizieren. Entsprechend der Gl. (20) kann aus den Anstiegen l/r der halblogarithmisch aufgetragenen Relaxationskurven V_{ex} berechnet werden. Unter Verwendung der Anstiege zu Relaxationsanfang ergeben sich die in Abb. 5.17 als geschlossene Symbole gegen die Temperatur aufgetragenen Aktivierungsvolumina. Von 495°C bis 900°C fallen die Aktivierungsvolumina leicht mit steigender Temperatur von 6 nm³ auf 1 nm³. Oberhalb 900°C nehmen sie wieder zu, zunächst langsam, oberhalb 1100°C dann sehr stark, bis auf Werte über 10 nm³.

Die gekrümmte Form der Relaxationen zeigt eine Dehnungsratenabhängigkeit von r an, die in Abb. 5.12.a durch zusätzliche Berechnung der r am Ende der Relaxationsversuche berücksichtigt wurde. Die sich aus diesen Werten ergebenden Aktivierungsvolumina sind in Abb. 5.17 als offene Symbole dargestellt. Ihre Temperaturabhängigkeit ist der der aus den Relaxationsanfängen ermittelten Aktivierungsvolumina ähnlich. Unter 900°C liegen die Werte deutlich unter denen, die aus den Relaxationsanfängen bestimmt wurden, da bei diesen Temperaturen die Konkavität der Relaxationskurven deutlicher ausgeprägt ist. Die Annähe-

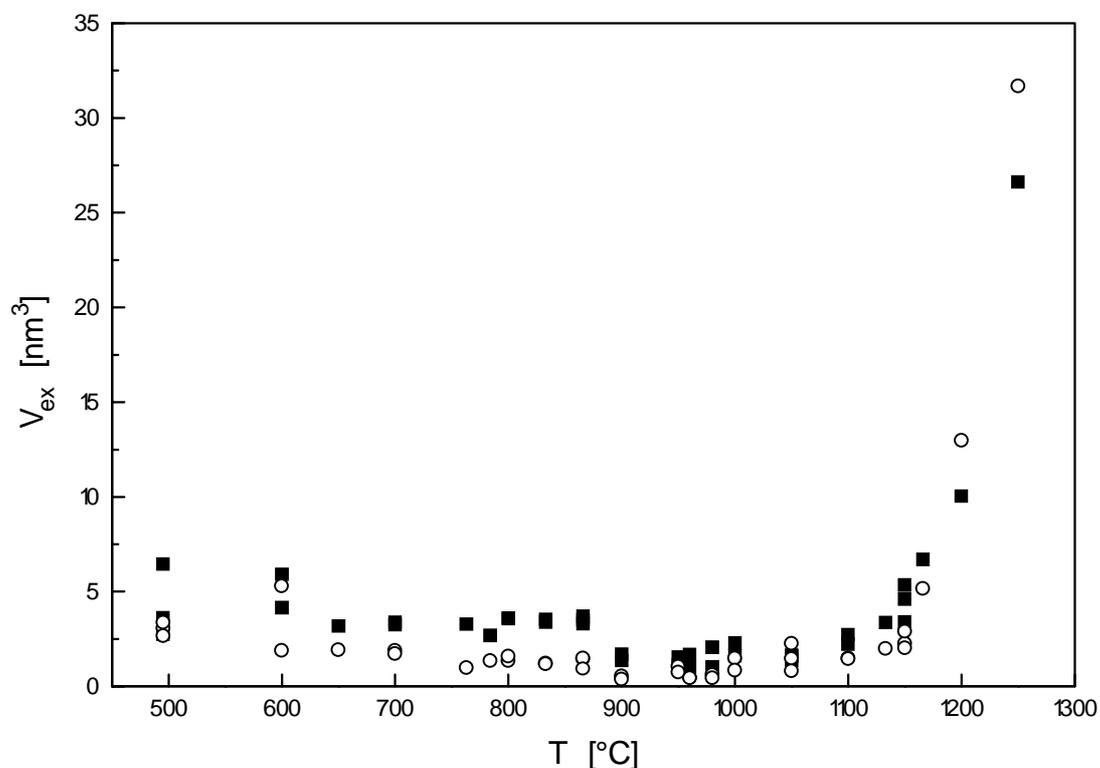


Abb.5.17: Aus Relaxationsanfängen (■) und -enden (○) berechnete Aktivierungsvolumina bei verschiedenen Temperaturen.

rung an die aus den Relaxationsanfängen bestimmten Volumina oberhalb 900°C geht mit einer Abnahme der Konkavität der Relaxationskurven bei diesen Temperaturen einher.

Da die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Fließspannung $\Delta\sigma/\Delta T$ aus entweder Temperaturwechselexperimenten oder Relaxationskurven jeweils Vor- und Nachteile hat, wurden die Aktivierungsenergien Q_{ex} nach Gl. (19) aus auf beiden Wegen bestimmten $\Delta\sigma/\Delta T$ berechnet. Die entsprechenden Werte sind in Abb. 5.18 gegen die Temperatur aufgetragen. Als Dehnungsratenempfindlichkeit wurde in Gl. (19) jeweils das arithmetische Mittel der r vor und nach dem Temperaturwechsel eingesetzt.

Für Temperaturen unter 1000°C ergeben sich bei beginnender Relaxation Aktivierungsenergien zwischen 1 und 5 eV. Aufgrund der Konkavität der Relaxationskurven und der damit verbundenen Zunahme der Dehnungsratenempfindlichkeit der Fließspannung r mit abnehmender plastischer Verformungsrate ergibt sich zwangsläufig ein Anwachsen der Aktivierungsenergien mit steigender Verformungsrate, was für thermisch aktivierte Prozesse ungewöhnlich ist.

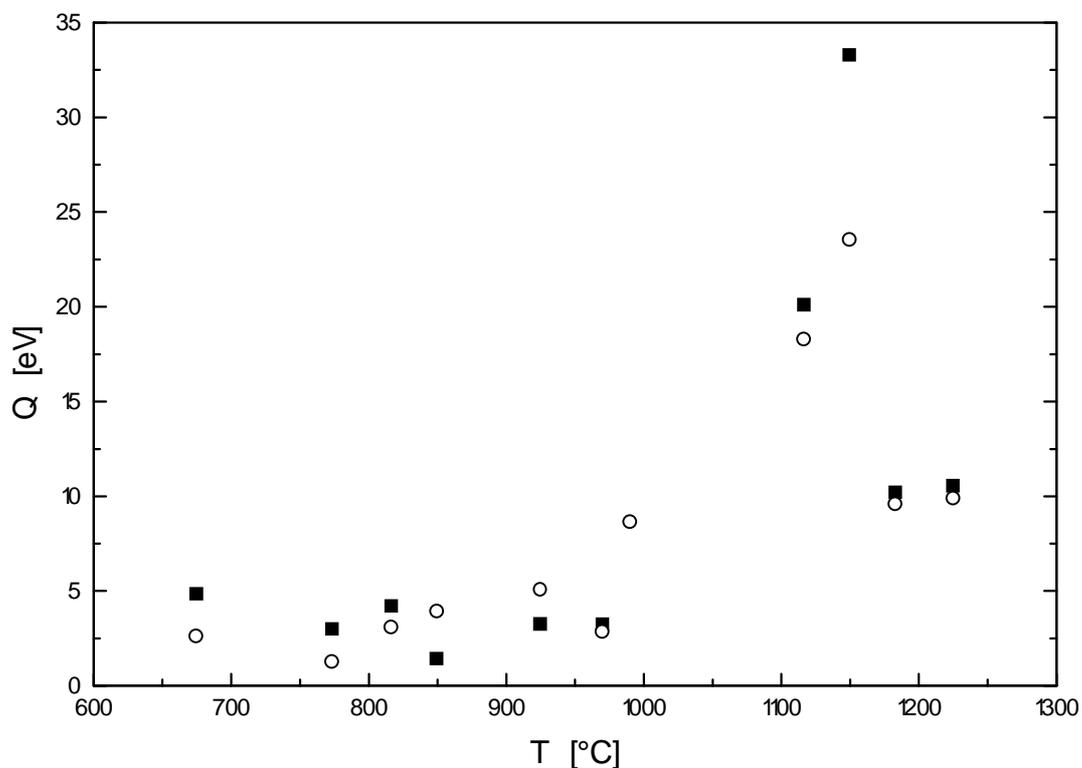


Abb. 5.18: Aus Temperaturwechseln (volle Quadrate) und den Anfängen der Relaxationskurven (offene Kreise) bestimmte Aktivierungsenergien Q in Abhängigkeit von der Temperatur.

5.1.5. Kriechexperimente

Zur Untersuchung der Hochtemperaturverformung wurden neben den bisher beschriebenen Druckexperimenten mit konstanter Dehnungsrate und den darin eingebetteten Spannungsrelaxations- und Temperaturwechselfersuchen auch Kriechexperimente unter konstanter Last durchgeführt.

Der zyklische Wechsel zwischen Belastung und Entlastung erlaubt insbesondere Rückschlüsse auf anelastische Dehnungsanteile. Da anelastische Verformung bereits vor der Elastizitätsgrenze einsetzen kann, wurden konstante Lasten gewählt, die deutlich unter der bei den jeweiligen Temperaturen zu erwartenden Fließgrenze lagen. Die Probe wurde mit einer hohen Lastrate von 50 Ns^{-1} belastet. Beim folgenden Kriechen der Probe bewirkt anelastische Verformung eine weitere Zunahme der Dehnung. Nach diesem Kriechen wurde mit derselben hohen Lastrate entlastet wie beim Belasten und die Abnahme des anelastischen Anteils als erneutes Kriechen beobachtet. Abb. 5.19 zeigt den zeitlichen Verlauf der Spannung und Dehnung bei einem solchen Versuch. Da bei der angewandten hohen Lastrate von 50 Ns^{-1} die Dichte der digital erfassten Daten nicht mehr ausreicht, um den Kriechbeginn exakt festzulegen, wurde die Anfangszeit durch lineare Extrapolation der Lasten vor und nach dem Entlastungsstopp ermittelt. Anschließend wurde die Dehnung auf die gleiche Zeit interpoliert.

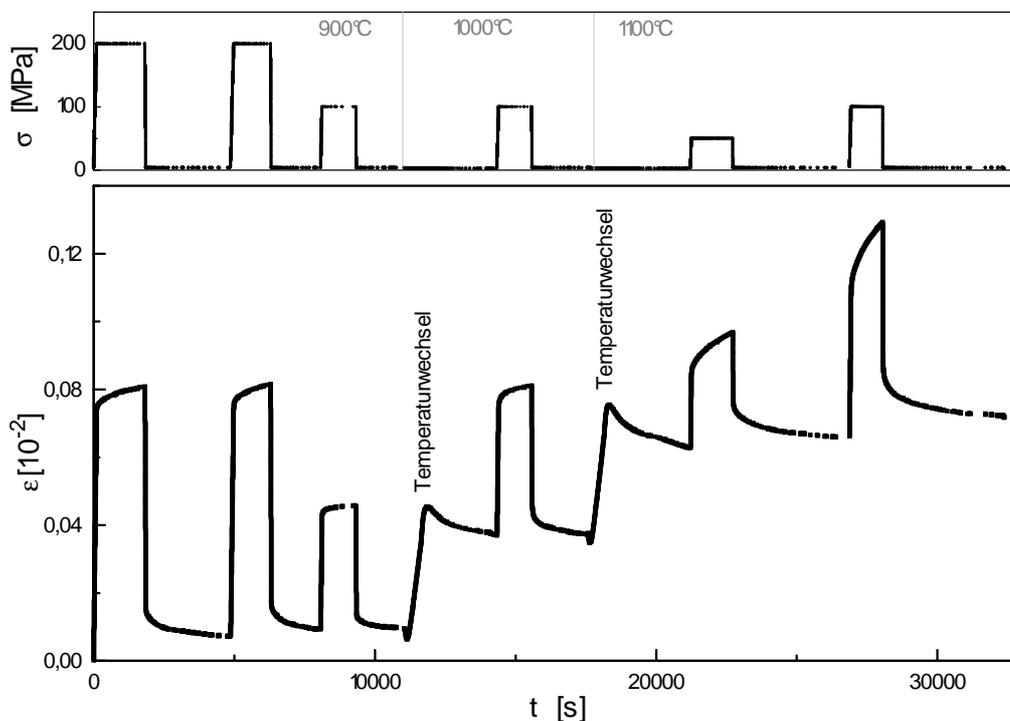


Abb. 5.19: Zeitlicher Verlauf der Spannung und der Dehnung bei einem Kriechexperiment zur Bestimmung der anelastischen Verformungsanteile.

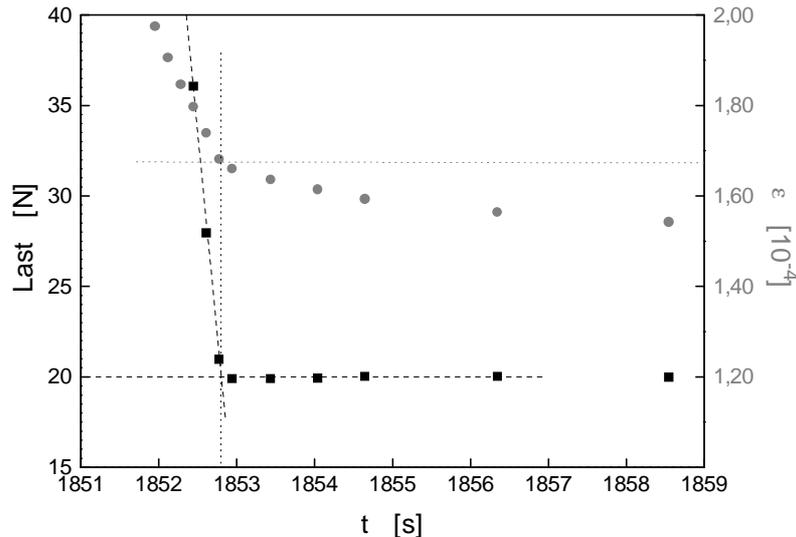


Abb.5.20: Last (schwarze Quadrate) und Dehnung (graue Kreise) im Bereich des Überganges von Entlastung zum Kriechen. Erläuterungen im Text.

Dies ist in Abb. 5.20 gezeigt. Wie man an Hand der $\sigma(t)$ -Abhängigkeit sieht, findet der Laststopp der Verformungsmaschine bei der verwendeten Rate ohne Überschwingen statt.

Wie die Dehnungen nach vollzogenem Zyklus aus Belastung-Entlastung-Kriechen in Abb. 5.19 zeigen, nimmt der Betrag der (bleibenden) plastischen Dehnungen bei höheren Temperaturen nach Belastung auf gleiche Spannungen zu. Die Analyse von sofort und verzögert zurückgehender Dehnung zeigt, daß die anelastischen Anteile absolut und prozentual stärker mit der Temperatur zunehmen als die elastischen Anteile. In Abb. 5.21 sind die Anteile von elastischer, anelastischer und plastischer Dehnung für den 3., 4. und 6. Zyklus aus Abb. 5.19

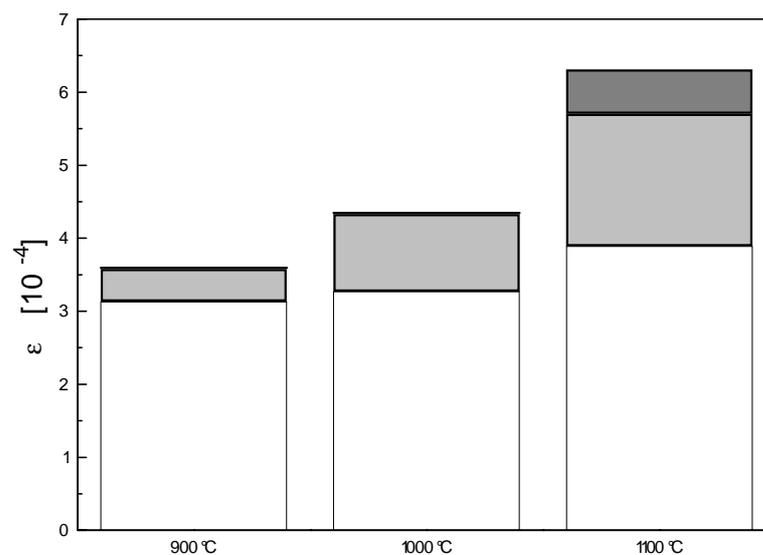


Abb. 5.21: Anteile elastischer (weiß), anelastischer (hell) und plastischer (dunkel) Dehnung, berechnet aus Kriechtests unter 100 MPa nach Abb. 5.19

angegeben, innerhalb derer die Probe bei 900°C, 1000°C und 1100°C auf jeweils 100 MPa belastet und anschließend entlastet wurde.

Die Zunahme der plastischen Dehnung im letzten Zyklus kann dabei nicht durch den dazwischenliegenden 5. Zyklus erklärt werden, da die dortige Belastungsphase unter 50 MPa gegenüber der bei 100 MPa zu vernachlässigen ist.

Außerdem wurde ein Kriechexperiment bei Temperaturen zwischen 1250°C und 1100°C mit schrittweise ansteigenden Lasten durchgeführt. Die Lasten entsprachen Spannungen zwischen 2 und 48 MPa und wurden bis zum Erreichen einer stationären Kriechrate $\dot{\epsilon}_{stat}$ konstant gehalten. In Abb. 5.22 sind die bei verschiedenen Temperaturen erzielten stationären Kriechraten in Abhängig von der Spannung dargestellt. Nimmt man ein Gl. (6) entsprechendes Kraftgesetz an, folgt aus der linearen Abhängigkeit ein Spannungsexponent

$$m = 1, \quad (47)$$

der in Widerspruch zu den aus den Relaxationskurven bestimmten Exponenten steht, die entsprechend der Abb. 5.13 im betreffenden Temperaturintervall 4 bis 5 betragen.

In der Abb. 5.22 ist die in den Verformungsexperimenten mit einer konstanten Dehnungsrate aufgeprägte Rate von $2,5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ als punktierte Linie markiert. In der Tab. 5.2 sind die

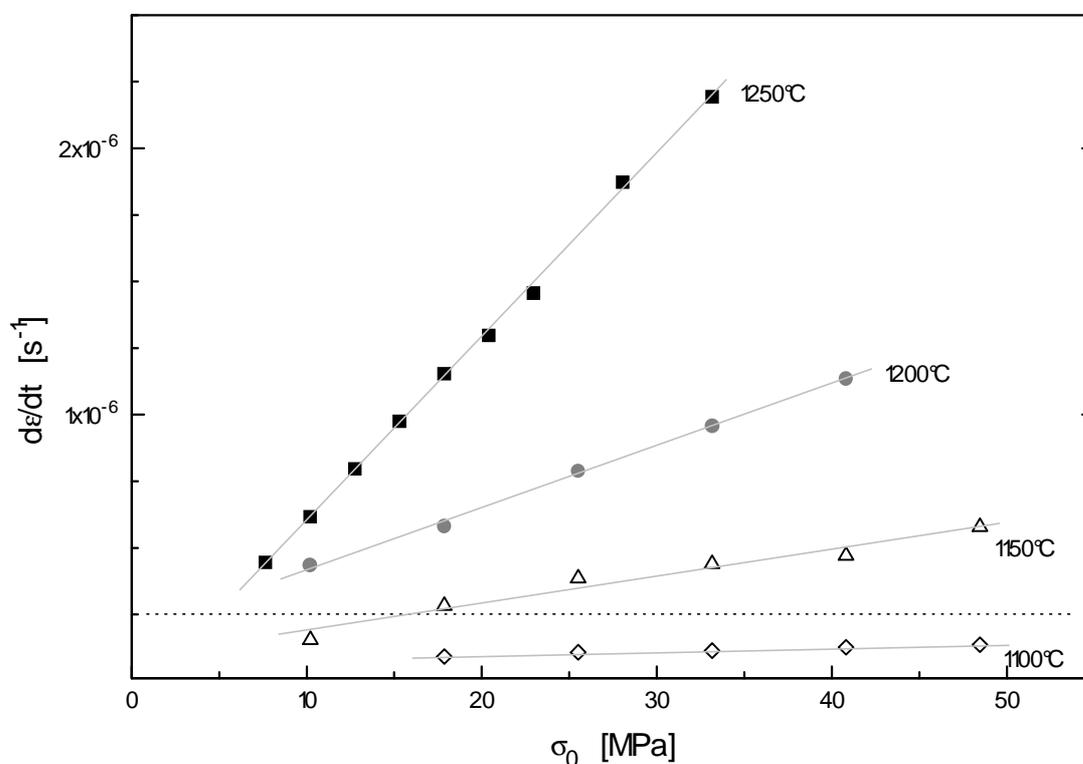


Abb. 5.22: Stationäre Kriechraten nach Belastung auf σ_0 bei verschiedenen Temperaturen.

bei dieser Rate nach Abb. 5.4 erzielten Fließspannungen und die den Schnittpunkten der in Abb. 5.22 markierten Linie mit den extrapolierten Regressionsgeraden entsprechenden Spannungen verglichen. Es zeigt sich, daß die Ergebnisse der unterschiedlichen Belastungsmethoden nicht konsistent sind.

Tab. 5.2: Vergleich der einer konstanten Dehnungsrate von $2,5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ entsprechenden Fließspannung $\sigma_{\text{Fließ}}$ und der einer identischen stationären Kriechrate entsprechenden Spannung σ_0 :

Temperatur T	$\sigma_{\text{Fließ}}$	σ_0
1250°C	12 MPa	5 MPa
1200°C	23 MPa	3 MPa
1150°C	83 MPa	16 MPa
1100°C	167 MPa	130 MPa

5.2. Mikrostruktur

5.2.1. Mikrostruktur des unverformten Materials

Licht-optische Untersuchungen an thermisch angeätztem Material zeigten, daß Inhomogenitäten in Form von Bereichen extremer Kleinkörnigkeit vorhanden sind. Während sich etwa 90% des Materials aus im wesentlichen zwischen 10µm und 100µm großen Körnern zusammensetzt, bestehen die senkrecht zur HP-Richtung bis zu über 1mm ausgedehnten kleinkörnigen Bereiche aus einer Vielzahl nicht messbarer, d.h. kleinerer als 1µm großer Körner. Abb. 5.23 zeigt bei K einen solchen kleinkörnigen Bereich nach thermischem Anätzen der Korngrenzen an der Oberfläche, während um N ein Bereich „normaler“ Korngrößen zu sehen ist. Die Auszählung mehrerer Aufnahmen ergab eine durchschnittliche Korngröße von 40µm. In MoSi₂, das zusätzlich zur in Kapitel 4.1 beschriebenen Herstellung einer einstündigen Grobkornglühung bei 1700°C unterzogen wurde, fehlen dagegen die kleinkörnigen Bereiche, die Verteilung der übrigen Korngrößen ist ähnlich, jedoch beträgt die durchschnittliche Korngröße 52µm.

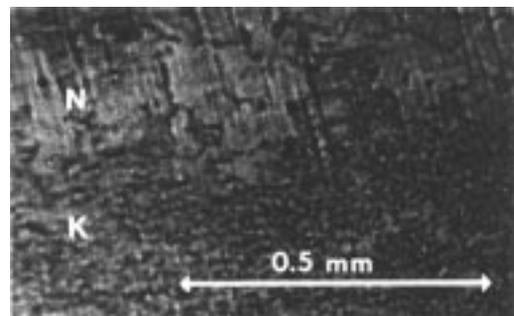


Abb. 5.23: Lichtmikroskopische Aufnahme der thermisch angeätzten Oberfläche einer MoSi₂-Probe im Grenzbereich zwischen normal-körnigem (N) und kleinkörnigem (K) Bereich.

Laut Herstellerangaben enthält das untersuchte Material 0,2 wt-%¹ O₂ und weniger als 0,2 wt-% Fe. Eine einmalige Untersuchung der Verteilung der angegebenen Spurenelemente durch EDX-Analyse im Rahmen von Korngrenzenanalysen ergab die in Abb. 5.24 gezeigte Intensitätsverteilung. Die dargestellten Röntgenstrahl-Intensitäten der Energien von Molybdän, Silizium, Sauerstoff und Wasserstoff wurden entlang einer Linie aufgenommen, die von einem Loch in der TEM-Folie ausgehend in dicker werdendes Material führte. Während die Intensitäten von Mo, Si und Fe gleichmäßig mit zunehmender Materialdicke anwachsen, steigen die Intensitäten des Sauerstoffs sprunghaft am Loch-Proben-Übergang auf einen dickenunabhängigen Betrag an. Dies ist ein typischer Effekt für an der Folienober- und -unterfläche befindliche Spurenelemente, welche nicht, wie die anderen gemessenen Atomsorten, gleichmäßig in der Folie verteilt sind.

¹ wt-%...Gewichtsprozent

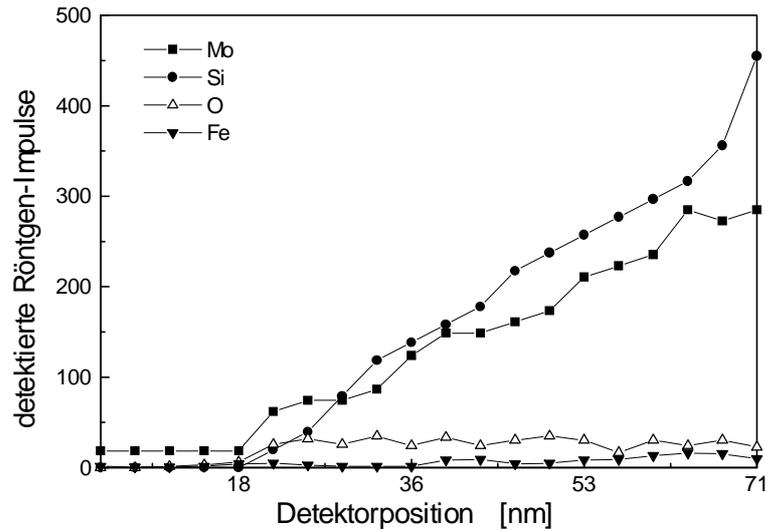


Abb. 5.24: Durch EDX-Analyse im TEM bestimmte Intensitäten der charakteristischen Röntgenstrahlung von Molybdän, Silizium, Sauerstoff und Eisen. Die vermessene Linie führt von einem Loch in der TEM-Folie in ein benachbartes Korn hinein.

Sowohl entlang von Korngrenzen als auch innerhalb der Körner gibt es eine große Anzahl von sphärischen Einschlüssen amorpher Matrix mit kristallinen Partikeln. Die kristalline Struktur der Partikel konnte durch diskrete Punkte im Beugungsbild der Einschlüsse nachgewiesen werden. Die ellipsoid-ähnlich geformten Einschlüsse haben selten eine Ausdehnung von mehr als $1\mu\text{m}$ und sind unregelmäßig im Material verteilt. Abb. 5.25.a zeigt eine Ansammlung von mehreren Einschlüssen beieinander. Die feinen Linien im Kornuntergrund resultieren wahrscheinlich aus den Einschlägen der Argon-Ionen während des Ionendünnens,

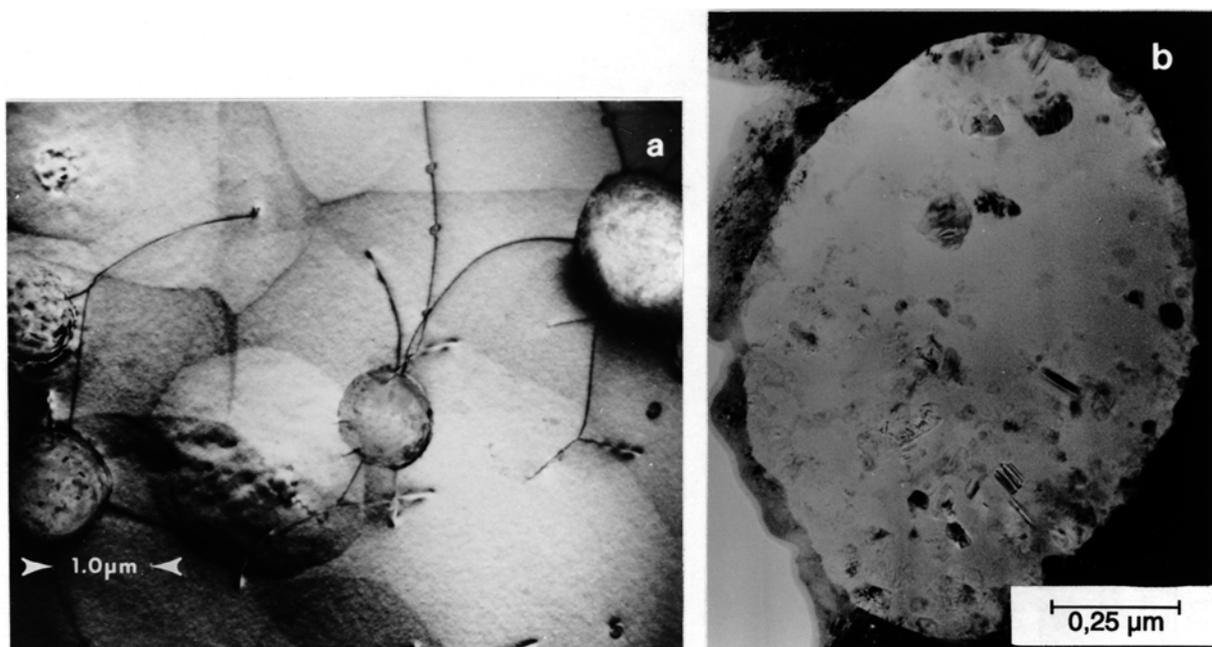


Abb. 5.25: SiO_2 -Einschlüsse im unverformten Material. (a): HVEM-Aufnahme eine Gruppe von Einschlüssen. (b): TEM-Aufnahme eines einzelnen Einschlusses mit amorpher Matrix und kristallinen Ausscheidungen.

obwohl vergleichbare Erscheinungen bei anderen Materialien nicht auftreten. Im Teil b der Abbildung ist eine höher aufgelöste Aufnahme eines solchen Einschlusses zu sehen. Die Kristallite sind hier gut von der amorphen Matrix zu unterscheiden. Am linken Bildrand befindet sich ein Loch im Material.

In Abb. 5.26 sind die Intensitäten der EDX-Analyse für Korn, Einschluß-Matrix und Einschluß-Kristallit dargestellt. Die Analyse der Einschlüsse ergab bei einem für die Untersuchung der Kristallite ausreichend kleinen Strahldurchmesser von 0,6 nm und einer Beschleunigungsspannung von 200 kV fast vollständiges Verschwinden der Molybdän-Intensitäten in der Matrix und den Kristalliten gegenüber einer Vergleichsmessung im homogenen Korn und eine leichte Erhöhung der Kohlenstoff und Sauerstoff entsprechenden Intensitäten, letzteres in der Matrix stärker als in den Kristalliten des Einschlusses. Kohlenstoffintensitäten sind aufgrund der niedrigen Ordnungszahl des C-Atoms mit der benutzten Technik nur unsicher zu bestimmen. Die leicht erhöhten relativen C-Intensitäten lassen sich entweder auf eine geringere absolute Si-Intensität in den Ausscheidungen zurückführen oder durch bevorzugte Kontamination an den Einschlüssen erklären. Auf Grund des erhöhten Sauerstoffgehalts lassen sich die Einschlüsse als amorphe SiO_2 -Phase mit kristallinen Ausscheidungen gleicher Zusammensetzung interpretieren, was durch Literaturangaben anderer Autoren bestätigt wird, die SiO_2 -Einschlüsse in ähnlicher Form und Größe beobachtet haben [MITCHELL *et al.* (1992) und SRINIVASAN *et al.* (1993)].

Angeregt durch die später beschrie-

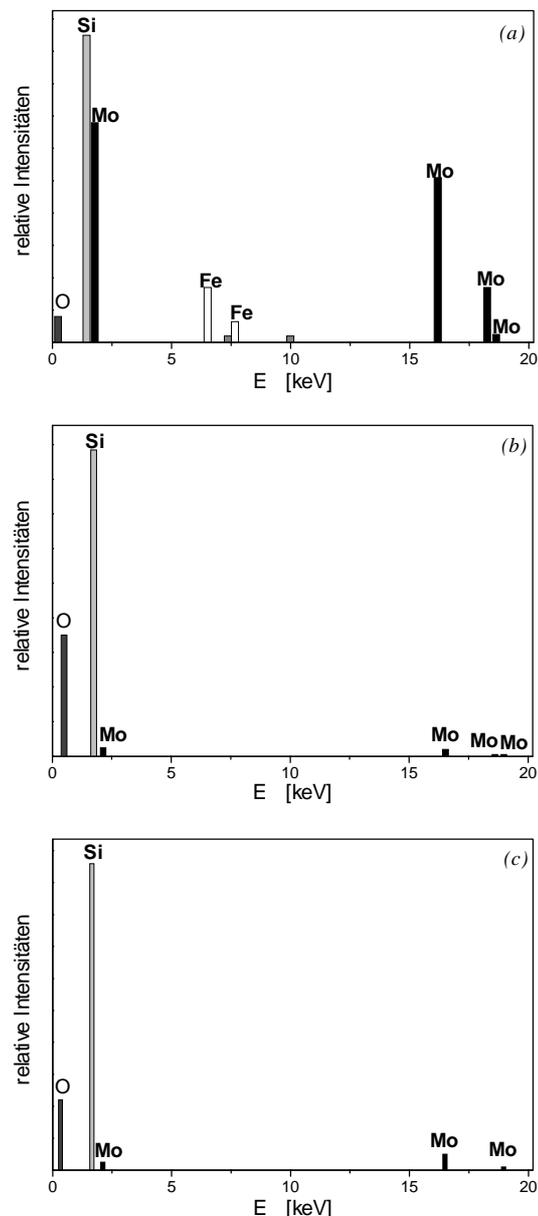


Abb. 5.26: EDX-Analyse des in Abb. 5.25.b. gezeigten Einschlusses, (a) neben dem Einschluß, (b) in der Matrix des Einschlusses, (c) in einem kristallinen Objekt des Einschlusses.

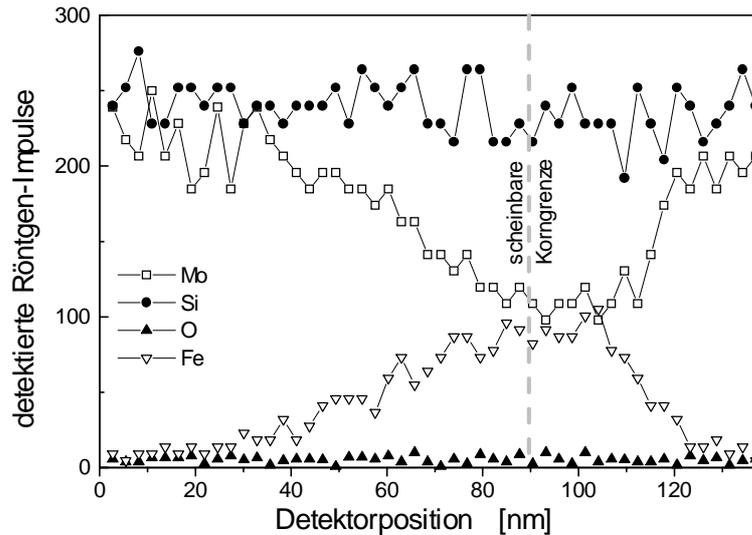


Abb. 5.27: EDX-Analyse entlang einer quer über eine Korngrenze führenden Linie.

benen, während der Verformung gemachten Beobachtungen an den Korngrenzen, wurde auch die Existenz einer Korngrenzenphase mittels EDX-Analyse untersucht. Um geringe Unterschiede in der element-chemischen Zusammensetzung der Korngrenzen gegenüber dem Korn erkennen zu können, wurden zusätzlich Linien quer über die Korngrenze abgerastert, aber auch schräg zur Korngrenze und entlang ihrer sowie über die Tripelpunkte, um die effektiv erfaßte Breite der Korngrenze zu erhöhen. Während bei einigen Scans keine Intensitätsveränderungen im Bereich der Korngrenze zu beobachten waren (das Auftreten eines Intensitätsgradienten hängt immer auch von der Lage der Korngrenzenfläche in der Probe ab, ein solcher wird eher bei einer senkrecht zur Oberfläche liegenden Korngrenze auftreten als bei einer schräg in der Probe liegenden), offenbarten andere einen deutlichen Effekt in jenen Bereichen, in denen die abgerasterte Linie die Korngrenze schneidet. Abb. 5.27 zeigt eine ausgeprägte Senke in den Molybdän-Intensitäten, verbunden mit einer drastischen Zunahme der Eisen-Intensitäten.

Die im vorangegangenen Absatz beschriebenen Einschlüsse stellen im unverformten Material offenbar bevorzugte Anfangs- und Endpunkte der Versetzungen dar. Wie im Beispiel der Abb. 5.28 treten die Versetzungen bevorzugt senkrecht aus der Oberfläche der Einschlüsse. Das den Versetzungen an Hohlräumen gleiche senkrechte Austreten deutet darauf hin, daß die Einschlüsse gegenüber dem Kornmaterial vernachlässigbare elastische Moduln haben und die Versetzungen nicht entlang der Grenzfläche verlaufen sondern an derselben enden bzw. beginnen. Von dort verlaufen sie entweder zur Oberfläche oder zu einem anderen Einschluß. In der Abbildung sind die sich aus den unterschiedlichen Auslöschungen ergebenden Burgers-Vektoren der einzelnen Versetzungszweige einge-

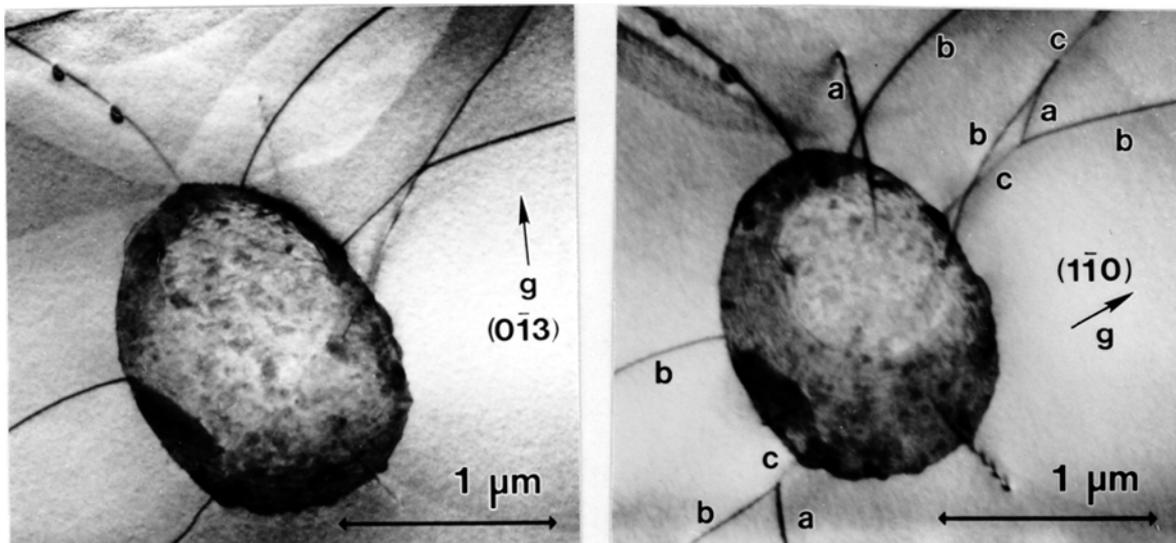


Abb. 5.28: Aus einem SiO_2 -Einschluß heraustretende Versetzungen mit $[100]$ - (a), $[010]$ - (b) und $[110]$ - Burgers-Vektoren (c). Anregung in Richtungen senkrecht zu den $(0\bar{1}3)$ und $(1\bar{1}0)$ -Ebenen.

zeichnet. Bei allen an Einschlüssen untersuchten Versetzungen liegen $\langle 100 \rangle$ Burgers-Vektoren vor. Wie in der Abbildung an den mit „c“ markierten Versetzungsabschnitten, gibt es dabei vereinzelt Vernetzungen durch Versetzungen mit $\langle 111 \rangle$ Burgers-Vektoren.

5.2.2. Mikrostruktur der bei Temperaturen unter 1000°C verformten Proben

Sämtliche verformten Proben wurden nach den Druckversuchen zunächst im Lichtmikroskop auf Risse sowie auf Häufigkeit und Verteilung von Gleitstufen auf den Körnern der Oberfläche untersucht.

Bei allen im Bereich von 495°C bis 1000°C verformten Proben zeigen sich Gleitstufen. Abb. 5.29 zeigt bei verschiedenen Temperaturen von 1000°C bis 495°C verformte Proben in einer so geringen Vergrößerung, daß eine Einschätzung der Gleitstufen-Häufigkeit möglich ist. Im Vergleich zur Oberfläche der später zu beschreibenden, bei 1050°C verformten Probe (Abb. 5.37) variiert die Anzahl an Körnern mit Gleitstufen zwischen den einzelnen Teilabbildungen 5.31 nur schwach. Die größte Dichte von Gleitstufen wird bei Verformung zwischen 900°C und 1000°C erreicht. Allerdings muß hier berücksichtigt werden, daß die Proben bis zu unterschiedlichen Gesamtdehnungen verformt wurden und deshalb eine Beurteilung der Anzahl der Körner mit Gleitstufen der der Häufigkeit ihres Auftretens insgesamt vorzuziehen ist. Die plastischen Gesamtdehnungen der in Abb. 5.29 gezeigten Proben betragen 0,55% (a), 1,15% (b) und 0,2% (c und d). Die plastische Dehnung der Probe aus der Abb. 5.37 beträgt etwa 1,7%. Unterhalb 900°C geht die Neigung zur Bildung von Gleitstufen leicht zurück. Auf der bei 495°C verformten Probe sind in Abb. 5.29 zwar ähnlich viele Körner mit Gleitstufen zu sehen wie auf der bei $866^\circ\text{C}/833^\circ\text{C}/800^\circ\text{C}$ verformten Probe, doch konzentrieren sich die

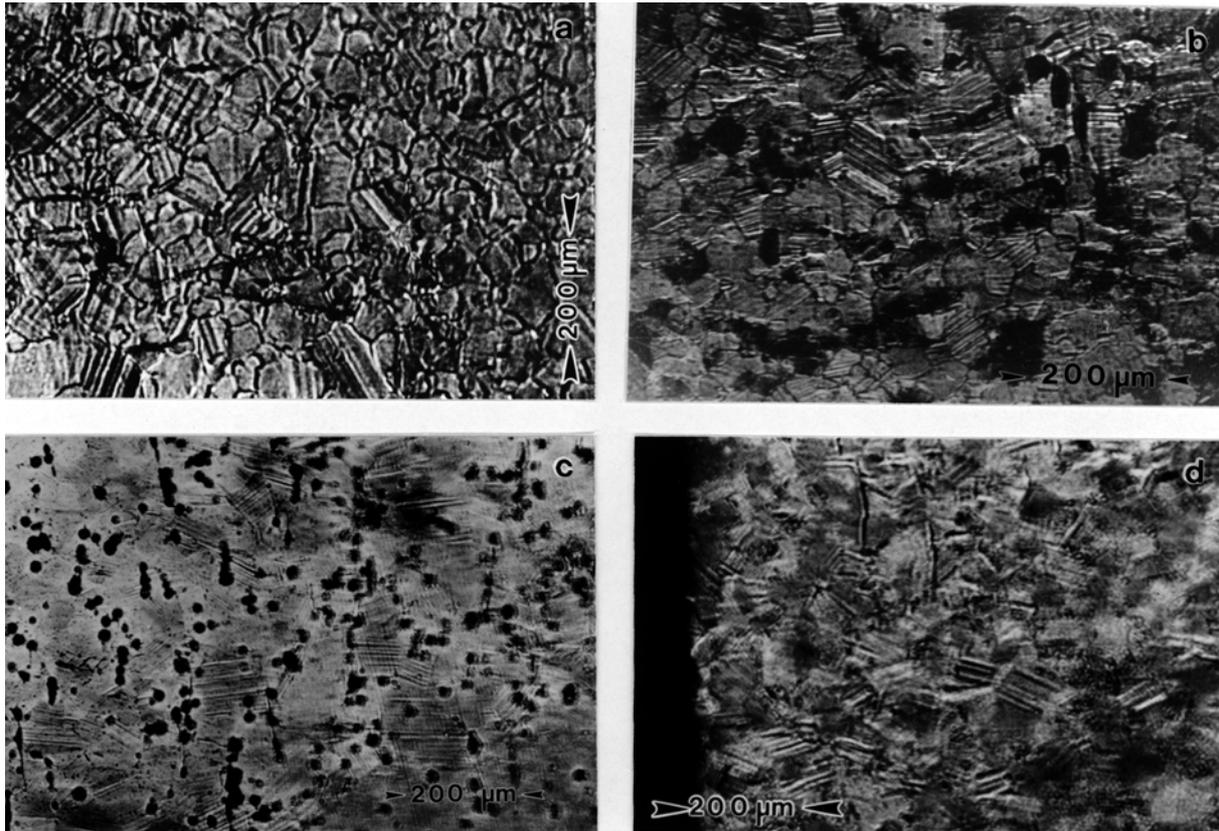


Abb. 5.29: Licht-optische Aufnahmen von bei 1000°C (a), 866°C-833°C-800°C (b), 600°C (c) und 495°C (d) verformten Proben.

Gleitstufen auf bestimmte Probenbereiche. Insbesondere Körner an den Grenzen zwischen normal- und feinkörnigen Oberflächenbereichen zeigen höhere Gleitstufen-Dichten als andere Probenbereiche, in Abb. 5.30 ist ein solcher Grenzbereich mit vielen Gleitstufen zu sehen.

Auffallend aber ist, daß auf bei 600°C und 495°C verformten Proben keine Körner mehr zu finden sind, die zwei sich schneidende Scharen von Gleitstufen aufweisen. In Abb. 5.31 ist eine licht-mikroskopische Aufnahme eines solchen Kornes mit 2 Gleitstufen-Scharen zu sehen, die durch Verformung der Probe bei 1000°C/980°C/960°C entstanden sind.

Die Neigung zur Bildung von Rissen während der Verformung ist bei 900°C am geringsten, bei keiner Temperatur aber war völlig rißfreie Verformung möglich. Am wenigsten Risse werden damit bei jenen Temperaturen beobachtet, bei denen die Gleitstufen-Bildung am stärksten ausgeprägt und am gleichmäßigsten über die Probe verteilt ist. Der Verlauf der Rißflächen unterscheidet sich bezogen auf das Gefüge des Polykristalls: Während nach Verformung bei 1000°C die Risse vollständig intergranular, d.h. entlang von Korngrenzen verlaufen, treten bei tieferen Temperaturen auch intragranulare, d.h. quer durch die Körner verlaufende

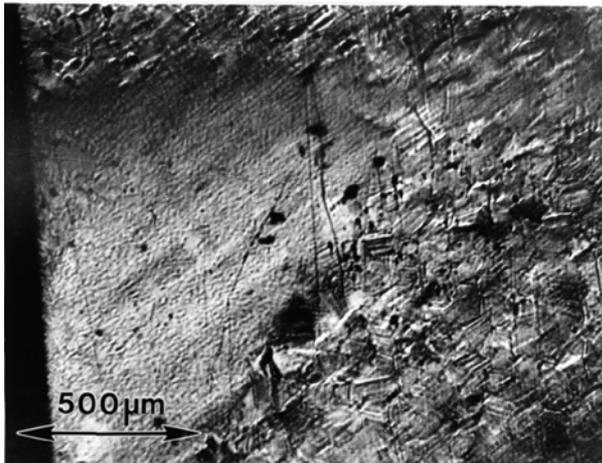


Abb. 5.30: Licht-optische Aufnahme des Grenzbereiches zwischen klein- und normalkörnigem Gefüge einer bei 600°C verformten Probe.

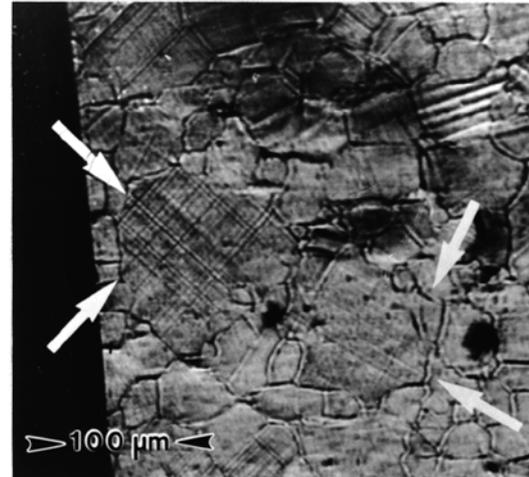


Abb. 5.31: Licht-optische Aufnahme von in sich schneidenden Scharen angeordneten Gleitstufen in den Körnern einer bei 1000°C-980°C-960°C verformten Probe.

Risse auf. In Abb. 5.32 sind beide Rißarten am Beispiel von bei 1000°C und 495°C verformten Proben illustriert.

Um die Orientierung der auf den Probenoberflächen beobachteten Gleitstufen bestimmen zu können und damit gegebenenfalls auf die Ebenen rückschließen zu können, auf denen die die Stufe verursachenden Versetzungen gegliitten sind, wurden die Orientierungen einzelner Körner im Rasterelektronenmikroskop durch Rückstreuungselektronen-Beugung (EBSD) bestimmt. Da diese Untersuchungen an der TU Dresden durchgeführt wurden, konnte nur eine

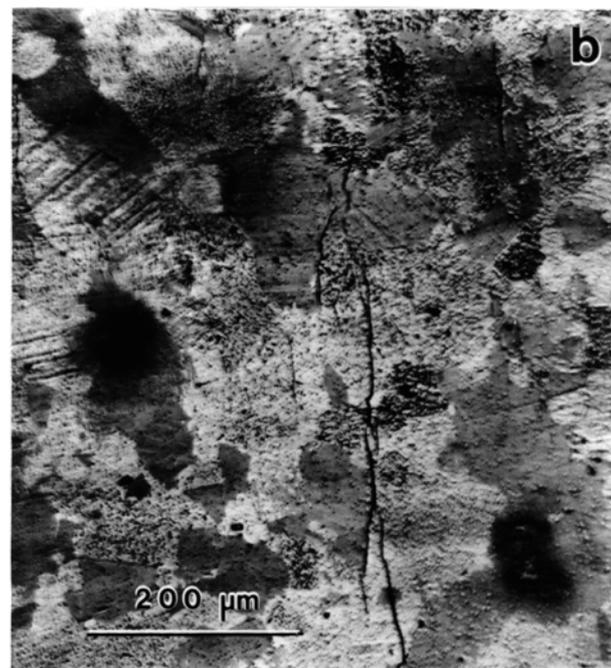
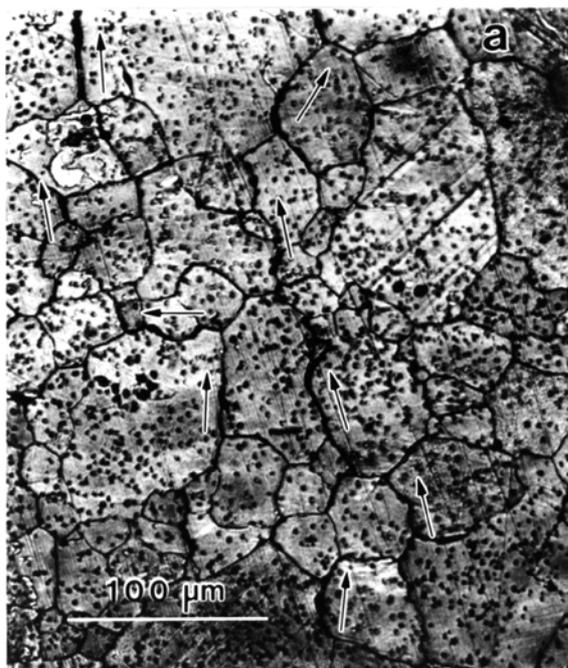


Abb. 5.32: Inter- (a) und intranularer (b) Charakter von bei 1000°C (a) und 495°C (b) entstandenen Rissen.

begrenzte Anzahl Proben analysiert werden. Die bei $1000^{\circ}\text{C}/980^{\circ}\text{C}/960^{\circ}\text{C}$, $866^{\circ}\text{C}/833^{\circ}\text{C}/800^{\circ}\text{C}$ und 600°C verformten Proben repräsentieren aber einen weiten Temperaturbereich und die an insgesamt 20 Gleitstufen-Scharen vorgenommenen Analysen ergaben untereinander widerspruchsfreie Orientierungen. Die computergestützte Auswertung der durch eine CCD-Kamera aufgenommenen Kikuchi-Linien liefert die orthonormierten Koordinaten des kristallographischen Koordinatensystems relativ zum Koordinatensystem der Probe. Nach Umrechnung auf Millerschen Indizes entsprechende Einheitslängen lassen sich so die Richtungen der Schnittgeraden von Oberfläche und Gleitebene in das kristallographische Koordinatensystem des individuellen Kornes übertragen. Abb. 5.33 zeigt als Beispiel raster-elektronenmikroskopische Aufnahmen und stereographische Projektionen von Körnern einer bei $1000^{\circ}\text{C}-960^{\circ}\text{C}$ (oben) und einer bei $866^{\circ}\text{C}-800^{\circ}\text{C}$ (unten) verformten Probe. Eingezeichnet sind die Indizes der Richtungen im Koordinatensystem der Probe (gepunktet), die Richtungen der Schnittlinien der Gleitebenen mit der Oberfläche (dick grau) und die Spuren einiger nach Kapitel 3 anzunehmender Gleitebenen (dünn schwarz). Während die Richtung der beiden Gleitstufen-Scharen auf der Oberfläche des unteren Kornes exakt dem Schnitt der (011)- bzw. (101)-Ebenen mit der Oberfläche entsprechen, ist die Gleitebenenbestimmung im oberen Korn schwieriger. Da die Schnittlinien aller 10 für [100]- bzw. [010]-Versetzungen in Frage kommender Gleitebenen mit der Oberfläche fast 45° von der Schnittlinie der beobachteten Gleitebene abweichen, können diese 10 Ebenen als wirksame Gleitebenen ausgeschlossen werden. Für die Interpretation der beiden Gleitstufen-Scharen kommen damit nur noch Schnitte der {110}- oder {123}-Ebenen in Frage. Einzelne {123}-Ebenen stellen jedoch auf Grund ihrer Multiplizität in fast allen analysierten Körnern eine mehr oder weniger wahrscheinliche Lösung dar. Gegen {123}[11 $\bar{1}$]-Gleitung spricht neben dem ungünstigen d/b -Verhältnis (Tab. 3.2) auch das Nichtauftreten von Körnern mit mehr als 2 Gleitstufenscharen. Bei 4 unterschiedlichen [111]-Versetzungen könnten bei so vorteilhafter Kornorientierung, wie in der stereographischen Projektion zu sehen, auch 4 verschiedene Gleitebenen erwartet werden, da deren Schmid-Faktoren ungefähr gleich groß sind (die Verformungsrichtung liegt horizontal in der Abbildungsebene). Die Gleitstufen werden deshalb als Schnitte der {110}-Ebenen interpretiert.

Insgesamt ließen sich fast alle Scharen auf diese Weise entweder den {110}- oder {011}-Ebenen zuordnen. Nur 2 Scharen auf der bei 495°C verformten Probe waren in ihren stereographischen Projektionen eher anderen Ebenen zuzuordnen, in einem Falle der (010)-Ebene, in einem anderen Korn der (103)-Ebene. In beiden Fällen war die Übereinstimmung mit diesen Ebenen aber nur weniger als 5° besser als die einer Zuordnung zu {011}-Ebenen.

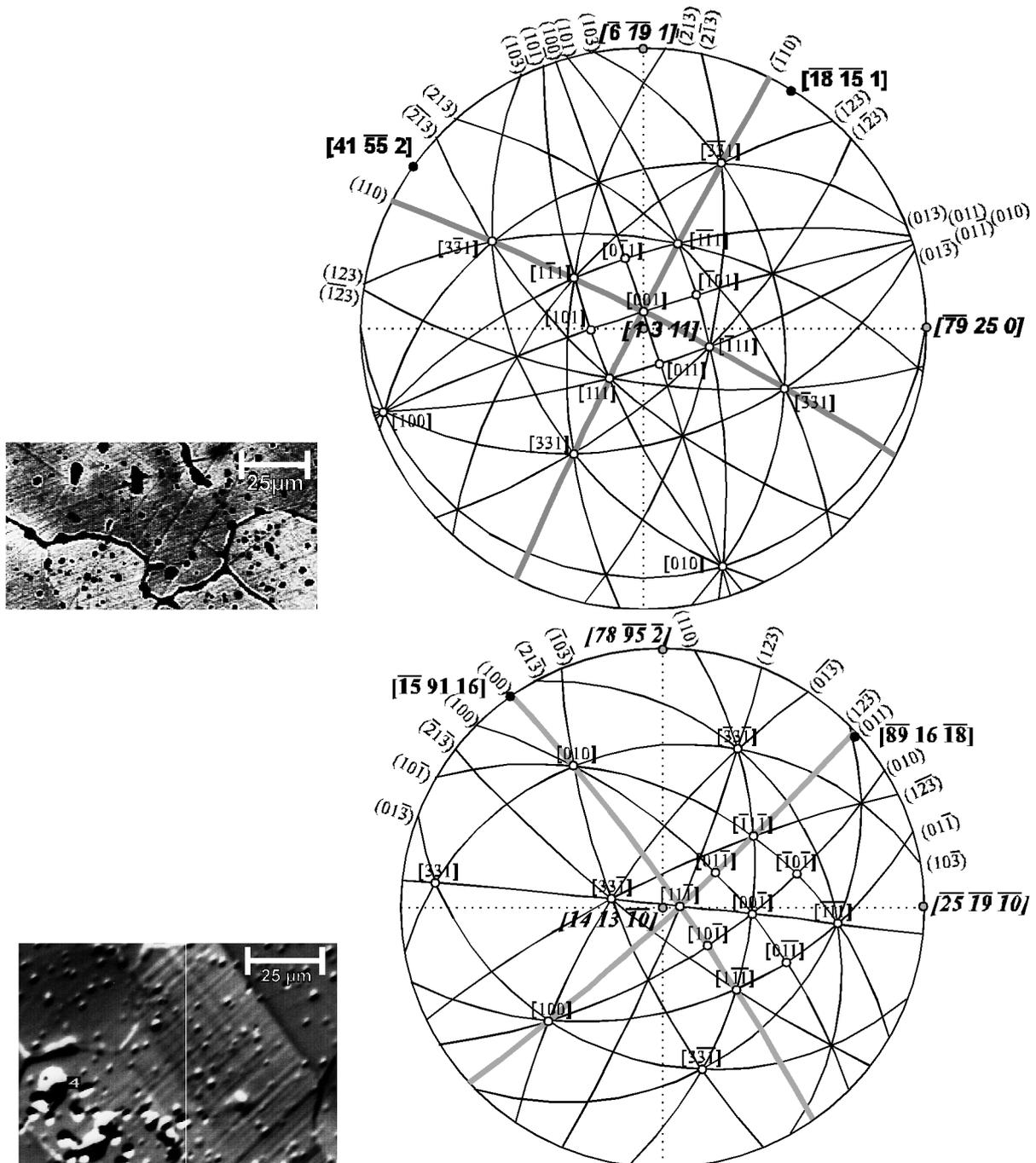


Abb. 5.33: SEM-Aufnahmen und aus EBSD-Analysen berechnete stereographische Projektionen von je einem Korn einer bei 1000°C-960°C (oben) und einer bei 866°C-800°C (unten) verformten Probe. Erläuterungen im Text.

Insbesondere die Tatsache, daß $\{110\}$ -Ebenen in über 50 Prozent der Fälle die beste Übereinstimmung erbrachten, kann als zuverlässiges Indiz ihrer Aktivierung gelten, da diese Ebenen in der tetragonalen Elementarzelle nur halbsooft vorhanden sind wie jene der $\{011\}$ - und $\{013\}$ -Familien, die trotzdem seltener mit den untersuchten Gleitstufenrichtungen übereinstimmen.

Wie transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an verformten Proben gezeigt haben, ist die Versetzungsstruktur gegenüber dem unverformten Material stark

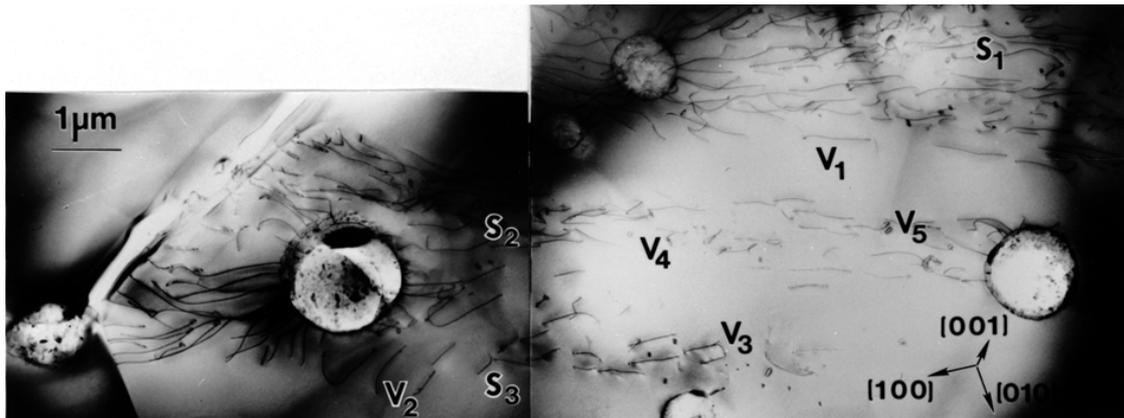


Abb. 5.34: TEM-Aufnahme einer bei 1000°C verformten Probe. (Erläuterungen im Text.)

verändert. Häufig tritt eine Abb. 5.34 ähnliche Anordnung auf, bei der Versetzungsscharen von SiO_2 -Einschlüssen zu Korngrenzen verlaufen. Diese Scharen sind zueinander parallel (S_1 , S_2 und S_3 in Abb. 5.44) und bestehen aus Versetzungen, die eine Vorzugsrichtung besitzen (V_1), jedoch gibt es auch abweichend orientierte Versetzungen (V_2 , V_3) und Versetzungsringe (V_4 und V_5). Die Versetzungsdichte variiert von Korn zu Korn sehr stark, Abb. 5.34 entspricht der geschätzten durchschnittlichen Versetzungsdichte. Seltener sind Körner, in denen Versetzungen in so hoher Dichte wie in Abb. 5.35 auftreten, wo die Linien einzelner Versetzungen kaum noch auflösbar sind.

Abb. 5.36 zeigt ein Korn mit zwei Versetzungsscharen, die jeweils aus in zwei Vorzugsrichtungen orientierten Versetzungen bestehen. Die Teilabbildungen zeigen Abbildungen im Kontrast der $[110]$ -, $[1\bar{1}0]$ -, $[200]$ - und $[020]$ -Anregungen. Während im Falle der ersten drei Anregungen die Versetzungslinien durchgängig in dunklem Kontrast abgebildet werden, erscheinen sie bei der $[020]$ -Anregung vollständig ausgelöscht oder als punktierte Linien. Dieser sogenannte „oszillierende Versetzungskontrast“ entsteht durch dynamische Anregung niedriger Ordnung von schräg in der Folie liegenden Versetzungen und ist an den Oberflächendurchstoßpunkten stärker ausgeprägt als innerhalb der Folie. Die Linienrichtungen der unter $[020]$ -Anregung ausgelöschten Versetzungen schwanken in den beiden Scharen um $[11\bar{1}]$ und $[1\bar{1}1]$, wie aus

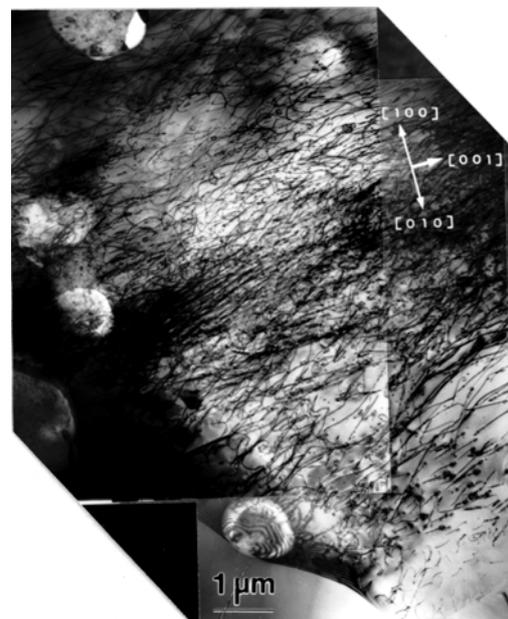


Abb 5.35: TEM-Aufnahme eines Kornes mit hoher Versetzungsdichte einer bei 1000°C verformten Probe.

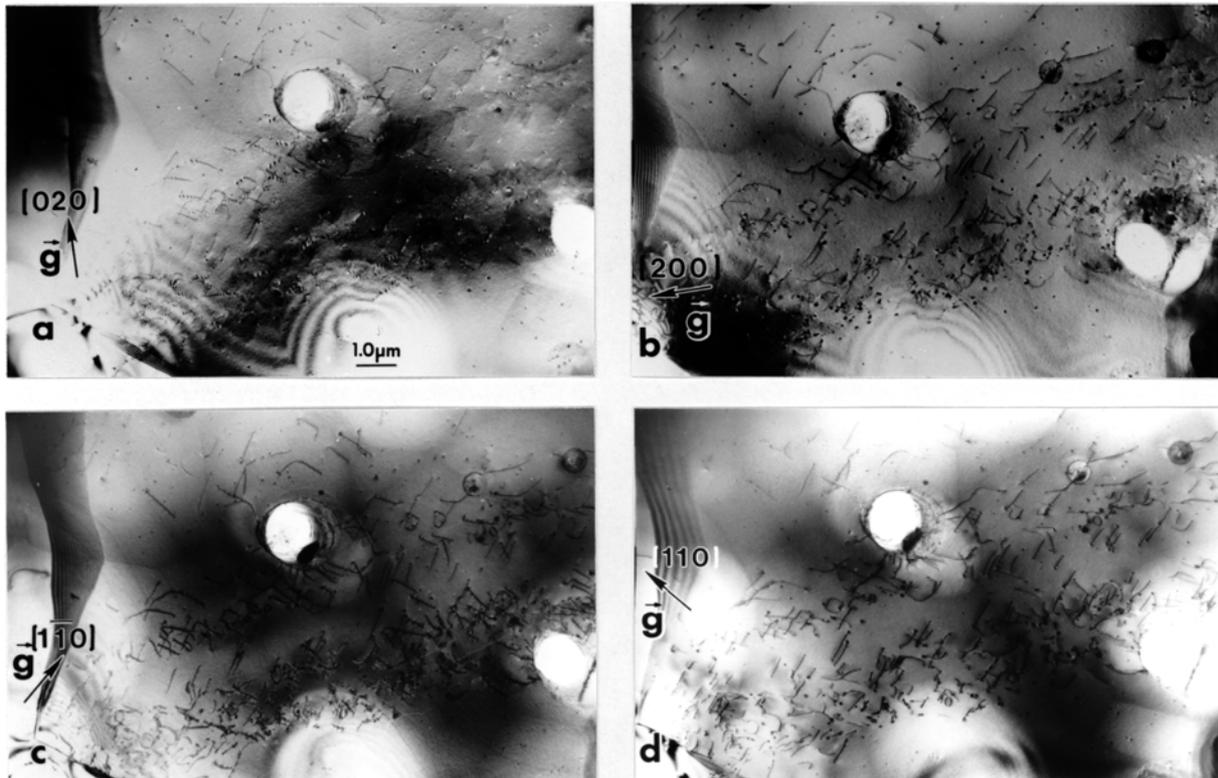


Abb. 5.36: TEM-Aufnahmen eines Kornes mit Versetzungen in einer bei 1000°C verformten Probe. Die Anregungsvektoren g sind parallel [020] (a), [200] (b), $[1\bar{1}0]$ (c) und [110] (d).

der geometrischen Auswertung der Projektionen der Versetzungen in Abb. 5.36 und auf zusätzlichen Aufnahmen am [302]- und [101]-Pol folgt. Da aus den unterschiedlichen Anregungen nach Gl. (40) ein Burgers-Vektor von [100] folgt, ergibt sich aus den Linienrichtungen jeweils die (011)-Ebene als potentielle Gleitebene. Der Winkel zwischen Versetzungslinie und Burgers-Vektor beträgt in den Fällen beider Versetzungsscharen knapp 70°.

5.2.3. Mikrostruktur der bei Temperaturen über 1000°C verformten Proben

Im Gegensatz zu den unter 1000°C verformten Proben treten auf den Oberflächen von über 1050°C verformten Proben keine Gleitstufen mehr auf. Eine bei 1050°C ($2,5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) verformte Probe zeigt wenige Gleitstufen, die in Körnern bestimmter Probenbereiche konzentriert sind. In anderen Gebieten dagegen sind keine Körner mit Gleitstufen zu erkennen. In Abb. 5.37 ist ein solcher Bereich höherer Gleitstufenkonzentration dargestellt. Gegenüber 1000°C (siehe Abb. 5.29) muß ein nahezu schlagartiges Verschwinden der Gleitstufen festgestellt werden.

Die bei Temperaturen oberhalb 1000°C verformten Druckproben zeigen bei lichtmikroskopischer Betrachtung ihrer Oberfläche eine mehr oder weniger große Anzahl intergranularer Risse, deren Länge und Häufigkeit in hohem Maße vom Betrag der Gesamtdehnung abhängt.

Bei Verformung mit größerer Dehnungsrate als $2,5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ war außerdem eine deutliche Abhängigkeit der Neigung zur Riausbildung von der Dehnungsrate zu erkennen: die entstandenen Risse waren um so breiter und dichter, je schneller die Verformung vonstatten ging. Sämmtliche Risse verliefen parallel zur Druckachse oder in einer geringeren Abweichung als 10° dazu.

Abb. 5.38 zeigt die lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer bei 1100°C verformten Probe. Die bis zu einer plastischen Dehnung von 1,7% verformte Probe zeigt weit fortgeschrittene intergranulare Rißbildung mit Rißbreiten bis

zu $10 \mu\text{m}$. In Abb. 5.39 ist die Oberfläche derselben Probe nahe eines kleinkörnigen Bereiches (k) zu sehen, der im Photo unscharf abgebildet ist. Da auf diesen Bereich bei Senkung des Mikroskoptisches fokussiert werden kann, muß er während der Verformung aus der Oberflächenebene der Probe herausgedrückt worden sein. Die gleichen Fokussierbedingungen gelten für den mittleren riß-reichen Bereich in Abb. 5.38, offensichtlich tragen die Risse wesentlich zur Gesamtdehnung bei. In der Abb. 5.39 ist ebenfalls zu erkennen, daß an den Grenzen zwischen normal- und kleinkrnigem Bereich zahlreiche Risse beginnen, einzelne Risse können aber auch durch den kleinkörnigen Bereich hindurchlaufen (von A_1 zu A_3).

Um Charakter und Mechanismen der Rißgeneration studieren zu können, wurde eine verformte Probe im Rasterelektronenmikroskop (SEM) untersucht, die auf Grund der hohen Dehnungsrate $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, bei der sie verformt wurde, eine genügend hohe Anzahl verschieden

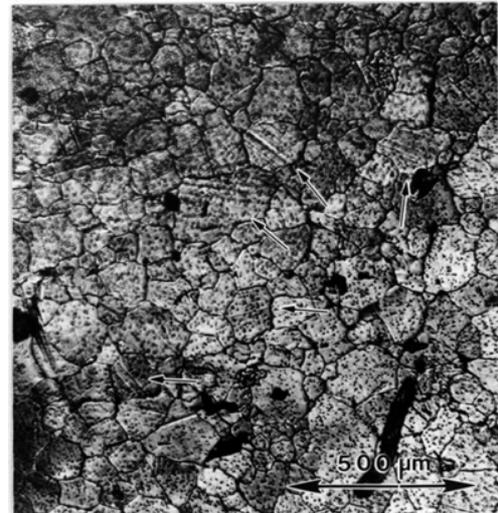


Abb. 5.37: Licht-mikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer bei 1050°C ($2,5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) verformten Probe.

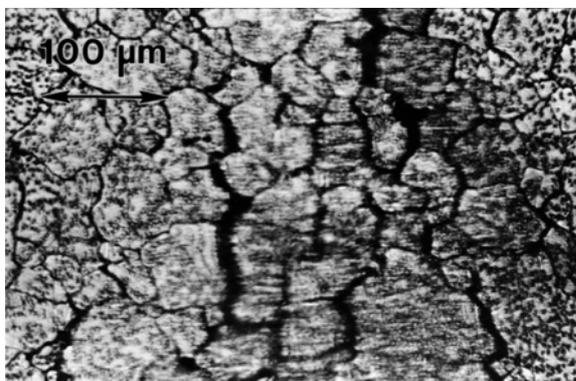


Abb. 5.38: Licht-mikroskopische Aufnahme der Oberflächen einer bei 1100°C verformten Proben.

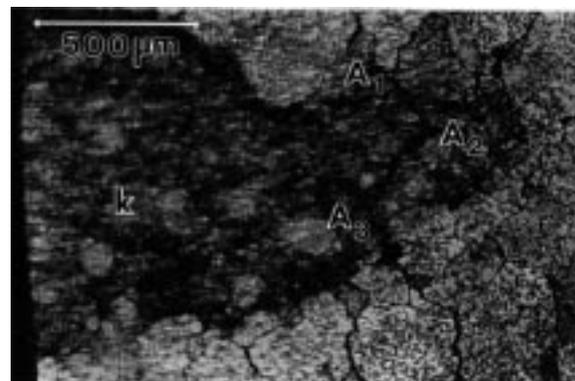


Abb. 5.39: Kleinkrniger Bereich in einer licht-mikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer bei 1100°C ($2,5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) verformten Probe.

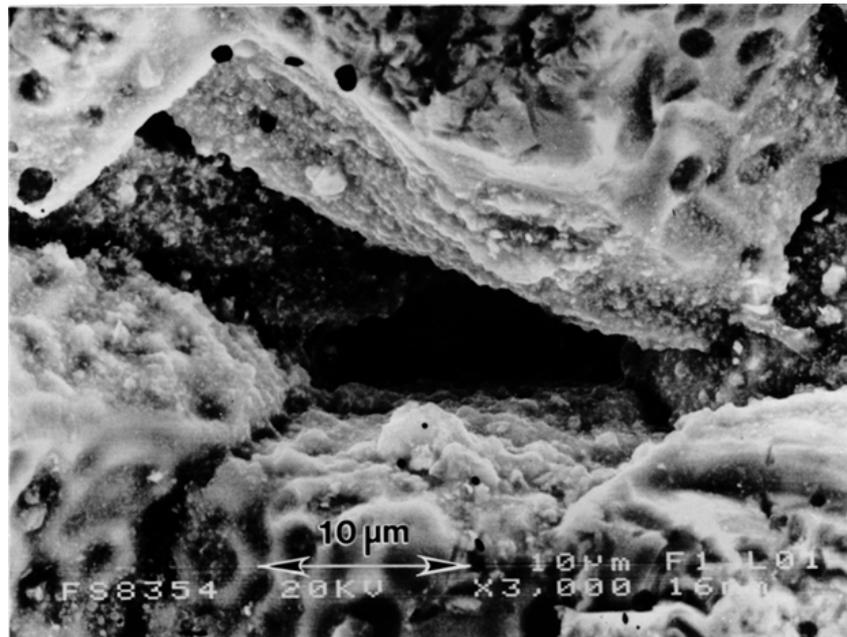


Abb. 5.40: SEM-Aufnahme eines durch Verformung bei 1200°C ($1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) entstandenen intergranularen Risses.

fortgeschrittener Risse aufwies. Zunächst wurde die verformte Probe im Querschnitt untersucht. Abb. 5.40 zeigt einen ca. $10 \mu\text{m}$ breiten intergranularen Riß, der sehr tief in den Querschnitt hineinreicht. Auf Grund der Tiefe darf ausgeschlossen werden, daß sich der Riß erst während der Präparation des Querschnittes gebildet hat. Um detailliertere Informationen zu erhalten, wurde ein weiteres quergeschnittenes Plättchen zerbrochen und die freigelegten Bruchflächen untersucht. Wie Abb. 5.41 zeigt, lassen sich zwei Arten von Flächen gut unterscheiden. Es gibt zum einen plane Flächen glatter Oberflächen-Struktur und zum anderen Flächen mit einer korallenhnlichen Struktur kleiner Mulden. Es ist naheliegend, diese unterschiedliche Ausprägung den beiden unterschiedlichen Entstehungsgeschichten zuzuordnen: den schon nach der Hochtemperatur-Verformung offenen Korngrenzenflchen (muldenhafte Struktur) und den bei Raumtemperatur spröde gebrochenen Stellen, an denen das Material trotz weit fortgeschrittenen Rinetzes nach der Hochtemperatur-Verformung noch zusammenhing (glatte Bruchflächen). In Abb. 5.41.b sind unterschiedliche Formen der muldenhaften Struktur zu erkennen. In der rechten Bildhälfte sind die Wände zwischen benachbarten Mulden abgerundet. In der linken Hälfte dagegen bilden die Wände ein System verbundener Brücken planer Fläche.

Die aus der mikroskopischen Untersuchung gezogenen Schlußfolgerungen über die bei der Verformung stattfindenden Mikroprozesse sollten durch In-situ-Dehnversuche im HVEM ergänzt werden. Insgesamt fanden 8 Versuche bei Dehntemperaturen von 925°C , 970°C , 1010°C , 1050°C und 1100°C statt. Zwei Versuche bei 1100°C bzw. 1010°C endeten, ohne

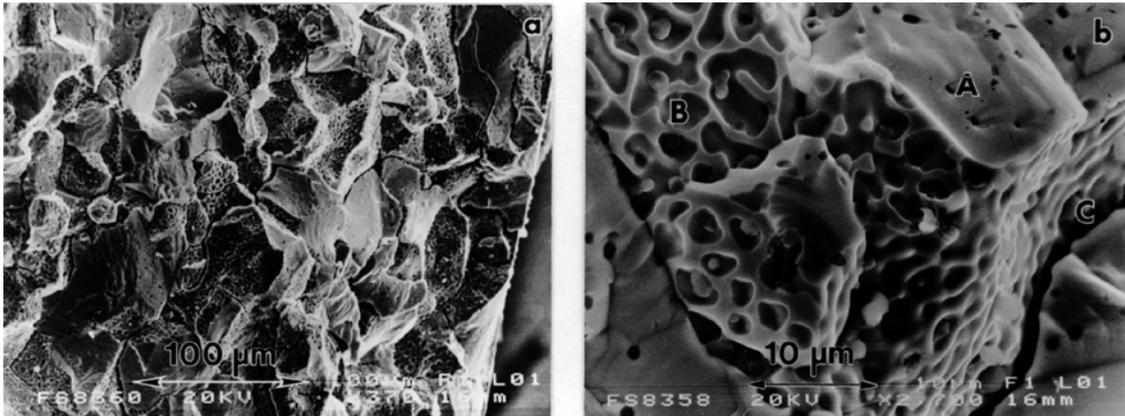


Abb. 5.41: (a) SEM-Aufnahme einer bei Raumtemperatur erzeugten Bruchfläche von bei 1200°C ($1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) verformten Materialen. (b) Detail der erstarrten amorphen Korngrenzenphase.

daß die Proben bei Belastungen auf 10 N bzw. 15 N gebrochen sind. Alle anderen Versuche endeten bei unterschiedlichen Lasten zwischen 3 N und 5 N mit Bruch entlang der Korngrenzen. Bei 925°C trat ein zum Teil intragranularer Sprödbruch auf. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Belastbarkeit und Dehntemperatur war jedoch nicht herstellbar.

Bei keinem der In-situ-Dehnversuche waren Anzeichen von Verformungsprozessen innerhalb der Körner zu beobachten, d.h. Ausbauchen, Gleiten oder gar Vervielfachen von Versetzungen. Statt dessen bildete sich an bestimmten Korngrenzen eine amorphe Phase aus, die im weiteren Verlauf des Dehnexperiments breiter wurde und an zunächst einzelnen Stellen aufriß. Der amorphe Charakter dieser Phase konnte durch diffuse Dunkelfeld-Abbildung nachgewiesen werden. Dabei erscheinen neben kristallinen Bereichen auch Löcher im Material wegen des ausgeblendeten Primärstrahls und fehlender Streuung dunkel, amorphe Bereiche dagegen hell. In Abb. 5.42 ist eine während eines In-situ-Experimentes aufgerissene Korngrenze im diffusen Dunkelfeld abgebildet. Beiderseits der Ufer des dunklen Risses (R) ist in hellem Kontrast die amorphe Phase deutlich zu erkennen. Die entstandenen „Löcher“ in der Korngrenzenphase wuchsen mit zunehmender Dehnung, die verbleibenden Reste der Korngrenzephase schnürten ein und rissen schließlich. Auf diese Weise pflanzten sich intergranulare Risse über größere Distanzen fort. Die räumliche Distanz zwischen letzten in einem solchen Riß bestehenden Brücken der Korngrenzenphase und ersten Löchern der Phase an der Rißspitze konnte sich dabei über mehrere Körner erstrecken. Die in den Riß hineinreichenden Ausbuchtungen der Phase in Abb. 5.42 sind Reste solcher ehemals vorhandener Brücken, die nach dem Einschnüren gerissen sind. Eine das Wachsen der Löcher in der Korngrenzenphase illustrierende Sequenz von Videoaufnahmen ist in Abb. 5.43 zusammengestellt. Während der Riß an der Stelle A schon eine deutliche Ausdehnung von über $0,1 \mu\text{m}$ hat, sind die in

Rißausbreitungsrichtung
 liegenden Löcher in der Korngrenzen-Phase (B und C) in Abb. (a) noch kaum zu erkennen. Diese beiden Löcher wachsen mit fortschreitender Dehnung und haben in Abb. (e) bereits eine Breite von ca. 0,5 μm senkrecht zur Korngrenze. Der zeitliche Abstand zwischen den Abbildungen (a) und (e) beträgt 9 min. Zwar ist diese

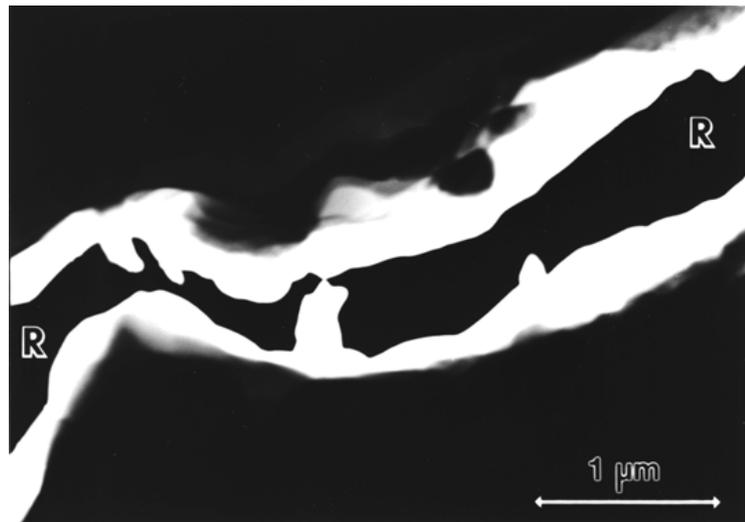


Abb. 5.42: Diffuse Dunkelfeld-Abbildung einer während einer In-situ-Dehnung bei 1080°C aufgerissenen Korngrenze.

Zeitdifferenz mangels definiert handhabbarer Dehnungsrate bei den In-situ-Experimenten ohne quantitative Bedeutung, jedoch sind die bei den In-situ-Dehnversuchen praktizierbaren Dehnungsraten so klein, daß sie mit den Raten der makroskopischen Kriechexperimente vergleichbar sind. In Abb. 5.44 sind zwei Sequenzen (a-e und f-h) dargestellt, die das Einschnüren bzw. Reißen der zwischen zwei Löchern verbleibenden Brücken illustrieren. Die Risse in den Abbildungen (a) und (f) sind in bereits fortgeschrittenem Stadium und haben eine Breite von über 2 μm . Die Sequenz (f)-(h) zeigt, daß die amorphe Phase inhomogen aufgebaut sein kann und die Stelle, an der die Verbindung zwischen den beiden Rißufern durchtrennt wird, nicht immer in der Mitte derselben liegen muß.

Bemerkenswert ist das Verhalten der in der sich öffnenden Korngrenze liegenden SiO_2 -Einschlüsse. Während solche Einschlüsse bei der Verformung unter niedrigeren Temperaturen an einem der beiden Rißufern verankert bleiben und sich die andere Seite vom gegenüberliegenden Ufer trennt, ist bei höheren Temperaturen ein „Zerplatzen“ der Einschlüsse zu beobachten. In Abb. 5.45 ist ein während einer In-situ-Dehnung bei 1100°C entstandener, offener Riß in horizontaler Richtung zu sehen, der entlang mehrerer Einschlüsse verläuft. Während Einschuß C erhalten geblieben ist, sind die Einschlüsse A, B und D offensichtlich zerstört, ihre Reste sind auf beide Ufer des Risses verteilt.



Abb. 5.43: Das Aufreißen der Korngrenzenphase illustrierende Sequenz von Video-Aufnahmen eines In-situ-Dehnversuches bei 1100°C.

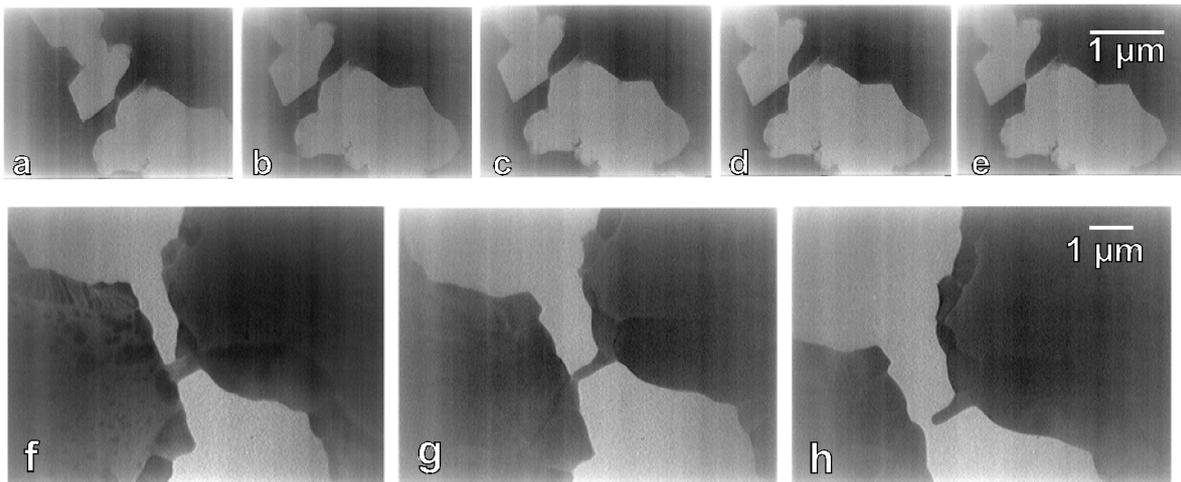


Abb. 5.44: Durchtrennen einzelner Verbindungen der Korngrenzenphase als letztes Stadium der Rißfortpflanzung in zwei Video-Sequenzen eines In-situ-Dehnexperimentes bei 1100°C.

Um Informationen über die chemische Zusammensetzung der beschriebenen Korngrenzenphase zu erhalten, wurden EDX-Analysen an einem Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) durchgeführt. Da das mit einer EDX-Sonde ausgerüstete TEM CM20-FEG wegen seiner geringeren Beschleunigungsspannung deutlich dünnere Proben erforderlich macht, als sie im HVEM bei den In-situ-Versuchen und Post-mortem-Untersuchungen durchstrahlbar wären, mussten die In-situ-Proben vor der EDX-Analyse nocheinmal mit Ionendünnung nachpräpariert werden. Da jedoch die während der In-situ-Dehnexperimente beobachtete amorphe Korngrenzenphase bevorzugt gedünnt wurde, war ein Studium an diesen auf Grund ihrer Ausdehnung über mehrere Mikrometer hervorragend geeignet scheinenden Folienstellen nicht mehr möglich und es mußte auf geschlossene Korngrenzen zurückgegriffen werden. Abb. 5.46 zeigt ein Linien-Scan senkrecht über eine Korngrenze (vertikaler Strich). Der fehlende Röntgenkontrast zwischen Korn und Korngrenze ist repräsentativ für sämtliche durchgeführten Scans. Im Vergleich zur EDX-Analyse der Korngrenze im unverformten Material (Abb. 5.27) fällt auf, daß die dort beobachteten erhöhten Eisen- und verringerten Molybdän-Konzentrationen im Hochtemperaturverformten Material verschwunden sind.

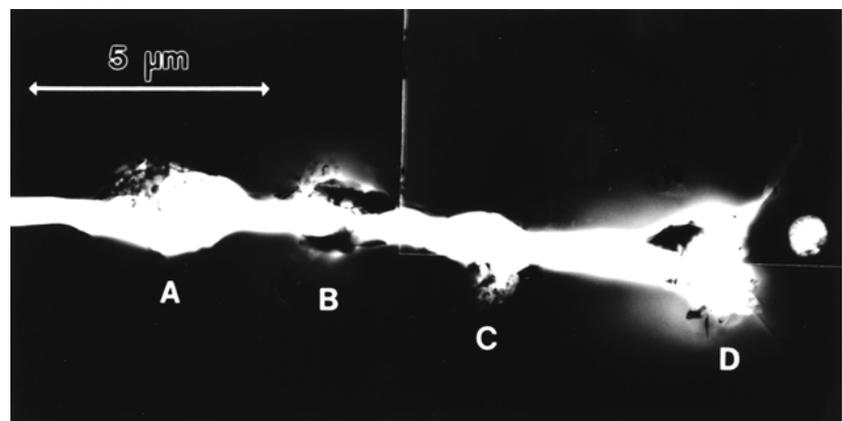


Abb. 5.45: Während eines In-situ-Dehnexperimentes entstandene Aufnahme eines entlang mehrerer Einschlüsse verlaufenden Risses (1100°C, unter 3N Dehnkraft).

Auch bei Post-mortem-Untersuchungen der In-situ-Proben im HVEM und von Folien, die aus bei über 1000°C verformten Druckproben präpariert wurden, waren keine Hinweise auf Verformungsmechanismen zu finden, die innerhalb des Kornes vonstättengingen. Die beobachteten Versetzungsstrukturen entsprachen den im unverformten Material vorgefundenen Anordnungen: radial aus den SiO₂-Einschlüssen heraustretende Versetzungen, wenige in Bändern aufgereichte Versetzungen und vereinzelt ausgedehnte Netzwerke von Versetzungen mit einer hohen Knotendichte.

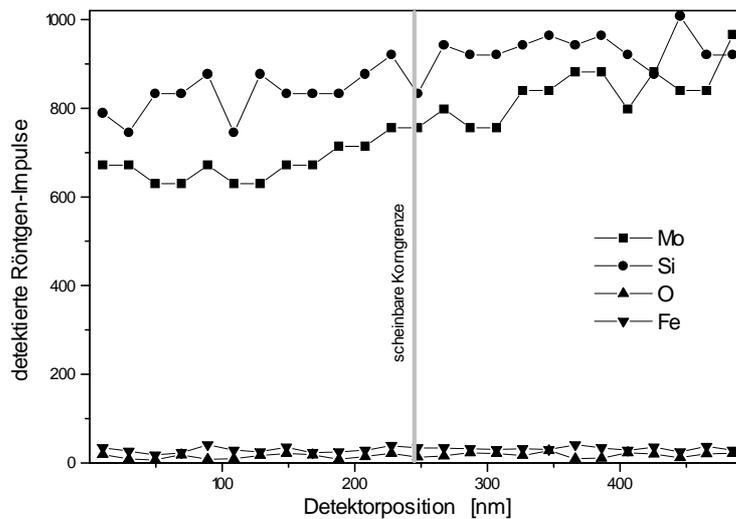


Abb. 5.46: Senkrecht über eine Korngrenze verlaufendes Linien-Scanning einer EDX-Analyse im TEM an einer bei 1250°C ($1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$) verformten Probe.

6. Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die bei verschiedenen Temperaturen und Spannungen aktiven Verformungsprozesse im polykristallinen MoSi_2 aus den mikroskopischen Untersuchungen verformter Proben, aus den Beobachtungen der In-situ-Dehnexperimente und aus den makroskopischen Druckversuchen abgeleitet.

Zwischen 1000°C und 1100°C zeigen Steifigkeit, Verfestigungskoeffizient und Fließspannung eine so grundlegende Veränderung in ihrer Temperaturabhängigkeit, daß diese nur durch einen grundlegenden Wechsel der stattfindenden Mikroprozesse zu erklären ist. Ein Wechsel des Gleitsystems, Beginnen von Kletterprozessen oder ähnliche Phänomene der Hochtemperaturverformung reichen zur Erklärung des Verhaltens im Übergangsbereich nicht aus.

Entsprechend der mikroskopischen Beobachtung von Versetzungsbewegung in den Körnern unterhalb 1000°C einerseits und mit Korngrenzendekohäsion verbundener, fehlender Anzeichen von Kornverformung über 1050°C andererseits bietet sich die folgende Vorstellung vom Material an:

Das polykristalline Material besteht aus vielflächigen Körnern, an deren Grenzflächen herstellungsbedingt eine erhöhte Eisen-Konzentration auf Kosten geringeren Molybdängehaltes vorhanden ist. Eine ausgedehnte Korngrenzenphase liegt bei Raumtemperatur nicht vor. Bei höheren Temperaturen und Druck finden jedoch Diffusionsprozesse statt, das Eisen diffundiert von den Korngrenzen weg und der Molybdänmangel wird ausgeglichen. Zwischen den Körnern bildet sich eine amorphe Phase aus SiO_2 , die eine stark temperaturabhängige Viskosität hat. Unter 1000°C ist die Zähigkeit der Korngrenzenphase so hoch, daß keine wesentliche Verformung in der Korngrenze möglich ist. Bei den sich einstellenden Spannungen wird Versetzungsgleiten aktiviert. Entsprechend der TEM- und EBSD-Untersuchungen ist davon auszugehen, daß Versetzungen bei allen Temperaturen zwischen 495°C und 1000°C auf $\{011\}$ - und $\{110\}$ -Ebenen gleiten. Oberhalb 1000°C sinkt die Viskosität der Korngrenzenphase jedoch auf solch geringe Beträge, daß eine viskose Verformung entlang der Korngrenzen bei geringerer Spannung einsetzt, als sie für die Aktivierung von Versetzungsgleiten innerhalb der Körner nötig wäre. Durch gegenseitige Verschiebung der Körner können Dehnungen von über einem Prozent erreicht werden.

Es ist auf Grund der prinzipiellen Unterschiede beider Verformungsprozesse vorteilhaft, Details der Verformung unter und über 1000°C getrennt zu diskutieren.

6.1. Mikroprozesse der plastischen Verformung von polykristallinem MoSi₂ unterhalb 1000°C

6.1.1. Versetzungsgleiten und Rißausbreitung während der plastischen Verformung

Licht-optische Mikroskopie, EBSD-Analysen und TEM-Studien haben gezeigt, daß die platische Verformung des untersuchten Materials unter 1000°C offensichtlich zu einem wesentlichen Teil von Versetzungsgleiten getragen wird. Als Gleitebenen wurden {011}- und {110}-Ebenen identifiziert. In verformten Proben hatten jene Versetzungen, die sich in einer Anordnung befanden, die Gleiten vermuten läßt, Burgersvektoren in $\langle 100 \rangle$ -Richtungen.

Auf den {011}-Gleitebenen sollten mit hoher Wahrscheinlichkeit die $\langle 100 \rangle$ -Versetzungen gegleiten sein. Dafür spricht nicht nur die TEM-Beobachtung jener Versetzungen im verformten Material, sondern auch die Tatsache, daß das {011} $\langle 100 \rangle$ -Gleitsystem durch eine Vielzahl von Autoren (siehe Kapitel 3.2) bei Verformungsuntersuchungen an polykristallinem MoSi₂ in den verschiedensten Temperaturbereichen gefunden worden ist. Das Auftreten von aus {110}-Ebenen bestehenden Gleitstufen auf der Oberfläche verformter Proben kann dagegen nicht durch die im TEM beobachteten $\langle 100 \rangle$ -Versetzungen erklärt werden. Sowohl $\langle 110 \rangle$ - als auch $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ -Versetzungen besitzen nach Tab. 3.2 ein großes d/b -Verhältnis und könnten bei entsprechenden Vorzeichen der Indizes auf den {110}-Ebenen gleiten. Es kann jedoch aus der stereographischen Projektion des diese Gleitstufen aufweisenden Kornes (Abb.5.33) geschlossen werden, daß die gleitenden Versetzungen eher $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ - als $\langle 110 \rangle$ -Burgersvektoren besaßen, da letzere wie im unteren Teil der stereographischen Projektion zu sehen, eine vernachlässigbare Komponente senkrecht zur Oberfläche haben und deshalb eine wesentlich größere Anzahl an $\langle 110 \rangle$ -Versetzungen zur Erzeugung einer Gleitstufe auflösbarer Höhe beitragen müßte, als dies bei den $\langle 111 \rangle$ -Versetzungen der Fall ist. Für das Auftreten des {110} $\langle 111 \rangle$ -Gleitsystems spricht auch die Konsistenz mit den zahlreichen in Kapitel 3.2 aufgeführten Ergebnissen anderer Autoren, während das Auftreten eines {110} $\langle 110 \rangle$ -Gleitsystems von keinem Autor bei der Polykristall-Verformung beschrieben wurde.

Wie im Abschnitt 2.3 beschrieben, hängt die Homogenität der Verformung polykristalliner Substanzen entscheidend von der Erfüllung des van-Mises-Kriteriums ab. Es soll deshalb zunächst diskutiert werden, in wie weit die beobachteten aktiven Gleitsysteme, {011} $\langle 100 \rangle$ und {110} $\langle 111 \rangle$, eine homogene Verformung erwarten lassen.

Den beiden Gleitsystemen entsprechen jeweils vier kristallographisch unterscheidbare Kombinationen von Gleitebene und -richtung:

$$(011)[100], (0\bar{1}1)[100], (101)[010] \text{ und } (\bar{1}01)[010] \text{ sowie}$$

$$(110)[1\bar{1}1], (1\bar{1}0)[111], (110)[\bar{1}11] \text{ und } (1\bar{1}0)[11\bar{1}].$$

Ausgedrückt in normierten Koordinaten ergeben sich für Gleitebenennormale und -richtung folgende Tripel:

$$1/\sqrt{7} [0\sqrt{6} 1][100], 1/\sqrt{7} [0\sqrt{6} 1][100], 1/\sqrt{7} [\sqrt{6} 01][010] \text{ u. } 1/\sqrt{7} [\sqrt{6} 01][010], \\ 1/4 [110][1\bar{1}\sqrt{6}], 1/4 [1\bar{1}0][11\sqrt{6}], 1/4 [110][\bar{1}1\sqrt{6}] \text{ u. } 1/4 [1\bar{1}0][11\sqrt{6}].$$

In eine Matrix der Form (27) gebracht, ergibt sich daraus

$$\frac{1}{7^2 4^4} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1/2\sqrt{6} & 0 & 1/2 \\ 0 & 0 & -1/2\sqrt{6} & 0 & 1/2 \\ 0 & 0 & 1/2\sqrt{6} & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2\sqrt{6} & 1/2 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 1/2\sqrt{6} & 1/2\sqrt{6} \\ 1 & -1 & 0 & -1/2\sqrt{6} & 1/2\sqrt{6} \\ -1 & 1 & 0 & 1/2\sqrt{6} & 1/2\sqrt{6} \\ 1 & -1 & 0 & 1/2\sqrt{6} & -1/2\sqrt{6} \end{pmatrix}.$$

Die Addition und Multiplikation geeigneter Zeilen ergibt schließlich eine Matrix vom Rang 4:

$$\frac{1}{7^2 4^4} \begin{pmatrix} 0 & 0 & \sqrt{6} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 4 & -4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{6} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{6} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{7^2 4^2 \sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Offenbar kann auch durch gemeinsames Wirken aller 8 Kombinationen keine Dilatation ϵ_{xx} unabhängig von ϵ_{yy} erreicht werden, das van-Mises-Kriterium ist durch Gleiten auf diesen Systemen nicht erfüllt.

Im Lichte dieser Schlußfolgerung kann die beobachtete Bildung von intergranularen Rissen nicht verwundern. Werden einem Korn verschiedene Dilatationskomponenten ϵ_{xx} und ϵ_{yy} durch Nachbarkörner aufgeprägt, kann es sich nicht entsprechend dieser verformen und die Korngrenze zu dem einen oder dem anderen Korn reißt auf.

Die aus den HVEM- und SEM (EBSD)-Beobachtungen gezogene Schlußfolgerung, daß allein Versetzungen mit $\langle 100 \rangle$ - und $1/2\langle 111 \rangle$ -Burgers-Vektoren gleitfähig sind, steht in Übereinstimmung mit den meisten Verformungsuntersuchungen an polykristallinem MoSi_2 anderer

Autoren, die in Kapitel 3.2 im einzelnen aufgeführt sind. Bemerkenswert ist, daß plastisches Fließen durch Aktivierung der genannten Gleitsysteme zwischen 495°C und 800°C im Polykristall erstmals beobachtet wurde. In diesem Temperaturbereich sind bisher lediglich Indenterversuche durchgeführt worden.

Die Tatsache, daß die Gleitstufen auf der Oberfläche der verformten Proben überhaupt lichtmikroskopisch auflösbar sind, deutet auf planare Gleitung hin, das heißt auf Gleitung der Versetzungen auf einzelnen bzw. mehreren eng beieinander liegenden Ebenen. Planare Gleitung tritt offensichtlich bei allen Temperaturen von 495°C bis 1000°C auf und sowohl im $\{011\}\langle 100\rangle$ - als auch im $\{110\}\langle 111\rangle$ -Gleitsystem. GUDER *et al.* (1999) beobachteten planare Gleitung im $\{110\}\langle 111\rangle$ -Gleitsystem in MoSi_2 -Einkristallen zwischen 600°C und 1000°C, die in In-situ-Dehnversuchen als Gleitung mit hoher Geschwindigkeit auch direkt beobachtet wurde. Das Auftreten planarer $\{110\}\langle 111\rangle$ -Gleitung ist damit kein spezifischer Polykristalleffekt, wogegen planare Gleitung im $\{011\}\langle 100\rangle$ -System im Einkristall nicht beobachtet worden ist, was jedoch an der $[201]$ -Verformungsrichtung bei GUDER *et al.* (1999) liegen kann. Das Gleiten vieler Versetzungen auf dicht benachbarten Ebenen kann dazu führen, daß beim Aufstauen der Versetzungen an der als Hindernis wirkenden Korngrenze sehr große lokale Spannungen erreicht werden. Können im benachbarten Korn wegen des nicht-befriedigten van-Mises-Kriteriums keine Versetzungen gleicher Gleitkomponente erzeugt werden, reißt die Korngrenze unter den hohen Spannungen des Versetzungs-Aufstaus auf.

Das Fehlen von $\frac{1}{2}\langle 331\rangle$ -Versetzungen, trotz gezielter Suche bei den Versetzungsanalysen im HVEM, bestätigt, daß diese in Einkristallen zur Verformung beitragenden Versetzungen im Polykristall nicht aktiviert werden. MALOY und MITCHELL (1993) fanden $\frac{1}{2}\langle 331\rangle$ -Versetzungen nur bei Einkristallverformung entlang der $\langle 001\rangle$ -Achse, weil in diesem Falle die Schmid-Faktoren der leichter aktivierbaren $\{011\}\langle 100\rangle$ und $\{110\}\langle 111\rangle$ -Gleitsysteme Null sind. Offensichtlich findet jedoch eine Aktivierung in den Polykristallkörnern mit $\langle 001\rangle$ -Orientierung zur Druckrichtung nicht statt. Es ist anzunehmen, daß der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten in dem Polykristall-spezifischen Nicht-Erreichen der kritischen Schubspannung der Gleitsysteme von $\frac{1}{2}\langle 331\rangle$ -Versetzungen liegt. Diese beträgt nach Abb. 3.3 bei 1000°C 450 MPa und steigt mit abnehmender Temperatur steil auf 700 MPa bei 900°C an. Bis äußere Spannungen erreicht sind, die im $\langle 001\rangle$ -orientierten Korn ein Gleiten der $\frac{1}{2}\langle 331\rangle$ -Versetzungen aktivieren würden, dürften sich die anders orientierten Nachbarkörner mittels der leichteren $\{011\}\langle 100\rangle$ und $\{110\}\langle 111\rangle$ -Gleitsysteme soweit verformt haben, daß wegen der fehlenden Erfüllung des van-Mises-Kriteriums die Materialkontinuität an den Grenzen

zum $\langle 001 \rangle$ -orientierten Korn bereits gestört ist und damit die für eine Aktivierung der $\frac{1}{2}\langle 331 \rangle$ -Versetzenngen notwendigen hohen Spannungen gar nicht mehr auf das $\langle 001 \rangle$ -orientierte Korn übertragen werden können.

In Verallgemeinerung des im letzten Absatz gesagten auf alle möglichen Kornorientierungen folgt, daß in einem beliebig orientierten Korn nur dann Versetzungsgleiten möglich ist, wenn in günstiger orientierten benachbarten Körnern zuvor nicht zu große Dehnungsbeträge erreicht worden sind, da sonst der Kraftschluß über die betreffende Korngrenze immer mehr abnimmt. Dies erklärt auch die zum Teil sehr unterschiedlichen Versetzungsdichten in verschiedenen Körnern. Von Korn zu Korn stark variierende Versetzungsdichten haben schon MITCHELL *et al.* (1992) beschrieben. Sie führen dies allerdings auf einen erhöhten Anteil des Korngrenzengleitens oder eine schnelle Erholung durch Versetzungsannihilationen zurück.

Das beobachtete $\{011\}\langle 100 \rangle$ -Gleitsystem wird von allen in Kap. 3.2 aufgeführten Autoren in Polykristallen unter 1000°C als primäres Gleitsystem angesehen. Die zitierten Autoren beobachteten $\{011\}\langle 111 \rangle$ - oder andere $\{0kl\}\langle 100 \rangle$ -Gleitsysteme als sekundäre Systeme, ohne jedoch ausdrücklich zu erwähnen, ob auch Körner mit zwei verschiedenen Systemen beobachtet wurden oder ob das sekundäre System nur in jenen Körnern auftritt, in denen keine Gleitung auf dem primären System aktiviert worden ist. Im Rahmen der EBSD-Analysen dieser Studie wurden bei keiner Temperatur Ebenen des $\{011\}\langle 111 \rangle$ -Gleitsystems in einem Korn mit Gleitstufen des $\{011\}\langle 100 \rangle$ -Systems gefunden. Beide hier beobachteten Gleitsysteme sind damit im Sinne des bei Einkristallen verwendeten Begriffs als primäre Systeme im jeweiligen Korn, in dem sie auftreten, anzusehen. Welches der beiden Systeme in einem bestimmten Korn aktiviert wird, hängt wegen des Schmid-Faktors von der Orientierung dieses Korns relativ zur Druckachse ab. Andererseits ließe sich eine geringere Vielfalt an Gleitebenen in dieser Arbeit durch Ausbleiben von Klettern und Quergleiten zufriedenstellend erklären, da sowohl Klettern als auch Quergleiten in Polykristallen bislang nicht bei Temperaturen unter 900°C [CAMPBELL *et al.* (1994)] oder unter noch höheren Temperaturen, 1200°C bei MALOY *et al.* (1992) und 1400°C bei EVANS *et al.* (1997), beobachtet wurde, also erst oberhalb solcher Temperaturen auftritt, bei denen in dieser Arbeit wegen der sich verringern- den Viskosität der Korngrenzenphase keine Versetzungsbewegung mehr beobachtet werden konnte.

Nach EVANS *et al.* (1997) sind bei steigenden Temperaturen einsetzende Kletterprozesse eher für den Spröd-Duktil-Übergang verantwortlich als eine mit der Temperatur zunehmende Aktivität der Gleitsysteme. Definiert man Sprödigkeit als Ausbleiben von Fließen, liegt die Spröd-Duktil-Übergangs-Temperatur bei einer Dehnungsrate von $2,5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ bei 650°C oder

sogar darunter, da bei dieser Temperatur Fließen über einen Dehnungsbereich von 0,5% erreicht worden ist. Damit muß der Annahme, daß Klettern für den Übergang verantwortlich ist, widersprochen werden. Auch ohne Beiträge von Versetzungklettern ist eine, wenn auch mit intergranularen Rissen verbundene, plastische Verformung des MoSi₂-Polykristalls möglich. Zweifellos sollte jedoch einsetzendes Klettern bei höheren Temperaturen die aus der Nichterfüllung des van-Mises-Kriteriums erwachsenden Defizite einer rißfreien Verformung ausgleichen, also den Übergang zu homogener Verformung des Polykristalls bestimmen.

In der Abb. 5.10 sind die aus Relaxationsversuchen bei verschiedenen Temperaturen gewonnenen Relaxationskurven in halblogarithmischer Darstellung gezeigt, wobei zwischen ersten Relaxationen, „wiederholten“ Relaxationen und solchen nach Erreichen einer erneuten Streckgrenze unterschieden ist. Da die Anfänge der Relaxationskurven durch die konstante Dehnungsrate vor der Relaxation aufgeprägt sind, unterscheiden sich bei gleicher Temperatur und vorheriger Dehnungsrate aufgenommene Relaxationskurven in ihren Anfängen nicht. Die Verschiebung zwischen Relaxationskurven gleicher Temperatur und unterschiedlicher Dehnung entspricht der bereits in Kapitel 5 erwähnten Verfestigung bzw. Entfestigung zwischen den jeweiligen Relaxationsversuchen.

Bei Annahme eines endlichen Relaxationsvermögens des Materials sollte die Relaxationsrate kontinuierlich sinken, bis sie bei der betreffenden bleibenden Spannung Null wird. Da in diesem Falle $\ln(-\dot{\sigma}) \rightarrow -\infty$ wäre, ist eine konvexe Krümmung der Kurve zur σ -Achse zu erwarten. Die in Abb. 5.10 dargestellten Relaxationskurven weisen jedoch im gesamten Temperaturbereich von 495°C bis 1000°C eine mehr oder wenig starke konkave Krümmung auf. Falls sich dieses Verhalten fortsetzen würde, bedeutet dies eine vollständige Relaxierbarkeit der Probe, da die Spannung mit einer endlichen Relaxationsgeschwindigkeit bis auf Null abnehmen würde.

Es sind durchaus andere Materialien bekannt, die in bestimmten Temperaturbereichen konkaves Relaxationsverhalten zeigen. Nach KOCKS (1976) wird die Konkavität dabei durch dynamische Erholung gedeutet. Nimmt die plastische Dehnungsrate mit fortschreitendem Relaxieren ab, kann ein Erholungsprozeß bestimmend werden, der zu einer langsameren Abnahme der Relaxationsraten führt. Von MoSi₂-Einkristallen ist konkaves Relaxationsverhalten im Temperaturbereich der Fließspannungsanomalie bekannt, das in einem anderen, auch bei anderen intermetallischen Verbindungen angewandten Konzept durch Wechselwirkung gleitender Versetzungen mit Punktdefekten erklärt wird [MESSERSCHMIDT *et al.* (1999)]. Die Energie einer Versetzung kann am geringsten sein, wenn der Versetzungskern

eine hohe Anzahl intrinsischer Punktdefekte enthält. Wenn sich eine solche Versetzung bewegt, bewirkt die Punktdefektwolke eine mit wachsender Versetzungsgeschwindigkeit zunehmende Reibungsspannung. Nimmt man an, daß die plastische Verformungsrate proportional zur Versetzungsgeschwindigkeit ist, nimmt die Dehnungsratenempfindlichkeit r der Fließspannung in diesem Zustand mit wachsender Dehnungsrate ab und die Krümmung der Relaxationskurve wird konkav zur Spannungsachse.

Zur Untersuchung der Ursachen der beim MoSi_2 -Polykristall auftretenden anomalen Konkavität wurde das in Abb. 5.11 dargestellte außerordentlich lange Relaxationsexperiment innerhalb eines Verformungsversuches bei 784°C durchgeführt. Es zeigte sich, daß während des Relaxierens zeitlich diskrete Spannungsabfälle erfolgen, die die Relaxationskurve zu höheren Verformungsraten verschieben und damit Ursache der Konkavität zur Spannungsachse sein könnten. Es erfolgt mit anderen Worten eine „Terrassierung“ der Spannungs-Zeit-Kurve: zwischen Abschnitten praktisch abgeschlossener Relaxation ereignen sich Spannungsabfälle, die integriert eine nicht verschwindende Relaxationsrate suggerieren. Als die Spannungsabfälle verursachender Prozeß kann stabile Rißausbreitung angenommen werden. Die Verformungsrate im Bereich des mit D bezeichneten Spannungsabfalls in Abb. 5.11 ist mit weniger als $1 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ für instabile Rißausbreitung viel zu klein.

Dabei gibt es natürlich keinen Grund, warum die Rißausbreitung bevorzugt während der Relaxationen erfolgen soll. Vielmehr wird die Auflösung der Rißausbreitung im fortgeschrittenen Relaxationsversuch mit seinen geringen Spannungsänderungsraten einfacher meßbar sein als während Verformung mit konstanter Dehnungsrate und einem entsprechendem Belastungs- oder Verfestigungsanstieg. Tatsächlich lassen sich qualitativ ähnliche Spannungsabfälle unter konstanter Verformungsrate ebenso beobachten. In Abb. 6.1 ist ein Ausschnitt der bei 866°C aufgenommenen Verformungskurve aus Abb. 5.4 vergrößert dargestellt. Sowohl vor Erreichen der Fließgrenze (I.) als auch jenseits der unteren Streckgrenze bei beginnender Verfestigung (II.) ereigneten sich Spannungsabfälle, die wegen fehlender, sich typischerweise sofort anschließender Wiederrücknahme nicht durch Maschinenschwingen erklärbar sind.

Da die bei der Rißausbreitung verursachten Spannungsabfälle im Relaxationsexperiment im Rauschbereich liegen bzw. durch das

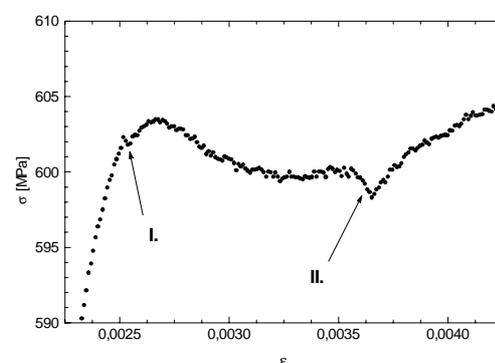


Abb. 6.1: Spannungsabfälle durch Rißgeneration während Verformung bei 866°C .

Lastinkrement aus Abschnitt 5.1.2 nicht auflösbar sind, ist eine Separation der durch Rißausbreitung verursachten Relaxationsraten-Erhöhung nicht möglich. Damit kann nicht ausgeschlossen werden, daß auch die in MoSi_2 -Einkristallen beobachtete Punktdefektwolke um Versetzungen und die dadurch erzwungene viskose Bewegung der Versetzungen einen Beitrag zur Ratenerhöhung beim Relaxieren liefert und damit ein weiterer Grund für die Konkavität sein kann.

6.1.2. Vergleich von Poly- und Einkristallplastizität

Nach Gl. (31) kommt bei der Verformung eines Polykristalls zur dem jeweiligen Einkristall entsprechenden Fließspannung ein Spannungsbeitrag hinzu, der seine Ursache in der die Gleitung behindernden Wirkung der Korngrenzen hat. Bei einer durchschnittlichen Korngröße von $40\ \mu\text{m}$ und einem negativen Exponenten p in Gl. (31) kann dieser Beitrag jedoch vernachlässigt werden und die Fließspannung über den mittleren Orientierungsfaktor nach Gl. (25) aus den kritischen Schubspannungen der Einkristalle berechnen werden. Abb. 6.2 zeigt die aus den Schubspannungen von Abb. 3.3 (ITO *et al.*, 1996) mit dem Taylor-Faktor berechneten Polykristall-Fließspannungen für jene beiden Fälle, daß nur das $\{011\}\langle 100\rangle$ - oder nur das $\{110\}\langle 111\rangle$ -Gleitsystem wirkt, sowie die gemessenen Fließspannungen nach Abb.

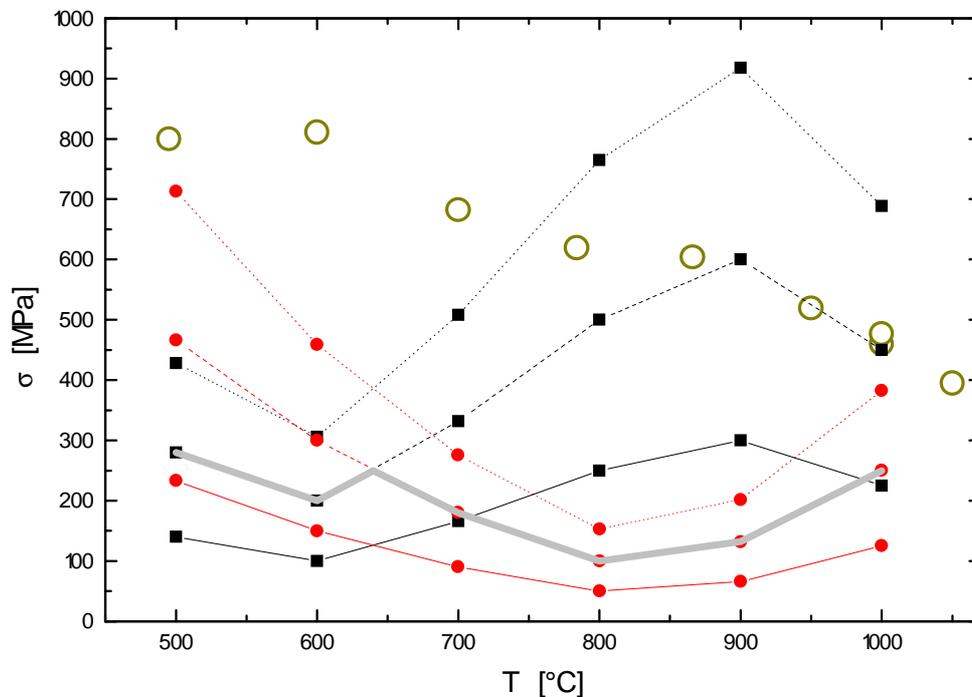


Abb. 6.2: Experimentell bestimmte Polykristall-Fließspannungen (große Kreise) im Vergleich mit den kritischen Schubspannungen (durchgezogene Linien), den Fließspannungen in vorteilhaft orientierten Körnern (gestrichelt) und den durch Multiplikation mit dem Taylor-Faktor erhaltenen Werten (gepunktet) für $\{011\}\langle 100\rangle$ - (Quadrate) und $\{110\}\langle 111\rangle$ -Gleitung (Kreise).

5.14. Obwohl Gleitung im $\{011\}\langle 100 \rangle$ -System beobachtet wurde, liegt die gemessene Fließspannung zwischen 750°C und 1000°C unter der für dieses System im Polykristall zu erwartenden Fließspannung. Offensichtlich ist der Taylor-Faktor $m_T=3,06$ trotz Vernachlässigung des Korngrenzenanteils zu hoch, um die Plastizität des Polykristalls treffend zu beschreiben. Grund dafür ist, daß in den bezüglich dieses Gleitsystems ungünstig orientierten Körnern in vielen Fällen Gleitung auf dem $\{110\}\langle 111 \rangle$ -Gleitsystem möglich ist. Da in ein und derselben polykristallinen Probe je nach Kornorientierung unterschiedliche Gleitsysteme aktiviert sind, überlagern sich die kritischen Schubspannungen der einzelnen Systeme entsprechend ihrem korn-individuellen Schmid-Faktor und führen zu einer resultierenden Fließspannung.

Nimmt man an, daß beide Gleitsysteme gleichzeitig, aber in verschiedenen Körnern, aktiviert sind, sollte die niedrigste Schubspannung in den dafür am günstigsten orientierten Körnern die im Druckexperiment gemessene Fließspannung bestimmen. Dem entspricht die dicke, graue Linie in Abb. 6.2. Die mit einem günstigsten Schmid-Faktor $m_{SF}=0,5$ berechneten Fließspannungen für die beiden Systeme sind als gestrichelte Linien in Abb. 6.2 eingezeichnet. Offensichtlich entsprechen die gemessenen Fließspannungen zwischen 900°C und 1000°C gerade den Spannungen, die zur Aktivierung des $\{011\}\langle 100 \rangle$ -Systems in den günstigst orientierten Körnern nötig sind. Damit wäre das Auftreten der $\{011\}\langle 100 \rangle$ -Gleitung auf der bei 1000°C verformten Probe gerade noch erklärbar, allerdings nur unter der oben vereinbarten Vernachlässigung des Korngrenzen-Spannungsbeitrags σ_{gb} .

Nach Abb. 6.2 zeigen die Gleitsysteme $\{011\}\langle 100 \rangle$ und $\{110\}\langle 111 \rangle$ zwischen 600°C und 900°C bzw. zwischen 800°C und 1100°C eine mit steigender Temperatur anomal zunehmende kritische Schubspannung. Bei den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Fließspannungen liegt im Bereich zwischen 800°C und 900°C ein Plateau der Fließspannung in Form eines Intervalles praktischer Temperaturunabhängigkeit vor (Bereich Ia in Tab. 5.1). Dieser Temperaturbereich stimmt hervorragend mit der Überlagerung der von ITO *et al.* (1995) beschriebenen Bereiche überein: zwischen 800°C und 900°C nimmt die kritische Schubspannung beider Systeme mit steigender Temperatur zu. Wäre ein einzelnes Gleitsystem im Polykristall dominierend, sollte dessen Einkristall-Fließspannungsanomalie auch in der Fließspannungs-Temperatur-Kurve des Polykristalls als Anstieg der Fließspannungen erkennbar sein. Da aber beide Gleitsysteme gemeinsam aktiv sind, „verschmieren“ die Anomalien des Einkristalls in der Polykristall-Kurve zu einem Plateau.

Bestehen bleibt das Problem der großen Abweichung zwischen den gemessenen Fließspannungen und der zu erwartenden Fließspannung, die durch das günstigste Gleitsystem im am

vorteilhaftesten orientierten Korn bestimmt ist, also der grauen Linie in Abb. 6.2 entspricht. Das anzunehmende Ausbleiben von Gleiten in den in harter Kristallrichtung orientierten Körnern kann den Unterschied nicht erklären, da die dort stark zunehmende innere Spannung lediglich den Verfestigungskoeffizienten des Polykristalls beeinflusst, nicht aber den durch vorteilhaft orientierte Körner bestimmten Fließbeginn. Offenbar muß im Polykristall eine die Aktivierung der Gleitsysteme behindernde Situation auftreten, die in Einkristallen nicht vorliegt.

Eine mögliche Erklärung ist die Behinderung des Gleitens durch im Korn befindliche Punktdefekte. Das bei hohen Temperaturen und Drücken von den Korngrenzen ins Korn diffundierende Eisen kann die Beweglichkeit der Versetzungen auf Grund seiner Diffusionsfähigkeit nicht stark genug einschränken, jedoch könnten andere Verunreinigungen wirksam sein. Ein von Defekten im Korn stammender Spannungsbeitrag könnte auch die gegenüber den Einkristallen sehr hohen Dehnungsratenempfindlichkeiten r der Fließspannung erklären. GUDER *et al.* (1999) bestimmten für MoSi₂-Einkristalle Werte von 3 bis 5 MPa für r bei Temperaturen zwischen 600°C und 990°C und Gleitung im {110}<111>-System.

Eine andere Erklärung der hohen Fließspannungen im Polykristall ist im Zusammenhang mit den in Abb. 5.1 dargestellten Belastungskurven möglich. Oberhalb 600°C wurden bereits weit unterhalb der Fließspannung abnehmende Differenzenquotienten $\Delta\sigma/\Delta\varepsilon$ gemessen. Dieser Umstand könnte darauf hindeuten, daß in einigen Körnern Fließen bereits bei wesentlich geringeren Spannungen als denen der oberen Streckgrenze einsetzt. Damit wären die gemessenen Spannungen aus Abb. 6.2 keine Fließspannungen im Sinne beginnenden Fließens sondern jene Spannungen, bei denen Fließen in der Mehrzahl der Körner einsetzt und damit makroskopisch meßbar wird.

6.1.3. Abschätzung der elastischen Moduln aus den Verformungsexperimenten

Die experimentelle Bestimmung von Elastizitätsmoduln erfolgt gewöhnlich durch Messung der Laufzeiten von Ultraschallimpulsen. Dieses Verfahren liefert weniger mit Fehlern behaftete Ergebnisse als die Bestimmung aus Verformungsexperimenten. Da sich bei den hier vorgestellten Experimenten jedoch ohne großen Aufwand Werte der Steifigkeiten ergaben, sollen sie kurz im Kontext der beiden in Abschnitt 3.3 angegebenen Literaturwerte für den Elastizitätsmodul diskutiert werden.

Die aus Abb. 5.2.a abzulesenden Belastungs-Steifigkeiten liegen im gesamten Temperaturbereich von 495°C bis 1000°C unter den Literaturwerten für den Elastizitätsmodul. Die aus

den Entlastungskurven berechneten Steifigkeiten in Abb. 5.2.b haben zwischen 600°C und 1200°C einen Mittelwert von 342 ± 11 GPa, bei einer geringen Abhängigkeit von der Verformungstemperatur. Da vor den Entlastungen Relaxationen durchgeführt wurden und die plastischen Dehnungsraten im Laufe der Relaxationen so weit abnehmen, daß die Entlastungsraten praktisch als elastische Dehnungsraten angesehen werden können, ist der Fehler durch plastische Verformungsanteile vernachlässigbar, würde aber ansonsten auch zu großen anstatt zu kleinen Steifigkeiten führen. Ursachen des kleineren Modul-Wertes sind daher in technologisch bedingten Fehlern, wie dem Eindringen der Probe in die SiC-Stempel oder dem plastischen Beseitigen der Probenballigkeit, zu suchen.

Während die aus den Entlastungen ermittelten Steifigkeiten eine weitgehende Unabhängigkeit von der (negativen) Dehnungsrate zeigen, wie es auch für den Elastizitätsmodul anzunehmen ist, ist die Dehnungsratenabhängigkeit der aus den Belastungen berechneten Steifigkeiten nicht vernachlässigbar. Wertet man nämlich die Kriechversuche aus Abb. 5.19 bezüglich der Steifigkeit aus, ergeben sich für die drei Temperaturen Werte von 285 GPa (900°C), 255 GPa (1000°C) und 217 GPa (1100°C). Die Belastungsrate von $8,8 \text{ MPa s}^{-1}$ entspricht bei der für 900°C ermittelten Steifigkeit von 285 GPa einer Dehnungsrate von ca. $3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Diese Steifigkeiten liegen deutlich über den in Abb. 5.2.a für Belastung mit $2,5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ dargestellten Werten.

Die scheinbare Abnahme des Modul bei abnehmenden Temperaturen kann nur durch spannungsabbauende Prozesse, wie Rißausbreitung, plausibel erklärt werden.

Die geringen Steifigkeiten bei höheren Temperaturen scheinen durch die abnehmende Viskosität der Korngrenzen bedingt und werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

6.2. Mikroprozesse der plastischen Verformung von polykristallinem MoSi₂ oberhalb 1000°C

Wie am Anfang dieses Kapitels beschrieben, nimmt die Viskosität der sich bei hohen Temperaturen bildenden Korngrenzenphase oberhalb 1000°C so weit ab, daß viskose Korngrenzendekohäsion bei geringeren Spannungen einsetzt, als sie zur Aktivierung von Gleitsystemen innerhalb der Körner notwendig wären. Damit ist eine einschneidende Veränderung im mechanischen Verhalten des Materials verbunden: Die Steifigkeit der Probe nimmt rasch ab, die Fließspannung sinkt mit 3 MPa K^{-1} bis auf 12 MPa bei 1250°C, nach Fließbeginn setzt eine anhaltende Entfestigung des Materials ein, während der Verformung reißen die Korngrenzen auf und Gleitspuren sind auch nach Verformung über 1% nicht mehr auf der Oberfläche zu finden.

Entsprechend Abb. 5.41.b sind die unter diesen Spannungen nicht plastisch verformbaren Körner von einer geschlossenen Korngrenzenphase umgeben. Diese Ausgangssituation ist bei (A) zu sehen, die Korngrenzenphase ist entlang der dortigen Flächen beim späteren Raumtemperaturbruch glatt und ohne Hohlräume gebrochen. Da die Körner selbst nicht verformbar sind, erfolgt die Längenänderung entlang der Druckachse durch Herausdrücken von Körnern senkrecht zur Druckrichtung. Dies geschieht durch Dehnung der Korngrenzenphase von parallel zur Druckrichtung liegenden Korngrenzen, wobei durch lokales Aufreißen große Dehnungen erreicht werden können. An der Stelle (B) der Abb. 5.41.b wurde dieses Stadium erreicht: die Hohlräume in der Korngrenzenphase sind schon sehr groß, aber dazwischen befinden sich noch zusammenhängende „Brücken“ aus der Korngrenzenphase, die nach Sprödbruch bei Raumtemperatur eine glatte Bruchfläche aufweisen. Die bei (C) in die Tiefe der Abbildung hineinlaufende Kornoberfläche weist dagegen eine andere Struktur auf, die Verbindungen zwischen den Hohlräumen der Korngrenzenphase sind abgerundet. Diese Struktur kann nur durch vollendete Korngrenzendekohäsion erklärt werden. Die Dehnungen sind so groß geworden, daß die Phase über die gesamte Korngrenzenfläche auseinandergerissen wurde. Der zuletzt beschriebene Riß dürfte damit bereits vor dem Raumtemperaturbruch bestanden haben.

Obwohl eine Äquivalenz von Korngrenzendekohäsionsmechanismen im Inneren einer makroskopischen Druckprobe und in einer nur 1 µm starken In-situ-Dehnungsprobe nicht selbstverständlich zu erwarten ist, wird die eben beschriebene Vorstellung durch die In-situ-

Experimente gestützt. Die glatten Bruchflächen der Abb. 5.41.b entsprechen einem Fortschreiten der Korngrenzendekohäsion bis zum Stadium des Video-Bildes Abb. 5.44.g, die abgerundeten Flächen dagegen dem des Bildes Abb. 5.44.h, wo deutlich die wahrscheinlich Oberflächenspannungs-induzierte Abrundung der gerade gerissenen Verbindung zu sehen ist.

Offenbar ist das Spannung-Dehnungs-Verhalten damit wesentlich von der Elastizität und Viskosität der Korngrenzenphase abhängig, die vermutlich aus SiO_2 besteht, das möglicherweise aus den zerstörten SiO_2 -Einschlüssen an den Korngrenzen stammt. Da das Fließen des Materials ohne Aktivierung von Versetzungsgleiten geschieht, kann es nicht mehr mit Mitteln der Versetzungsdynamik beschrieben werden. Eine Diskussion der Verformung soll deshalb an Hand der in Kapitel 2.4 eingeführten rheologischen Modelle erfolgen. Stellt man sich den bei Temperaturen oberhalb 1000°C zu verformenden Polykristall als System ausschließlich elastisch verformbarer Körner vor, die sich in einer elastisch und anelastisch verformbaren Korngrenzenphase befinden, bietet sich eine Beschreibung durch den visko-elastischen Standardfestkörper an. Als Parameter sollen der Elastizitätsmodul der Körner, der Elastizitätsmodul der Korngrenzenphase und die Viskosität der Korngrenzenphase dienen.

Das tatsächliche Verformungsverhalten widerspricht dem visko-elastischen Standardkörper jedoch in drei wesentlichen Punkten: Zum ersten widerspricht das Auftreten einer nicht verschwindenden stationären Rate im Kriechversuch dem zu erwartenden Kriechverhalten des visko-elastischen Standardfestkörpers. Im Kriechexperiment sollte sich entsprechend Gl. (32) nach genügend langer Zeit eine konstante Dehnung einstellen. Zum zweiten kehrt der visko-elastische Standardfestkörper bei Entlastung in seinen Ausgangszustand zurück, die erzielten Dehnungen sind vollständig reversibel. Tatsächlich zeigten jedoch auch die bei hohen Temperaturen verformten Proben nach Entlastung eine bleibende plastische Dehnung. Schließlich widerspricht zum dritten auch das Auftreten einer Entfesigung der Verformung des Standardfestkörpers unter konstanter Dehnungsrate nach Gl. (33).

Diese drei im Widerspruch zum visko-elastischen Standardfestkörper stehenden, makroskopisch beobachteten Eigenschaften lassen sich durch Korngrenzendekohäsion erklären, wie Abb. 5.40 illustriert: Reißt die sich viskos ausdehnende Korngrenzenphase wie beschrieben auf, so können lokal sehr große Dehnungen erreicht werden. Wird die äußere Last entfernt, zieht sich die Korngrenzenphase wieder zusammen. War die Entfernung zwischen den Körnern unter Spannung jedoch groß genug, kann es passieren, daß das reversible Schließen der aufgerissenen Korngrenze nicht mehr paßgenau funktioniert und die Rauigkeit der Korngrenzenfläche die Wiederherstellung des ursprünglichen Zustandes verhindert. In der Abb. 5.40 ist ein solcher mehr als $10\ \mu\text{m}$ breiter, irreversibler, intergranularer Riß zu sehen.

Die Dekohäsion der Korngrenzen bewirkt einen zusätzlichen, irreversiblen Dehnungsbeitrag, der im Kriechversuch als stationäre Rate gemessen wird. Auch die auftretende Entfestigung kann durch Dekohäsion verstanden werden, indem die Entfestigung als Verringerung des effektiven Querschnitts

$$A_{\text{effektiv}}(\varepsilon) = \alpha(\varepsilon) A_0 \quad (48)$$

durch zunehmendes Aufreißen der Korngrenzen aufgefasst wird. Unter effektivem Querschnitt soll hierbei der tatsächlich spannungstragende Anteil des durch Herausdrücken einzelner Körner makroskopisch scheinbar zunehmenden Proben-Querschnittes verstanden werden. In Abb. 6.3 ist am vereinfachten Beispiel einer aus fünf Körnern bestehenden Probe gezeigt, daß nach dem Herausdrücken der beiden oberen Körner die horizontale Ausdehnung der Probe zwar zunimmt, die schraffierte effektive Fläche aber, das heißt jene, die eine Kraft von Korn zu Korn übertragen kann, abnimmt.

Da die gemessene Spannung der aus Last F und Anfangsquerschnitt A_0 berechneten „technischen“ Spannung

$$\sigma_{\text{tech}}(\varepsilon) = \frac{F}{A_0}$$

entspricht, bewirkt die Abnahme der effektiven Querschnittsfläche, daß die tatsächlich wirksamen Spannungen größer als σ_{tech} sind. Die technische Spannung muß mit $\alpha(\varepsilon)$ korrigiert werden:

$$\sigma_{\text{tech}} = \alpha(\varepsilon) \sigma \quad (49)$$

Die mathematische Struktur der Korrekturfunktion kann nur geschätzt werden. Wie im

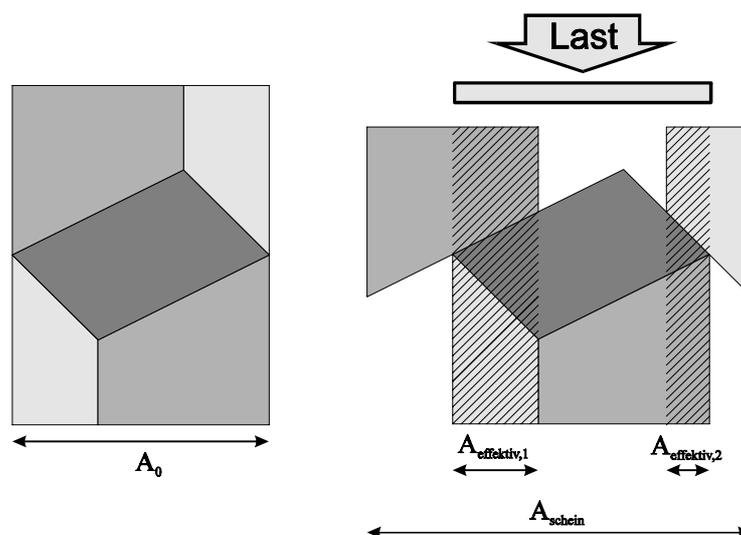


Abb. 6.3: Modell zur Korngrenzendekohäsion. Während die scheinbare Querschnittsfläche A_{schein} durch Herausdrücken einzelner Körner zunimmt, wird die effektive Querschnittsfläche A_{effektiv} durch die Bildung von Hohlräumen geringer.

Anhang 1 ausführlich gezeigt, ist eine Dehnungsabhängigkeit der Form

$$\alpha(\varepsilon) = \frac{I}{I - \varepsilon} - \frac{A_H}{A_0} \quad (50)$$

zu erwarten. Dabei ist A_H die Summe aller Rißflächen im Probenquerschnitt.

Mit Gl. (50) ist die durch den Querschnitt-Effekt bewirkte Spannungserhöhung durch Korngrenzendekohäsion beschrieben. Gl. (50) beschreibt aber nicht die zum Aktivieren der Dekohäsion notwendige Spannung. Die Korngrenzendekohäsion wird im Kriechversuch als stationäre Kriechrate gemessen, wobei diese Rate wegen Gl. (47) proportional der anliegenden Spannung ist. Damit gehorcht die Korngrenzendekohäsion einem Newtonschen Reibungsgesetz der Form (11) und kann somit als zusätzliches Dämpfungsglied im rheologischen Modellkörper berücksichtigt werden.

Nimmt man eine additive Verknüpfung

$$\varepsilon = \varepsilon_{rev.} + \varepsilon_{irrev.} \quad (51)$$

von reversibler, visko-elastischer und irreversibler, dekohäsiver Dehnung¹ an, müsste das zusätzliche Newtonsche Element in Reihe zum visko-elastischen Standardfestkörper geschaltet werden. Damit ergäbe sich ein Burgers-Körper nach Abb. 2.4.c, dessen Viskositäten η_1 und η_2 sinnvoller Weise gleich sein müssten, da sie beide unterschiedliche Verformungsarten der gleichen Korngrenzenphase repräsentieren.

Der Burgers-Körper erklärt die stationäre Kriechrate, das Relaxieren mit zwei verschiedenen Zeitkonstanten und die irreversible Dehnung, die Korrekturfunktion $\alpha(\varepsilon)$ die auftretende Entfestigung. Nach Gl. (39) stellt sich bei Verformung des Burgers-Körpers mit konstanter Dehnungsrate nach genügend langer Zeit eine konstante Spannung

$$\sigma(t \rightarrow \infty) = 2 \eta \dot{\varepsilon}_0$$

ein. Die stationäre Kriechrate sollte nach Gl. (38)

$$\dot{\varepsilon}(t \rightarrow \infty) = \frac{\sigma_0}{2 \eta}$$

betragen. Wie Tab. 5.2 jedoch zeigt, unterscheiden sich die gleichen Raten entsprechenden Spannungen im Kriechversuch und bei Verformung mit konstanter Dehnungsrate erheblich. Der Grund für das Versagen des Modells kann nur in der Unzulänglichkeit einer additiven Verknüpfung nach Gl. (51) gesehen werden, die ein Gleichgewicht

$$\sigma_{v.-e.} = \sigma_{Dek.} \quad (52)$$

¹ In Gl. (51) werden andere Indizes als in Gl. (3) verwendet. Die Bezeichnung *irreversible* Dehnung soll den unterschiedlichen Charakter der hier behandelten Dehnung gegenüber konventioneller, durch Versetzungsgleiten getragener *plastischer* Dehnung verdeutlichen. Die *reversible* Dehnung setzt sich aus einem *elastischen* und *anelastischen* Anteil entsprechend Gl. (3) zusammen.

der durch Visko-Elastizität und Dekohäsion verursachten Spannungen $\sigma_{v.e.}$ und $\sigma_{Dek.}$ verlangt. Nimmt man dagegen an, daß Gl. (52) nicht gelten muß, entsprechen die in Tab. 5.2 angegebenen Maximalspannungen der Spannungs-Dehnungs-Kurven jenen Spannungen, bei denen bei gegebener Rate die durch Dekohäsion verursachte Entfestigung bestimmender Prozeß gegenüber der visko-elastischen, reversiblen Verformung wird. Diese Spannungen können aber wesentlich größer sein als jene Spannungen, die zum Aktivieren der Dekohäsion notwendig sind:

$$\sigma_{max}(\dot{\epsilon}_0) > \sigma_0(\dot{\epsilon}_{stat}) .$$

Die das Verformungsverhalten anscheinend nicht richtig wiedergebende Forderung (52) wird aufgehoben, wenn das zweite Newtonsche Element nicht in Reihe sondern parallel zum visko-elastischen Standardfestkörper geschaltet wird. Damit wäre jedoch irreversible Dehnung ausgeschlossen. Offenbar schließen sich stationäre Kriechrate und Verformung mit der Kriechrate gleicher, konstanter Dehnrate auf nicht-konstante Spannungen auch in einem beliebig komplizierten Modell aus Hookeschen und Newtonschen Elementen aus. Sind in allen Parallelzweigen eines Modells Newtonsche Elemente, erlaubt das Modell zwar stationäre Kriechraten und irreversible Verformung, begrenzt aber auch die bei konstanter Dehnungsrate erreichbaren Spannungen. Gibt es einen Parallelzweig ohne Newtonsches Glied, so sind zwar alle Spannungen bei konstanter Dehnungsrate erreichbar, jedoch können dann stationäre Kriechraten und Irreversibilität nicht erklärt werden.

Offenbar ist eine geschlossene Behandlung des Verformungsverhalten selbst in einem um die Korrekturfunktion $\alpha(\epsilon)$ erweiterten rheologischen Modell nicht möglich. Das Burgers-Modell erlaubt eine theoretische Beschreibung des Kriech- und Relaxationsverhaltens, erklärt aber nicht die hohen Spannungen bei Verformung mit konstanter Dehnungsrate.

Allerdings stimmt das Burgers-Modell darüberhinaus auch insofern mit dem Materialverhalten überein, daß die sich unter konstanter Dehnungsrate einstellende, $\alpha(\epsilon)$ -korrigierte Spannung für genügend große Zeiten tatsächlich konstant wird, wie in Gl. (39) gefordert. Unterstellt man nämlich ein visko-elastisches Standardmodell, das heißt eine Relaxation nach Gl. (31) mit nur einer Zeitkonstanten, dann sollte die während des Relaxierens überschrittene Spannungsdifferenz $\Delta\sigma$ unabhängig von der Dehnung ϵ_0 sein, bei der der Relaxationsversuch durchgeführt wird. Dies folgt aus Gl. (31), wenn man für σ_0 Gl. (33) einsetzt. Führt man bei zunehmender Dehnung mehrere Relaxationsversuche durch, kann man diese Forderung zur Bestimmung der Korrekturfunktion $\alpha(\epsilon)$ benutzen. Abb. 6.4.a zeigt ein solches Experiment bei 1150°C, die Entfestigung der Probe ist als gepunktete Linie bis zu

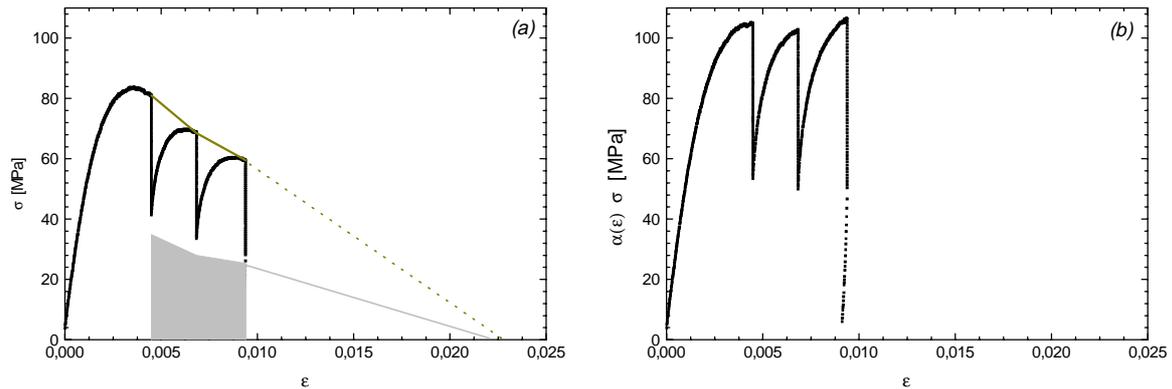


Abb.6.4: Spannungs-Dehnungs-Kurve eines Druckversuches bei 1150°C mit 3 Relaxationen vor (a) und nach (b) α -Korrektur. Als Linien markiert sind die Extrapolationen der Dehnungsabhängigkeit der Fließspannungen (gepunktete Linie) und der nach Relaxieren verbleibenden Spannung (durchgezogene Linie bzw. schraffiert).

verschwindender Spannung verlängert. Als graue Fläche und in Verlängerung als graue Linie ist die nach Relaxieren verbleibende Spannung markiert. Das zwischen beiden Linien liegende Spannungsintervall $\Delta\sigma$ entspricht dem Relaxationsvermögen. Mit der oben genannten Forderung läßt sich die gesamte Spannungs-Dehnungs-Kurve durch $\alpha(\epsilon)$ korrigieren. In Abb. 6.4.b ist die derart $\alpha(\epsilon)$ -korrigierte Spannungs-Dehnungs-Kurve dargestellt. Offenbar ergibt sich allein aus den experimentellen Daten eine Konvergenz der Spannung $\sigma(t)$ bei konstanter Dehnungsrate, ohne daß dies in der zu Grunde gelegten Gl. (33) gefordert wäre. Eine bei konstanter Dehnungsrate konvergierende Spannung entspricht aber gerade dem Verhalten des Burgers-Modells. Der Übergang vom Standardfestkörper zum Burgers-Körper ist damit bezüglich einer bei konstanter Verformungsrate konvergierenden Spannung keine unzulässige Einschränkung.

Der Umstand eines „erlaubten“ Übergangs vom Standard- zum Burgers-Modell läßt sich nach Gl. (35) als Verschwinden des Elastizitätsmoduls E_2 auffassen, der der Korngrenzenphase zuzuordnen ist.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß im Modell des $\alpha(\epsilon)$ -korrigierten Burgers-Körpers Relaxations- und Kriechverhalten quantitativ erklärbar sind. Bei Verformung unter konstanter Dehnrate ist eine qualitative Beschreibung möglich. Unbefriedigend bleibt, daß der große Unterschied der Spannungen im Vergleich zum Kriechversuch gleicher Rate nicht erklärt werden kann.

Trotz unbefriedigender Erklärung liefert das Modell jedoch sinnvolle Materialparameter, wie im folgenden gezeigt werden soll.

Aus den Kriechexperimenten läßt sich nach Gl. (38) die Viskosität der Korngrenzenphase

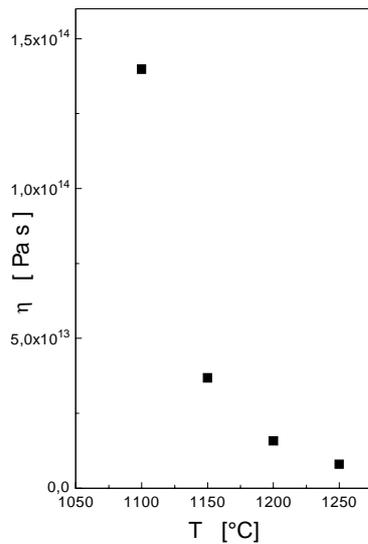


Abb. 6.5: Temperaturabhängigkeit der Viskosität der Korngrenzenphase oberhalb 1000°C.

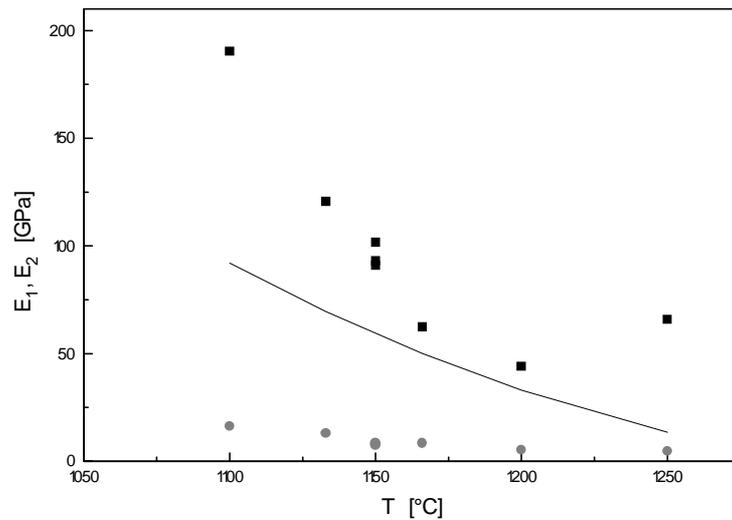


Abb. 6.6: Aus Relaxationsexperimenten im Burgers-Modell berechnete Elastizitätsmoduln der Körner E_1 (dunkle Quadrate) und der Korngrenze E_2 (hellere Kreise) sowie gemessene Belastungssteifigkeit (Linie).

$$\eta = \frac{l}{2} \frac{\sigma_0}{\dot{\epsilon}_{stat.}}$$

bestimmen, die in Abb. 6.5 gegen die Temperatur aufgetragen ist. Die Viskosität steigt von 8×10^{12} Pa s bei 1250°C auf $1,4 \times 10^{14}$ Pa s bei 1100°C an. Nach BARTELS *et al.* (1955) beträgt die Viskosität des Quarzglas SiO_2 bei 1250°C 5×10^{11} Pa s, bei 1100°C 2×10^{12} Pa s. Die Unterschiede von zwei Größenordnungen lassen sich auf unterschiedliche Dichte und Zusammensetzung der hier diskutierten Korngrenzenphase und des SiO_2 -Quarzglas zurückführen.

Aus den Zeitkonstanten T_1 und T_2 der Anpassung zweier Exponentialfunktionen an die Relaxationsspannungs-Zeit-Kurve lassen sich nach (37) die beiden Elastizitätsmoduln E_1 und E_2 berechnen:

$$E_1 = \frac{\eta}{T_1} \quad E_2 = \frac{\eta}{T_2} .$$

Unter Verwendung der aus den Kriechexperimenten gewonnenen Viskositäten ergeben sich die in Abb. 6.6 dargestellten Moduln. Die der Korngrenzenphase zugeordneten Elastizitätsmoduln E_2 sind schwer zu beurteilen, da die chemische Zusammensetzung der Korngrenzenphase nicht bestimmt werden konnte. Nach BARTELS *et al.* (1955) beträgt der Elastizitätsmodul eines aus 93-96% SiO_2 bestehenden mineralischen Kunststoffes $0,1 \times 10^6$ kp cm^{-2} (9,8 GPa). Ein gegenüber dem Modul der Körner sehr kleiner Elastizitätsmodul der Korngrenzenphase kann zumindest nicht verwundern. In Abb. 6.6 sind die aus den Belastungskurven (Abb.

5.2.a) bestimmten Steifigkeiten als Linie hinzugefügt. Das visko-elastische Verhalten führt zu einer Verringerung der Steifigkeit gegenüber dem Modul E_1 .

Die sehr kleinen Werte von E_2 bestätigen die oben getroffene Annahme über die Ursachen des Übergangs vom Standard- zum Burgers-Modell. Zu Beginn des Relaxationsversuchs relaxiert der MoSi₂-Polykristall wie ein visko-elastischer Standardfestkörper, daß heißt das Hookesche Element aus Abb. 2.4.a gegen den Kelvinkörper. Diese „innere“ Relaxation ist entsprechend Gl. (31) auf eine bestimmte Spannungsdifferenz beschränkt. Nachdem dieses Spannungsintervall überstrichen ist, kann der Standardfestkörper nur noch als ganzes gegen die fortschreitende Dekohäsion relaxieren. Letzterer Vorgang vollzieht sich natürlich auch schon während der „inneren“ Relaxation des Standardfestkörpers, jedoch wegen der großen Zeitkonstante dieses Prozesses langsamer als diese. Das Relaxationsverhalten des Polykristalls geht damit in ein Burgers-Modell über.

Als Verformungsparameter der Korngrenzendekohäsion kann die Dehnungsabhängigkeit der Korrekturfunktion $\alpha(\varepsilon)$ aus den Spannungs-Dehnungs-Kurven ermittelt werden. Wie oben gezeigt, stellt sich bei Verformung mit konstanter Dehnungsrate nach einer bestimmten Zeit eine Gl. (39) entsprechende konstante Spannung ein. Der gemessene Entfestigungskoeffizient beträgt nach Gl. (49) jedoch

$$\frac{d\sigma_{tech}(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \alpha(\varepsilon) \frac{d\sigma}{d\varepsilon} + \frac{d\alpha(\varepsilon)}{d\varepsilon} \sigma .$$

Da $d\sigma/d\varepsilon=0$ folgt daraus

$$\frac{d\alpha(\varepsilon)}{d\varepsilon} \propto \frac{d\sigma_{tech}(\varepsilon)}{d\varepsilon} ,$$

woraus die Korrekturfunktion abgeschätzt werden kann. Da der erste Summand in Gl. (50) der Querkontraktion entspricht und dessen Dehnungsabhängigkeit für kleine Dehnungen gegenüber der des zweiten, die Dekohäsion beschreibenden Summanden vernachlässigbar ist, folgt daraus

$$\frac{d\alpha(\varepsilon)}{d\varepsilon} \propto \frac{dA_H(\varepsilon)}{d\varepsilon} .$$

Damit kann aus der Entfestigung unter Hinzunahme des aus der Querschnittsinterpretation von $\alpha(\varepsilon)$ folgenden Postulats $\alpha(0)=1$ der Umfang der Schädigung an den Korngrenzen abgeleitet werden. Aus der Spannungs-Dehnungs-Kurven des ausgedehnten Druckversuches bei 1100°C der Abb. 5.4 folgt

$$\alpha(\varepsilon) = 1 - 0,28 \varepsilon ,$$

das heißt eine Verringerung der die Spannung übertragenden Fläche von 28% pro 1% Dehnung. Bei einem typischen Ausgangsquerschnitt von $2 \times 2 \text{ mm}^2$ und in einer parallelen Schar von Seitenfläche zu Seitenfläche über 2 mm verlaufender Risse entspricht dies einer Reißfläche der Gesamtrißbreite von $560 \text{ }\mu\text{m}$. Verteilt auf 2 mm entsprechende 50 Körner der durchschnittlichen Korngröße von $40 \text{ }\mu\text{m}$, beträgt die durchschnittliche Reißbreite an jeder der 49 Korngrenzen $11 \text{ }\mu\text{m}$. Diese Reißbreite stimmt recht gut mit den mikroskopischen Beobachtungen an oberhalb 1000°C verformten Proben überein und kann als Bestätigung der den effektiven Querschnitt verringernden Wirkung der Korngrenzendekohäsion angesehen werden.

Die in Abschnitt 5.1.4. aus Relaxationsversuchen berechneten Parameter der thermischen Aktivierung ergeben für Temperaturen oberhalb 1000°C rasch mit der Temperatur anwachsende Aktivierungsvolumina von 2 nm^3 (1000°C) bis über 25 nm^3 (1250°C) und ungewöhnlich hohe Aktivierungsenergien von über 30 eV um 1150°C bzw. 10 eV um 1200°C . Aktivierungsvolumina von Diffusionsprozessen liegen in der Größenordnung weniger Atomvolumina, da sie sich aus der isothermen Volumenänderung bei der Bildung und Bewegung des Punktdefektes zusammensetzen. Die ungewöhnlich hohen Aktivierungsvolumina lassen sich deshalb nicht allein durch Diffusionsprozesse erklären.

Die Aktivierungsvolumina und -energien wurden nach den Gleichungen (19) und (20) unter Berücksichtigung der nach Gl. (10) ermittelten Dehnungsratenempfindlichkeit r der Fließspannung berechnet. Wie in Kapitel 2 beschrieben, gilt Gl. (10) jedoch nur unter der Voraussetzung vernachlässigbarer Anelastizität, da nur dann die Relaxationsrate proportional zur Verformungsrate ist. Genau dieser Zusammenhang aber gilt bei visko-elastischer Verformung nicht mehr, wie man sieht, wenn man Gl. (51) differenziert und für $\dot{\epsilon}_{rev}$ das $\dot{\epsilon}$ der Differentialgleichung (36) einsetzt

$$\dot{\epsilon}_{irrev.} \propto -(\ddot{\sigma} + C'\dot{\sigma} + C''\sigma). \quad (53)$$

Damit lassen sich die Aktivierungsparameter nicht auf gleichem Weg wie bei Temperaturen unter 1000°C bestimmen. Die Ungültigkeit von Gl. (10) oberhalb 1000°C ist im übrigen auch der Grund für die Unterschiede der Spannungsexponenten m , die aus den Relaxationskurven bzw. den Kriechraten ermittelt wurden. Während die Kriechraten tatsächliche Dehnungsraten sind, entsprechen die Relaxationsraten einem Zusammenhang (53), sind damit nicht proportional der plastischen Dehnungsrate und führen, in Gl. (6) eingesetzt, zu falschen Spannungsexponenten.

Die Aktivierungsenergien der Verformungsprozesse oberhalb 1000°C werden deshalb nachfolgend aus den Kriechexperimenten berechnet. Nach CANNON UND LANGDON (1983)

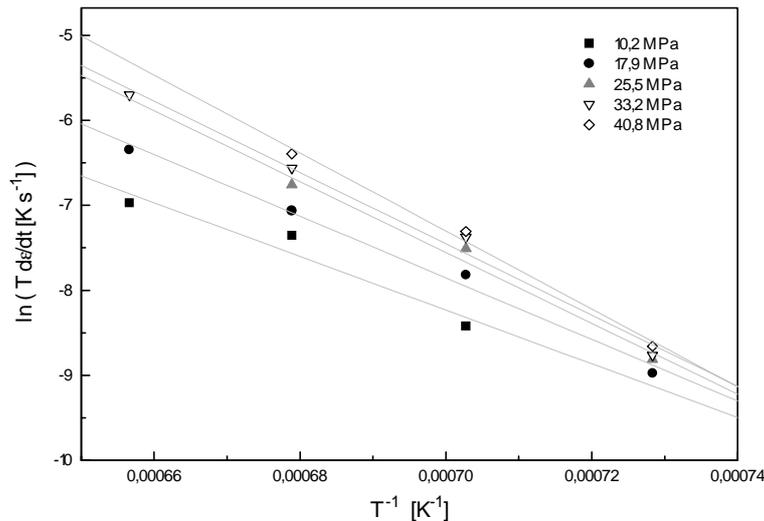


Abb. 6.7: Arrhenius-Darstellung der bei verschiedenen Lasten (verschiedene Symbole) gemessenen Kriechraten.

lassen sich die stationären Kriechraten in den meisten Fällen von Hochtemperatur-Kriechen durch

$$\dot{\epsilon}_{stat} \propto \frac{DG}{kT} \left(\frac{\sigma}{G} \right)^m \quad (56)$$

darstellen. Hierin ist G der Schubmodul, m der Spannungsexponent des Kraftgesetzes und D der Diffusionskoeffizient, der über

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{kT}} \quad (57)$$

von der Temperatur abhängt, wobei Q die Aktivierungsenergie des Diffusionsprozesses ist. Da bei dem Abb. 5.22 zu entnehmenden Spannungsexponenten $m=1$ der Exponent des Schubmoduls G in (56) Null wird, kann dessen Temperaturabhängigkeit vernachlässigt werden. Eine konventionelle Arrhenius-Darstellung der logarithmisch aufgetragenen Kriechraten gegen $1/T$ ergibt nur eine scheinbare Aktivierungsenergie, da das zweifache Auftreten des Terms $1/kT$ in (56) und (57) unbeachtet bliebe. In Abb. 6.7 ist deshalb eine Darstellung $\ln(T\dot{\epsilon}_{stat})$ versus $1/T$ der stationären Kriechraten gewählt. Aus den Anstiegen lassen sich die in Tab. 6.1 wiedergegebenen Aktivierungsenergien ablesen.

Tab. 6.1: Aktivierungsenergien des Kriechens bei Annahme eines Diffusionsprozesses

Kriechspannung in MPa	Aktivierungsenergie in kJ mol^{-1}
10,2	262,4
17,9	301,2
25,5	346,2
33,2	348,5
40,8	381,1

Neben Gl. (56) sind andere Beschreibungen möglich. Viskosität-Temperatur-Kurven, und damit bei Newtonscher Viskosität auch Kriechraten-Temperatur-Kurven, lassen sich bei Gläsern oberhalb der Transformationstemperatur T_g recht gut durch die sogenannte Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T - T_0}$$

erfassen, wobei T_0 jene Temperatur ist, bei der die Viskosität unendlich wird. A und B sind Konstanten, wobei B den Charakter einer Energie hat. Für die hier diskutierten Kriechraten ergäbe sich eine Temperatur T_0 von 887°C. Nach GUTZOW (1972) gilt

$$\frac{T_g}{T_0} = \frac{4}{3},$$

woraus eine Transformationstemperatur T_g von 1274°C folgen würde. Damit lägen die Kriechtemperaturen zwischen 1100°C und 1250°C jedoch außerhalb des Gültigkeitsbereiches der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung, die nur oberhalb T_g gilt.

Sowohl der Spannungsexponent $m=1$ als auch die Aktivierungsenergien zwischen 260 und 380 kJ mol⁻¹ weisen auf Diffusion in der Korngrenzenphase als raten-kontrollierenden Prozeß hin. Wenn Korngrenzgleiten einen signifikanten Kriechbeitrag leistet, wächst der Spannungsexponent bei Metallen normalerweise. Im Gegensatz dazu ist der Spannungsexponent bei vielen Korngrenzgleiten zeigenden Strukturkeramiken in der Größenordnung von Eins. Der Unterschied wird von CANNON UND LANGDON (1988) dadurch erklärt, daß Korngrenzgleiten bei Strukturkeramiken oft unter Vorhandensein einer viskosen Korngrenzenphase vonstattengeht und die Kriechdehnung durch Aufreißen der Korngrenzenphase an Tripelpunkten erreicht wird und nicht durch Verformung der Körner selbst. Das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte polykristalline MoSi₂ zeigt damit im Unterschied zu den bei gleichen Temperaturen und mit MoSi₂-Polykristallen ähnlicher Korngrößen durchgeführten Kriechexperimenten von SADANANDA *et al.* / FENG und SADANANDA (1991/1995) oder GHOSH UND BASU (1994) eher keramisches als metallisches Kriechverhalten. Bei diesen Autoren ergaben sich Spannungsexponenten der Größenordnung drei bis vier, die auf intragranulare Diffusion und Gleit- und Kletterprozesse hinweisen. SADANANDA *et al.* (1991) fanden für tiefe Temperaturen und niedrige Spannungen höhere Spannungsexponenten, die sie auf zunehmende Beiträge metallischen Korngrenzenfließens zurückführten. Die hier vorgestellten Kriechraten selbst sind mit denen der oben genannten Autoren vergleichbar.

Die in Tab. 6.1 aufgeführten Aktivierungsenergien zwischen 260 und 380 kJ mol⁻¹ sind kleiner als die von SADANANDA *et al.* (1991) bestimmten 430 kJ mol⁻¹, jedoch im Bereich der

von GHOSH UND BASU (1994) bestimmten 310 bis 372 kJ mol⁻¹ und der von BOSE (1992) bestimmten 386 kJ mol⁻¹. Alle genannten Autoren gehen von durch Klettern und Gleiten bestimmtem Kriechen, begleitet von Korngrenzgleiten, aus. Die Kriech-Aktivierungsenergien sollten bei solchen Prozessen in der Größenordnung der Selbstdiffusionsenergie der langsameren Komponente liegen. Leider sind kaum Werte der Diffusionsparameter in MoSi₂ bekannt [EVANS *et al.* (1997)]. Nach IVANOV *et al.* (1967) beträgt die Aktivierungsenergie für Diffusion von Silizium in MoSi₂ 239 kJ mol⁻¹. Nach der Zener-Theorie kann die Selbstdiffusions-Aktivierungsenergie ΔH aus der Schmelztemperatur T_m über

$$\frac{\Delta H}{T_m} = 150,7 \text{ J K}^{-1} \quad (58)$$

abgeschätzt werden. Nach SHEWMON (1963) ergibt Gl. (58) bei vielen Metallen gute Abschätzungen der Diffusionsenergie, die Ergebnisse ihrer Anwendung auf Legierungen ist dagegen schlechter. Da keine weiteren Diffusionsparameter in MoSi₂ bekannt sind, sei hier trotzdem erwähnt, daß sich nach Gl. (58) für MoSi₂ eine Energie von 348 kJ mol⁻¹ ergäbe.

Die 430 kJ mol⁻¹ von SADANANDA *et al.* (1991) wurden aus einer einfachen Arrheniusdarstellung $\ln(\dot{\epsilon}_{stat})$ versus $1/T$ bestimmt und sind damit zwangsläufig höher als die in Tab. 6.1 aufgeführten tatsächlichen Aktivierungsenergien.

Die starke Spannungsabhängigkeit der Aktivierungsenergien deutet auf spannungsabhängig wechselnde Anteile verschiedener Prozesse hin. Die bei geringen Spannungen erhaltenen Energien von 300 kJ mol⁻¹ und weniger zeigen, daß das Kriechen zumindest bei niedrigen Spannungen nicht mehr durch Diffusionsprozesse der Molybdän- und Siliziumatome erklärt werden kann, wenn die nach der Zener-Theorie höhere Aktivierungsenergie zugrunde gelegt wird.

Die gegenüber Selbstdiffusion niedrigeren Werte bestätigen den aus den Spannungsexponenten m gezogenen Schluß, daß die raten-kontrollierenden Kriechprozesse ähnlich dem Verhalten in keramischem Material durch Diffusion innerhalb der viskosen SiO₂-Korngrenzenphase bestimmt sind.

Die Aktivierungsenergien in Tab. 6.1 weisen eine ungewöhnliche Zunahme mit steigender Spannung auf. Diese kann durch die fehlende Berücksichtigung der $\alpha(\epsilon)$ -Korrektur erklärt werden. Deren Einfluß ist umso größer, je größer die Raten sind. Diese wiederum sind bei höheren Spannungen größer, weshalb in Abb. 6.7 keine Parallelverschiebung der verschiedenen Lasten entsprechenden Regressionsgeraden gefunden wird.

7. Zusammenfassung

Mit den in dieser Arbeit vorgestellten Verformungsexperimenten an pulvermetallurgisch hergestelltem Material wurden erstmals die plastischen Eigenschaften polykristallinen Molybdändisilizids geschlossen über einen Temperaturbereich von 500°C bis 1250°C untersucht. Durch Verformung bei sehr geringer Rate konnten erstmals Fließspannungsdaten unter 800°C gewonnen und damit das Verformungsverhalten der Polykristalle in jenem Bereich studiert werden, in dem MoSi₂-Einkristalle eine Fließspannungsanomalie zeigen. Mit den In-situ-Dehnexperimenten bei hohen Temperaturen gelangen erste elektronenmikroskopische Aufnahmen während der Verformung von polykristallinem MoSi₂.

Die plastischer Verformung zu Grunde liegenden Mikroprozesse unterscheiden sich in fundamentaler Weise ober- und unterhalb von 1000°C. Die Übergangstemperatur ist dabei durch die Viskosität einer sich unter hohen Temperaturen und Drücken bildenden Korngrenzenphase aus SiO₂ bestimmt. Diese Phase ist unter 1000°C viskos genug, um Spannungen zu widerstehen, die zur Aktivierung von Gleitsystemen in den Körnern des Polykristalls führen. Mit zunehmender Temperatur sinkt die Viskosität jedoch und führt oberhalb 1000°C zu visko-elastischer Verformung der Korngrenzenphase, ohne daß die dazu notwendigen Initialspannungen zur Aktivierung von Gleitsystemen in den Körnern ausreichen würden. Durch Aufreißen der Korngrenzenphase und lokal hohe Korngrenzen-Dekohäsion wird der Prozeß des Korngrenzengleitens irreversibel und es können permanente Dehnungen in Druckrichtung erreicht werden.

Unter 1000°C wird die plastische Verformung in polykristallinem MoSi₂ durch planares Gleiten von $\langle 100 \rangle$ -Versetzen auf $\{011\}$ -Ebenen und $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ -Versetzen auf $\{110\}$ -Ebenen getragen. Die planare Gleitung führt beim Aufstauen der Versetzungen an den als Gleithindernissen wirkenden Korngrenzen zu so hohen lokalen Spannungen, daß die Korngrenzen aufreißen können. Die Rißausbreitung verläuft dabei stabil. Ein entscheidender Faktor bei der Generation der Risse ist die fehlende Befriedigung des van-Mises-Kriteriums durch die beiden genannten Gleitsystem-Familien, da dadurch trotz der hohen lokalen Spannungen am Versetzungs-Aufstau an einer Korngrenze keine Versetzungen im ungünstig orientierten Nachbarkorn emittiert werden können. Die intergranularen Risse werden als Grund für das Fehlen der $\frac{1}{2}\langle 331 \rangle$ -Versetzen angesehen, da durch Rißgeneration die für das Gleiten dieser Versetzungen notwendigen hohen Spannungen nicht mehr in die betreffenden Körner übertragen werden können.

Da keine Hinweise auf Klettern gefunden wurden, wird angenommen, daß die Spröd-Duktil-Übergang-Temperatur im MoSi₂-Polykristall unabhängig vom Einsetzen dieses Prozesses ist.

Im Vergleich der Fließspannungen von Ein- und Polykristallen muß wegen des parallelen Gleitens auf je nach Kornorientierung verschiedenen Systemen mit einem günstigeren Schmid-Faktor als in der Taylor-Theorie gerechnet werden. Die erstmals durchgeführte Berechnung der Dehnungsratenempfindlichkeit der Fließspannung in MoSi₂-Polykristallen zeigt eine anomale Abnahme mit wachsender Dehnungsrate, wie sie auch von MoSi₂-Einkristallen in einem begrenzten Temperaturbereich bekannt ist. Im Anomaliebereich der Einkristalle nimmt mit steigender Temperatur auch die Fließspannung zu. Für Polykristalle ist dieses Verhalten als Fließspannungsplateau erkennbar: Zwischen etwa 800°C und 900°C ist die Fließspannung praktisch temperaturunabhängig. Ursache für die verminderte Ausprägung ist eine Verschmierung der für die einzelnen Gleitsysteme unterschiedlichen Einkristall-Anomalien. Da in ein und der selben polykristallinen Probe je nach Kornorientierung unterschiedliche Gleitsysteme aktiviert sind, überlagern sich die Anomalien der einzelnen Systeme und führen zu einem Plateau in genau jenem Temperaturbereich, der allen Einkristall-Anomalien gemeinsam ist. Die Fließspannungen im Polykristall sind wesentlich höher als von den Schubspannungen der Gleitsysteme im Einkristall her zu erwarten. Der Grund dafür konnte nicht zweifelsfrei geklärt werden, in zwei unterschiedlichen Konzepten wird von herstellungsbedingten Gleithindernissen im Polykristall-Korn oder dem bestimmenden Einfluß ungünstiger orientierter Körner ausgegangen, die das Gleiten in vorteilhaft orientierten Nachbar-Körnern verhindern.

Für das Verformungsverhalten des Materials oberhalb 1000°C wurde ein Modell entwickelt, das die Eigenschaften eines visko-elastischen Burgers-Körpers mit der beobachteten dehnungsabhängigen Irreversibilität der Verformung verbindet. Der aus diesem Modell resultierende Korrekturfaktor läßt sich dabei als Verminderung des effektiven Probenquerschnitts durch „Herausdrücken“ einzelner Körner an der Oberfläche der Probe interpretieren. Aus diesem Modell folgt eine Verringerung der effektiven Querschnittsfläche um 28% während einer Verformung um 1%, was sehr gut mit den mikroskopischen Beobachtungen übereinstimmt. Die Zähigkeit der Korngrenzenphase sinkt von $1,4 \times 10^{14}$ Pa s auf 8×10^{12} Pa s zwischen 1100°C und 1250°C.

Aus Kriechexperimenten bestimmte Aktivierungsenergien von 260 bis 380 kJ mol⁻¹ belegen, daß die Hochtemperaturverformung nicht durch Selbstdiffusion sondern durch Diffusion in der Korngrenzenphase getragen wird. Das Kriechen entspricht damit eher dem von Keramiken bekannten Verhalten als dem von Metallen.

Im Rahmen der Gleitsystem-Analyse wurde erstmals Rückstreuungselektronen-Beugung (EBSD) zur Orientierungsbestimmung von auf der Probenoberfläche entstandenen Gleitstufen angewandt. Mit dem lokalisierten Anätzen der Probenoberfläche wurde dabei ein geeignetes Präparationsverfahren entwickelt, das sowohl ein spannungsfreies Kikuchi-Linien-Mapping liefert, als auch die Geometrie der Gleitstufen relativ zur Oberfläche erhält und wiederholte Untersuchungen an ein und derselben Probe zulässt.

Abschätzung der Korrekturfunktion $\alpha(\epsilon)$

Die Dehnung in Richtung der Druckachse wird oberhalb 1000°C durch von Korngrenzendekohäsion getragene Dehnung senkrecht zur Druckachse realisiert. Die Volumenkonstanz wird durch entlang der Korngrenzen in der Probe entstehende Risse des Gesamtvolumens H aufgehoben:

$$V' = V_0 + H. \quad (59)$$

Wird eine Probe der Ausgangslänge a_0 und eines Querschnitts A_0 auf die Länge a' verformt und wird Dehnung in Druckrichtung positiv definiert, so gilt

$$\epsilon = -\frac{a' - a_0}{a_0}. \quad (60)$$

Aus den Gl.en (59) und (60) folgt ein neuer Querschnitt A'

$$A' = \frac{I}{I - \epsilon} A_0 + \frac{H}{a'}.$$

Die durch Korngrenzendekohäsion entstehenden Risse seien entlang der Druckrichtung statistisch verteilt. Die durchschnittlichen Rißfläche A_H senkrecht zur Druckrichtung beträgt

$$A_H = \frac{H}{a'}.$$

In einer „Schicht“ senkrecht zur Druckrichtung wird die effektive Querschnittsfläche

$$A_{\text{effektiv}} = \alpha(\epsilon) A_0 \quad (61)$$

nicht nur durch die dortige Rißfläche A_H sondern auch durch die Rißflächen der Nachbarschicht vermindert. Vereinfacht kann angenommen werden

$$\begin{aligned} A_{\text{effektiv}} &= A' - 2 A_H \\ &= \frac{I}{I - \epsilon} A_0 - A_H \end{aligned}$$

nach Gl. (61) ergibt sich damit eine Korrekturfunktion

$$\alpha(\epsilon) = \frac{I}{I - \epsilon} - \frac{A_H}{A_0}.$$

Verzeichnis von Abkürzungen und Symbolen

A	Fläche	k	Boltzmann-Konstante
A_0	Ausgangsquerschnitt	L	Länge eines Versetzungstückes
A'	Querschnitt nach Verformung	$l, \Delta l$	Probenlänge, Längenänderung
$A_{effektiv}$	effektive Fläche	l	Hindernisabstand
A_H	Rißfläche	m	Spannungsexponent
a	Gitterkonstante	m_{SF}	Schmid-Faktor
a_0	Ausgangs-Probenlänge	m_T	Taylor-Faktor
a'	Probenlänge nach Verformung	\bar{n}	Normalvektor einer Gleitebene
\vec{b}, b	Burgers-Vektor, Betrag des Burgers-Vektors	p	Korngrößen-Exponent
c	Gitterkonstante	Q	Aktivierungsenergie der Diffusion
c_{ij}	elastische Konstanten, Komponenten des Elastizitätsmodul-Tensors	Q_{ex}	experimentelle Aktivierungsenergie
D	Diffusionskonstante	\vec{r}, r	Entfernungsvektor, Entfernung
D_0	Frequenzfaktor der Diffusion	r	Dehnungsratenempfindlichkeit der Fließspannung
d	Korndurchmesser	S	Steifigkeit
d	Netzebenenabstand	S_{\uparrow}	aus Belastung berechnet
d	Hindernisdurchmesser	S_{\downarrow}	aus Entlastung berechnet
E	Energie einer Versetzung	S	Entropie
E	Elastizitätsmodul	SEM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
EBSD	Rückstreuелеktronenbeugung	T	Temperatur
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse	T	Zeitkonstante einer Exponentialfunktion
F	Kraft	T_m	Schmelztemperatur
ΔG	(Gibbssche) freie Aktivierungsenthalpie	t	Zeit
G	Schubmodul	TEM	Transmissions-Elektronenmikroskop(ie)
GPIB	General Purpose Interface Bus	ΔU	Änderung der inneren Energie beim thermischen Aktivieren
g	elektronenmikroskopischer Anregungsvektor	u, v, w	Kornanzahl
H	Rißvolumen	V	Aktivierungsvolumen
ΔH	freie Aktivierungsenergie	V_{ex}	experimentelles Aktivierungsvolumen
HP	Heiß-Pressen	v	Versetzungsgeschwindigkeit
HVEM	Höchstspannungs-Elektronenmikroskop	wt-%	prozentualer Masseanteil
K	Kompressionsmodul	\vec{z}	Verformungsrichtungsvektor

$\alpha(\epsilon)$	Spannungs-Korrekturfunktion zur Berücksichtigung der Korngrenzendekohäsion	ρ_m	Dichte beweglicher Versetzungen
ϵ	Dehnung	σ	Spannung
ϵ_0	Anfangsdehnung beim Kriechen / konstante Dehnung im Relaxationsversuch	σ_0	Anfangsspannung im Relaxationsversuch / konstante Spannung beim Kriechen
$\epsilon_{anelast}$	anelastische Dehnung	$\sigma_{Dek.}$	durch Korngrenzendekohäsion hervorgerufene Spannung
ϵ_{elast}	elastische Dehnung	σ_{gb}	Korngrenzen-Anteil der Spannung
ϵ_{ij}	Komponenten des Verformungs-Tensors (Dilatationen)	$\sigma_{tech.}$	technische Spannung
$\epsilon_{irrev.}$	irreversible Dehnung	$\sigma_{v.-e.}$	durch visko-elastische Verformung hervorgerufene Spannung
ϵ_{plast}	plastische Dehnung	$\dot{\sigma}_{vor}$	Spannungsrate unmittelbar vor Relaxationsbeginn
$\epsilon_{rev.}$	reversible Dehnung	τ	Schubspannung
$\dot{\epsilon}_{stat}$	stationäre Kriechrate	τ^*	effektive Schubspannung
η	(dynamische) Viskosität	τ_i	innere Schubspannung
Θ	Verfestigungskoeffizient	τ_p	Peierls-Spannung
λ	Lamésche Konstante		
ν	Poisson-Verhältnis		
ρ	Dichte		

Literaturverzeichnis

- ADLER, T.A. und HOUSKA, C.R. (1978), *J. Am. Ceram. Soc* 61, 182.
- ALOUANI, M., ALBERS, R.C. und METHFESSEL, M. (1991), *Phys. Rev. B* 43, 6500.
- ASHBY, M.F. (1993), *MRS Bulletin*, July 1993, 43.
- BARTELS, J., TEN BRUGGENCATE, P., HELLWEGE, K.H., SCHÄFER, KL. und SCHMIDT, E. (1955), *Landolt-Börnstein* IV. Band, 1. Teil, *Stoffwerte und mechanisches Verhalten von Nichtmetallen*, 440 u. 625.
- BOETTINGER, W.J., PEREPEZKO, J.H. und FRANKWICZ, P.S. (1992), *Mat. Sci. Engng. A* 155, 33.
- BOLDT, P., WEATHERLY, G.C. und EMBURY, J.D. (1997), *Phil. Mag. Lett.* 75, 97.
- BOSE, S. (1992), *Mat. Sci. and Eng. A* 155, 217.
- BUTT, D.P., KORZEKWA, D.A., MALOY, S.A., KUNG, H. und PETROVIC, J.J. (1996), *J. Mater. Res.* 11, 1528.
- CAMPBELL, J.P., CHANG, H. und GIBALA, R. (1994), *MRS Symp. Proc.* 322, 893.
- CANNON, W.R. und LANGDON, T.G. (1983), *J. Mat. Sci.* 18, 1.
- CANNON, W.R. und LANGDON, T.G. (1988), *J. Mat. Sci.* 23, 1.
- CHALMERS, B. und MARTIUS, U.M. (1952), *Proc. Roy. Soc. A* 213, 175.
- CHANG, H. und GIBALA, R. (1994), *MRS Symp. Proc.* 322, 223.
- COTTRELL, A.H. und NABARRO, F.R.N. (1953), in Cottrell, A.H., *Dislocations and Plastic Flow in Crystals*, Oxford University Press, Fair Lawn, N.J., 98.
- CYRENER, K. (1979), *Grundlagen der Werkstoffwissenschaft*, 16. Lehrbrief, herausgegeben von der Zentralstelle für das Hochschulfernstudium, Freiberg, 33.
- EISENKOLB, F. (1961), *Einführung in die Werkstoffkunde* Band II, Verlag Technik Berlin, 26.
- EVANS, D.J., COURT, S.A., HAZZLEDINE, P.M. und FRASER, H.L. (1993), *Phil. Mag. Lett.* 67, 331.
- EVANS, D.J., SCHELTENS, F.J., WOODHOUSE, J.B. und FRASER, H.L. (1997), *Phil. Mag.* A75, 1.
- FENG, C.R. und SADANANDA, K. (1995), *MRS Symp. Proc.* 364, 1053.
- GHOSH, A.K. und BASU, A. (1994), *MRS Symp. Proc.* 322, 215.
- GIBALA, R., GHOSH, A.K. und SROLOVITZ, D.J. (1992), *Mat. Sci. and Eng. A* 155, 147.
- GIESEKUS, H. (1994), *Phänomenologische Rheologie*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 271.
- GRIMSEHL, E. (1987), *Lehrbuch der Physik*, Band 1, *Mechanik-Akustik-Wärmelehre*, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft Leipzig, 155.
- GRIMSEHL, E. (1988), *Lehrbuch der Physik*, Band 4, *Struktur der Materie*, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft Leipzig, 364.
- GROVES, G.W. and KELLY, A. (1963), *Phil. Mag.* 8, 877.
- GUDER, S., BARTSCH, M., YAMAGUCHI, M. und MESSERSCHMIDT, U. (1999), *Mat. Sci. and Eng. A* 261, 139.
- GUTZOW, I., KONSTANTINOV, I. und KAISHEW, R. (1972), *Comm. Dept. Chem.* 5, 433.
- HALL, E.O. (1951), *Proc. Phys. Soc.* B64, 747.
- HARDWICK, D.A. und MARTIN, P.L. (1994), *MRS Symp. Proc.* 322, 209.
- HOENIGSCHMID, O. (1907), *Monatsh. Chem.* 28, 1017.
- HOLT, D.B. und JOY, D.C. (1989), *SEM Microcharacterization of Semiconductors*, Academic Press London 113.

- HUNGER, H.-J. (1987), *Ausgewählte Untersuchungsverfahren in der Metallkunde*, 2., überarbeitete Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 60.
- IDASETIMA, J.S. und PETROVIC, J.J. (1997), *Phil. Mag.* A 76, 271.
- ITO, K., SHIRAI, Y. und YAMAGUCHI, M. (1995), *Phil. Mag.* A 72, 1075.
- ITO, K., YANO, T., NAKAMOTO, T., INUI, H., SHIRAI, Y. und YAMAGUCHI, M. (1996), *Intermetallics* 4, 119.
- IVANOV, V.E., NECHIPORENKO, E.P., ZMII, V.I. und KIRVORUCHKO, V.M. (1967), in *Diffusion Cladding of Metals*, Consultants Bureau, Plenum, New York, 29.
- KANTHAL (1953), *Swed. Patent* 155 836.
- KOCKS, U.F. (1976), *Symp. Adv. in Metal Deformation*, Cornell Univ., Ithaca.
- LIVINGSTON, J.D. und CHALMERS, B. (1957), *Acta metall.* 5, 322.
- MESSERSCHMIDT, U. und BARTSCH, M. (1994), *Ultramicroscopy* 56, 163.
- MESSERSCHMIDT, U., BARTSCH, M., GUDER, S. und HÄUSSLER, D. (1999), *MRS Symp. Proc.* 552.
- MALOY, S.A., HEUER, A.H., LEWANDOWSKI, J.J. und PETROVIC, J.J. (1991), *J. Am. Ceram. Soc.* 74, 2704.
- MALOY, S.A., HEUER, A.H., LEWANDOWSKI, J.J. und MITCHELL, T.E. (1992), *Acta metall. mater.* 40, 3159.
- MALOY, S.A. und MITCHELL, T.E. (1993), *Phil. Mag. Lett.* 67, 313.
- MALOY, S.A., MITCHELL, T.E. und HEUER, A.H. (1995), *Acta metall. mater.* 43, 657.
- VAN MISES, R. (1928), *Z. Angew. Math. Mech.* 8, 161.
- MITCHELL, T.E., CASTRO, R.G., PETROVIC, J.J., MALOY, S.A., UNAL, O. und CHADWICK, M.M. (1992), *Mat. Sci. and Eng.* A155, 241.
- MITCHELL, T.E. (1998), *Mat. Sci. and Eng.* A261, 106.
- NAKAMURA, M., MATSUMOTO, S. und HIRANO, T. (1990), *J. Mater. Sci.* 25, 3309.
- NORTON, F.H. (1929), *The Creep of Steel at High Temperatures*, McGraw-Hill, New York und London.
- PETCH, N.J. (1953), *J. Iron Steel Inst.* 174, 25.
- PETROVIC, J.J. und VASUDÉVAN, A.K. (1999), *Mat. Sci. and Eng.* A261, 1.
- SADANANDA, K., JONES, H., FENG, J., PETROVIC, J.J. und VASUDÉVAN, A.K. (1991), *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 12, 1671.
- SAUTHOFF, G. (1995), *Intermetallics*, Wiley-VCH Weinheim, 1-14 u. 109-115.
- SCHOECK, G. (1965), *Phys. Stat. Sol.* 8, 499.
- SCHOLL, R. und KIEBACK, B. (1994), *Proc. Worldconf. Powder Metallurgy 94 Paris*, Vol. II, 1243.
- SCHOLL, R., JÜNLING, T. und KIEBACK, B. (1995), *MRS Symp. Proc.* 364, 931.
- SCHOLL, R., BÖHM, A. und KIEBACK, B. (1998), *Mat. Sci. and Eng.* A261, 204.
- SCHOLL, R. (1999), private Mitteilung.
- SHEWMON, P.G. (1963), *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill, New York, 65.
- SRINAVASAN, S.R. und SCHWARZ, R.B. (1992), *J. Mater. Res.* 7, 1610.
- SRINIVASAN, S.R., SCHWARZ, R.B. und EMBURY, J.D. (1993), *MRS Symp. Proc.* 288, 1099.
- TAYLOR, G.I. (1934), *Proc. Roy. Soc.* A145, 362.
- UMAKOSHI, Y., SAKAGAMI, T., YAMANE, T. und HIRANO, T. (1989), *Phil. Mag. Lett.* 59, 159.
- UMAKOSHI, Y., SAKAGAMI, T., HIRANO, T. und YAMANE, T. (1990), *Acta metall. mater.* 38, 909.
- VASUDÉVAN, A.K. und PETROVIC, J.J. (1992), *Mat. Sci. and Eng.* A155, 1.
- VIGUIER, B., BONNEVILLE, J. und MARTIN, J.L. (1996), *Acta mater.* 44, 4403.
- WESTBOOK, J.H. und FLEISCHER, R.L. (Edit.) (1994), *Intermetallic Compounds Vol.1, Principles*, 873.

4. Lebenslauf

- 12.02.1970 geboren in Halle (Saale)
- 09/76-07/86 POS „Hanns Eisler“ in Halle (Saale)
- 09/86-07/88 EOS „Thomas Müntzer“ in Halle (Saale)
- 11/88-07/89 Grundwehrdienst
- 09/89-01/95 Physikstudium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- 02-04/93 Forschungspraktikum am *Laboratoire de Physique des Matériaux (CNRS)* in Meudon (Frankreich)
- 09/93-01/95 Diplomarbeit zum Thema „Der Einfluß der Temperatur auf die Röntgeninterferenzen von BaTiO₃“
- 04/95-02/96 Studium der Geologie/Paläontologie und freie wissenschaftliche Mitarbeit am Institut für geologische Wissenschaften und Geiseltalmuseum der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- 07-09/95 befristete Tätigkeit als wissenschaftliche Hilfskraft am Interdisziplinären Zentrum für Materialwissenschaften der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- 02/96 Arbeitsbeginn als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle in der AG Prof. Messerschmidt

Ludwig Junker

Halle, 10.10.1999

5. Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, die vorliegende Dissertation

**„Mikroprozesse der plastischen Verformung und des Bruchs
von polykristallinem Molybdändisilid“**

selbständig und ohne fremde Hilfe verfaßt, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche gekennzeichnet zu haben.

Ludwig Junker

Halle, 10.10.1999

6. Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. U. Messerschmidt. Ihm danke ich für die Organisation und wissenschaftliche Betreuung des Projektes.

Meinem Lehrer und Kollegen Herrn Dr. M. Bartsch danke ich für seine schier endlose Geduld und Diskussionsbereitschaft. Ohne seine Bereitschaft, die länger als 24 Stunden dauernden Druckexperimente am zweiten Tag fortzuführen, wären wesentliche Teile dieser Arbeit nicht zustande gekommen.

Herrn Dr. D. Häußler danke ich für anregende Diskussionen über die elektronenmikroskopischen Beobachtungen. Herr Chr. Dietzsch und Herr W. Greie waren bei Problemen am Höchstspannungs-Elektronenmikroskop stets zur Stelle, auch ihnen danke ich für ihre Hilfe.

Frau U. Doß und Herrn Dr. W. Erfurth danke ich für die Möglichkeit, die raster-elektronenmikroskopischen Untersuchungen durchzuführen und für ihre Anleitung bei diesen. Herrn Dr. H. Stenzel gebührt mein Dank für die Betreuung bei den elektronenmikroskopischen Untersuchungen am CM 20 FEG und seine Geduld bei der Suche nach einem Röntgenkontrast der Korngrenzen.

Wesentliche Erkenntnisse über die aktiven Gleitsysteme beruhen auf den Resultaten der Rückstreuелеktronen-Beugung. Herrn Prof. Chr. Blochwitz und Herrn Dr. W. Tirschler, TU Dresden, danke ich für das Zustandekommen und die Betreuung dieser Untersuchungen.

Herrn Dr. R. Scholl und Herrn Prof. B. Kieback vom Fraunhofer Institut für Angewandte Materialforschung, Abteilung Pulvermetallurgie und Komposit-Werkstoffe, in Dresden danke ich für die Herstellung des polykristallinen Materials und ihre Diskussionsbereitschaft.

Für Kritik und Anregung bei Problemen der rheologischen Modellierung danke ich Herrn Prof. P. Grau, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Stellvertretend für alle fleißigen Hände, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich Frau M. Wille, Frau A. Kroder und Frau A. Amm für die Anfertigung der Photographien bzw. ihre Unterstützung bei jeder Form der Bildverarbeitung danken.

Dank gebührt meiner Familie und meinen Freunden, die mir über Schwierigkeiten hinweg geholfen haben. Besonders möchte ich mich bei Frau H. Mempel bedanken, die mir jederzeit ein fester Rückhalt gewesen ist.

Für die finanzielle Unterstützung des Projektes danke ich der Volkswagenstiftung.