

# 1. Einleitung

---

Keramische Werkstoffe haben in den letzten Jahrzehnten einen immer größer werdenden Stellenwert als Konstruktionswerkstoff erlangt. Dies ist auf die besonderen Eigenschaften der Keramiken im Vergleich zu Metallen, wie z.B. hohe thermische Beständigkeit, Korrosionsbeständigkeit, Verschleißbeständigkeit, hohe Härte und hohe Steifigkeit bei geringer Dichte, zurückzuführen. Ein wichtiges Gefügemerkmal ist dabei die Korngröße. Viele mechanische Eigenschaften hängen mit der Korngröße des Werkstoffs zusammen und lassen sich wie z.B. die Härte durch eine Reduzierung der Korngröße noch weiter steigern.

Keramiken werden konventionell über das Sintern von Pulverpresslingen in einen dichten Körper überführt. Durch diesen thermischen Bearbeitungsschritt kommt es neben der Verdichtung allerdings auch zur Vergrößerung des Gefüges. Aufgrund der verbesserten Eigenschaften nanokristalliner (Korngröße  $\leq 100$  nm) und ultrafeinkörniger Materialien (Korngröße 100 nm bis 1000 nm), werden viele Versuche unternommen, Kornwachstum zu reduzieren, während gleichzeitig vollständig dichte Massivproben erzielt werden. Viele dieser Methoden zielen dabei auf die Optimierung des Sinterprozesses hin. Speziell fortgeschrittene Syntheseverfahren haben dabei in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen. Besonders die feldunterstützten Sinterverfahren SPS (*spark plasma sintering*), PECS (*pulsed electric current sintering*) und FAST (*field-assisted sintering technique*) finden in vielen Bereichen verstärkt Anwendung. Sie erlauben sehr schnelle Heizraten und nur geringe Haltezeiten von wenigen Minuten werden benötigt um dichte Keramiken zu synthetisieren. Eine große Bandbreite an refraktären Materialien lässt sich auf diese Weise auch ohne die Verwendung von Sinterhilfsmitteln verdichten. Eine Übersicht findet sich z.B. in Referenz [Orru et al. 2009].

Neben der Verwendung aufwendiger Sintermethoden bietet aber auch die Struktur und Zusammensetzung des eingesetzten Pulvers viel Spielraum, um das endgültige Gefüge zu beeinflussen. Ein vielversprechendes Verfahren ist die metastabile Prozessroute [Kear & Mukherjee 2007]. Metastabile übersättigte Mischkristalle werden als Ausgangspulver für die Verdichtung eingesetzt, welche sich unter dem thermischen Prozessierungsschritt unter Ausscheidung einer unlöslichen Zweitphase zersetzen. Diese Ausscheidungen hindern das Kornwachstum während des Sinterns und sorgen so für eine ultrafeinkörnige Mikrostruktur. Auf diese Weise konnten dichte Keramiken mit Korngrößen  $< 100$  nm hergestellt werden [Jayaram et al. 1998].

Eine besondere Eigenschaft tritt nur bei Keramiken mit einem Gefüge auf, welches Korngrößen  $< 1 \mu\text{m}$  aufweist: Die strukturelle Superplastizität [Wakai 1986a]. Durch die geringen Korngrößen können Keramiken bei homologen Temperaturen von  $0,5-0,6 T/T_m$

(wobei  $T_m$  der Schmelzpunkt des Materials darstellt) zu großen plastischen Dehnungen verformt werden. Es existieren zahlreiche Berichte in der Literatur über das superplastische Verformungsverhalten von  $ZrO_2$ -basierten Kompositen, wobei diese aber immer noch kein konsistentes Bild des Verformungsverhaltens ergeben.

Die vorliegenden Ergebnisse wurden im Rahmen des von der Europäischen Union (EU) geförderten Projektes NAMAMET (*NANostructured MAterials through METastable Transformations*) durchgeführt. Ziel dieses Projektes war die Herstellung von Werkstoffen mit ultrafeinkörnigem Gefüge über die Umwandlung metastabiler Phasen. Das Projekt deckte eine große Bandbreite an Werkstoffklassen wie Oxidkeramiken ( $ZrO_2(Y_2O_3) - Al_2O_3$  und  $Al_2O_3 - TiO_2$ ), Nichtoxidkeramik ( $TiC - TiB_2$ ), Metall-Keramik-Verbundwerkstoff ( $Ti - Al_2O_3 - TiC$ ) und intermetallische Verbindungen ( $NiTi, NbAl_3$ ) ab. Die Verdichtung erfolgte über verschiedene fortgeschrittene Verdichtungsverfahren, wie Hochdrucksintern (HPHT), SPS, gasdynamische Verdichtung oder Extrusion. Diese wurden eingesetzt, um Kornwachstum so gering wie möglich zu halten. Weiterhin bieten sie zum Teil die Möglichkeit zum Erhalt der metastabilen Strukturen.

Diese Arbeit beschränkt sich rein auf die Betrachtung des  $ZrO_2(Y_2O_3) - Al_2O_3$ -Materials, das per SPS und HPHT verdichtet wurde. Ausgehend davon lässt sich das Projekt in drei Bestandteile unterteilen: Herstellung und Charakterisierung plasmagespritzter Schichten, Herstellung und Charakterisierung der verdichteten Körper und superplastisches Verformungsverhalten der verdichteten Körper.

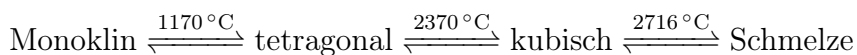
Schichten werden dazu über atmosphärisches Plasmaspritzen unter Verwendung von Substraten, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurden, hergestellt. Die hergestellten Schichten sollen dabei hinsichtlich des Effektes der Kühlung auf die Mikrostruktur und die mechanischen Eigenschaften untersucht werden. Diese metastabile Schichten dienen als Ausgangsmaterial für die Verdichtungsversuche. Dazu werden sie in der Kugelmühle in ein Pulver umgewandelt, welches anschließend sowohl in der SPS, als auch unter Hochdruck, gesintert wird. Die synthetisierten keramischen Körper werden ebenfalls hinsichtlich der Phasenentwicklung während des Sinterns untersucht. Dabei steht die Untersuchung auf verbliebene Metastabilität bei kleiner Korngröße und vollständiger Dichte im Vordergrund. Das superplastische Verformungsverhalten soll für beide Verdichtungsreihen mit Warmhärteversuchen und ausgehend von dieser ersten Charakterisierung anschließend mit Hochtemperaturkompressionstests deformiert werden. Ziel dieser Versuche ist die Bestimmung der thermomechanischen Parameter, aus denen im Vergleich mit der Mikrostruktur der deformierten Probe und den in der Literatur beschriebenen Werten ein Modell der Verformung, sowie der Einfluss der Metastabilität auf das Verformungsverhalten, abgeleitet werden soll.

## 2. Grundlagen

---

### 2.1. Struktur und Eigenschaften ZrO<sub>2</sub>-basierter Komposite

Reines ZrO<sub>2</sub> existiert bei Raumtemperatur in der monoklinen Phase und geht mit steigender Temperatur in Phasen mit steigender Dichte und Kristallsymmetrie über, bevor es bei 2716 °C schmilzt:



Eine Zusammenfassung der strukturellen Eigenschaften der verschiedenen Kristallstrukturen des ZrO<sub>2</sub> ist in Tab. 2.1 zu finden. Betrachtet man das System während des Abkühlens, so sind beide fest-fest Phasenübergänge *kubisch* → *tetragonal* und *tetragonal* → *monoklin* mit Volumenzunahmen von 1,3 % bzw. 5,3 % verbunden.

Speziell der Phasenübergang von der tetragonalen hin zur monoklinen Phase führt aufgrund der großen Expansion zur Bildung von Rissen, die bis hin zur kompletten Desintegration des keramischen Bauteils führen. Aus diesem Grund ist die Verwendung von reinem Zirkonoxid für technische Zwecke nicht geeignet. Durch die Verwendung von na-

Tab. 2.1.: Zusammenfassung der strukturellen Parameter der verschiedenen Modifikationen des ZrO<sub>2</sub>.

Modifikation	monoklin	tetragonal	kubisch
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	P4 <sub>2</sub> /nmc	Fm $\bar{3}$ m
Gitterkonstanten:			
a [Å]	5,1505	3,5984	5,0880
b [Å]	5,2116	3,5984	5,0880
c [Å]	5,3173	5,1520	5,0880
$\beta$ [°]	99,23	90,00	90,00
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	5,809	6,134	6,214
PDF #*	01-078-1807	00-050-1089	03-065-0461

\* Daten der Pulverbeugungsdatenbank (*powder diffraction file*)

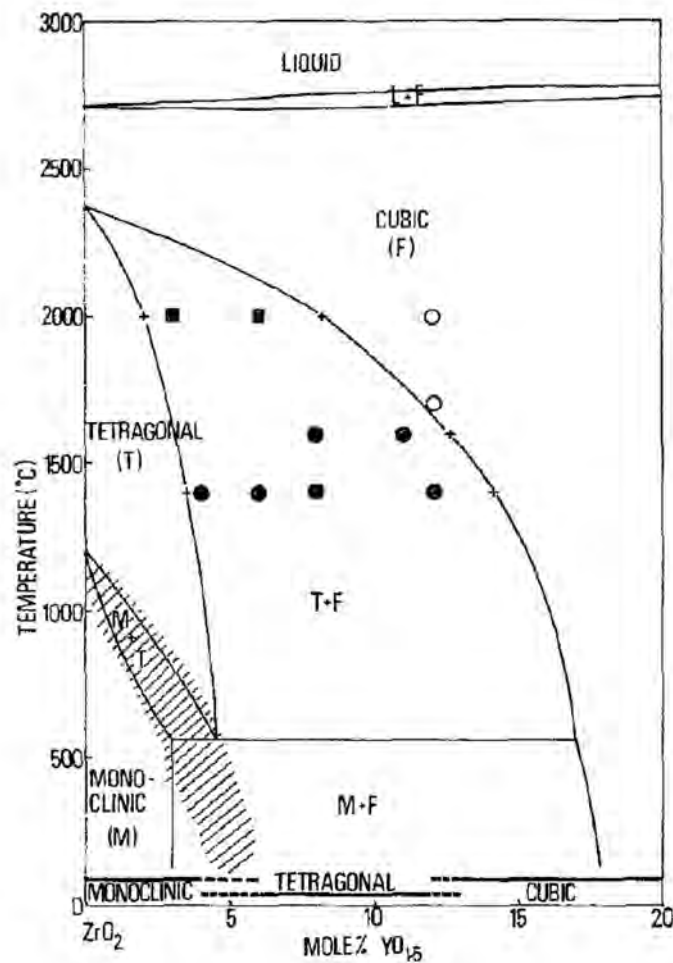


Abb. 2.1.: Phasendiagramm  $ZrO_2 - YO_{1.5}$  [Scott 1975]. Die metastabilen stabilisierten Phasen sind unten im Phasendiagramm benannt. Das Phasendiagramm beschreibt die Phasenfelder der monoklinen (M), der tetragonalen (T) und der kubischen Phase (F) sowie der Schmelze (L).

nokristallinen Pulvern kann die Sintertemperatur unter die Phasenübergangstemperatur gesenkt und so dichte, monokline Keramiken hergestellt werden [Srdic et al. 2000a]. Diese besitzen aber schlechtere mechanische und funktionelle Eigenschaften als die dotierte tetragonale und kubische Phase [Eichler et al. 2004].

Durch geringe Zugaben an  $Y_2O_3$  lässt sich die metastabile tetragonale  $t'$ -Phase und mit steigendem Gehalt die metastabile kubische  $c'$ -Phase stabilisieren [Scott 1975]. Das Phasendiagramm des Systems  $ZrO_2(Y_2O_3)$  ist in Abb. 2.1 dargestellt. Der Übergang zwischen tetragonaler und kubischer Phase verläuft dabei fließend, was eine Besonderheit des  $ZrO_2$ -Systems ist. Die tetragonale Phase lässt sich mit einer gestreckten kubischen Phase mit Fluorit-Struktur beschreiben. Die Gitterparameter dieser Zelle können mit  $a_f = \sqrt{2}a$  und  $c_f = c$  beschrieben werden. Bei niedrigen  $Y_2O_3$ -Gehalten existiert eine entlang der  $c$ -Achse gestreckte kubische Zelle mit  $\frac{c_f}{a_f} > 1$ . Mit steigendem Gehalt an  $Y_2O_3$  sinkt dieses Verhältnis, bis es bei  $\frac{c_f}{a_f} = 1$  in die kubische Phase übergeht [Yashima et al. 1996].

Die auf diese Weise stabilisierten Zirkonoxidkeramiken finden breite Anwendung als Konstruktions- und Funktionswerkstoffe. Als Konstruktionswerkstoff ist  $ZrO_2$  aufgrund der relativ niedrigen Dichte, hohem Elastizitätsmodul, hoher Härte, guter Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit eine interessante Alternative zu Metallen, da es zusätzlich eine sehr gute thermische Stabilität besitzt. Im Vergleich mit anderen Keramiken zeichnet es sich zudem durch eine hohe Risszähigkeit aus. Die Dotierung des  $ZrO_2$  mit Oxiden aus Kationen, die im Vergleich zu Zirkonium eine niedrigere Valenzzahl besitzen ( $Y^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ), führt aufgrund der Notwendigkeit zum Erhalten der Ladungsneutralität zur Bildung von Sauerstoffleerstellen. Diese Materialien kommen daher auch als Feststoffelektrolyt oder Sensor zum Einsatz.

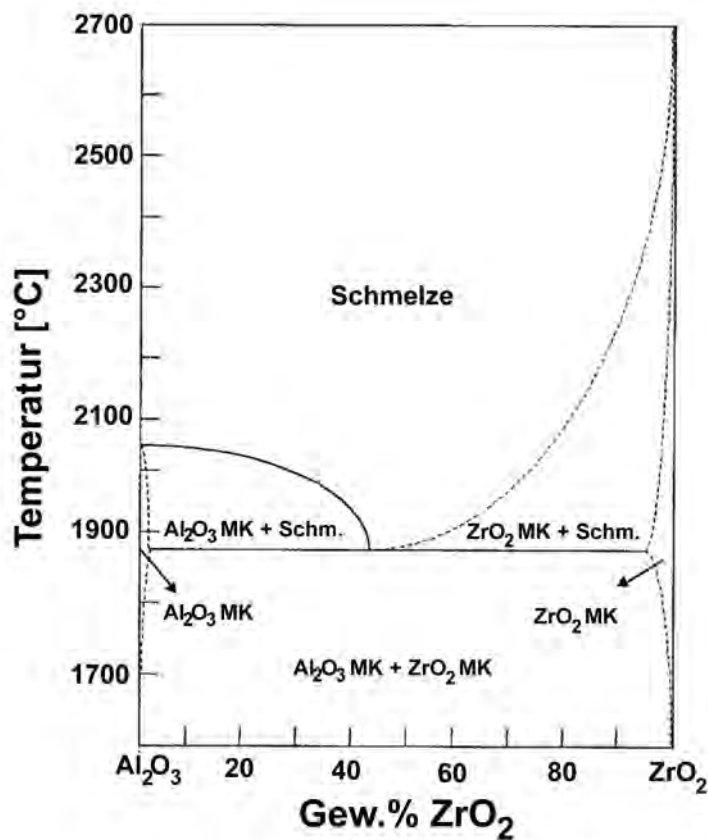


Abb. 2.2.: Phasendiagramm  $ZrO_2 - Al_2O_3$  nach [Levin & McMurdie 1975]. Die Abkürzung MK bezeichnet einen Mischkristall.

Zur Steigerung der thermischen Stabilität von stabilisierten  $ZrO_2$ -Keramiken werden oftmals Zweitphasen zugegeben, die ein Festhalten der Korngrenzen und verlangsamte Korngrenzbewegung bewirken (*Zener drag*). Voraussetzung für eine effektive Reduzierung der Korngrenzmobilität ist eine geringe Löslichkeit der Ausscheidungen in dem Matrixmaterial. Aus diesem Grund wird oftmals  $Al_2O_3$  als Zweitphase hinzugegeben. Aluminiumoxid und Zirkonoxid weisen bis zum Beginn des Schmelzens eine Mischungslücke mit geringer Randlöslichkeit auf (siehe Abb. 2.2). Die Löslichkeit von  $Al_2O_3$  in  $ZrO_2$  bei Raumtem-

peratur beträgt weit weniger als 0,5 mol% [Miyayama et al. 1986]. Neben einer erhöhten thermischen Stabilität der Mikrostruktur weisen die Kompositkeramiken mit 20 Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine gesteigerte Biegefestigkeit, eine erhöhte Härte und einen höheren Elastizitätsmodul im Vergleich zum reinen  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  auf. Betrachtungen hinsichtlich der Risszähigkeit liefern unterschiedliche Ergebnisse: Während Berechnungen anhand der Länge von Oberflächenrissen, die durch einen Härteeindruck erzeugt wurden, eine abnehmende Tendenz mit steigendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt ergaben [Fukuhara 1989, Tsukuma et al. 1985], zeigten Messungen an gekerbten Biegestäbchen eine Zunahme der Risszähigkeit [Shi et al. 1993, Tsukuma et al. 1985]. In Tab. 2.2 sind einige Materialkennwerte der Reinstoffe sowie des Komposits aufgelistet.

Tab. 2.2.: Zusammenfassung einiger Kennwerte für  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  mit 20 Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (YSZ-20A).

Kennwert	$\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	YSZ-20A
Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	6,1	4,0	5,5 <sup>b</sup>
Biegefestigkeit [MPa]	1400 <sup>a</sup>	600 <sup>a</sup>	2100 <sup>a</sup>
Härte [GPa]	12 <sup>c</sup>	18	14 <sup>c</sup>
Risszähigkeit $K_{Ic}$ [MPa $\sqrt{m}$ ]	10 <sup>a</sup>	3 <sup>a</sup>	7 <sup>a</sup>
			11 <sup>d</sup>
E-Modul [GPa]	220 <sup>c</sup>	400	250 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>: [Fukuhara 1989]; <sup>b</sup>: [Tsukuma et al. 1985];

<sup>c</sup>: [Grathwohl & Liu 1991]; <sup>d</sup>: [Shi et al. 1993].