

**Yttriumoxid-Ceroxid-stabilisierte Zirkondioxid-Keramik
aus kogefällten Oxalaten**

Diplomarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Diplom - Ingenieurs
in der Studienrichtung
Wirtschaftsingenieurwesen Technische Chemie

eingereicht von
Peter Luis Steger

angefertigt am Institut für Chemische Technologie Anorganischer Stoffe
der Technisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johannes Kepler Universität Linz

eingereicht bei o. Univ.-Prof. Mag. Dipl.-Ing. Dr. Gerhard Gritzner

Linz, im Jänner 1991

Herrn o. Univ.-Prof. Mag. Dipl.-Ing. Dr. Gerhard Gritzner
Vorstand des
Instituts für Chemische Technologie Anorganischer Stoffe
der
Johannes Kepler Universität Linz

möchte ich für die interessante Themenstellung, Betreuung, Hilfe
und die für die Erstellung meiner Diplomarbeit äußerst wertvollen
Ratschläge sehr herzlich danken.

Außerdem möchte ich allen Mitgliedern des Instituts für Chemische
Technologie Anorganischer Stoffe für Ihre Kameradschaft und Diskus-
sionsbereitschaft danken, im besonderen Herrn Karl Kellner für seine
Hilfe bei den röntgenographischen Untersuchungen.

Mein besonderer Dank gilt meiner Freundin Claudia für Ihre Geduld
und moralische Unterstützung während meines Studiums.

in memoriam

meinem Vater Alois Steger

Jeder Fehler erscheint unglaublich dumm,
wenn andre ihn begehen.

(G. C. Lichtenberg)

INHALTSVERZEICHNIS

1. PROBLEMSTELLUNG	1
2. EINLEITUNG	2
2.1. Hochleistungskeramik	2
2.2. Hochleistungskeramik auf Basis von Zirkondioxid	7
2.2.1. Eigenschaften	7
2.2.2. Herstellung der Ausgangsstoffe und Pulver	9
2.2.3. Verarbeitung zu dichten Formkörpern	11
2.2.4. Verstärkungsmechanismen für Zirkondioxid	16
a) Verstärkung durch spannungsinduzierte Phasenumwandlung	17
b) Mikrorißverstärkung	22
c) Verstärkung durch Oberflächendruckspannungen	23
d) Verstärkung durch Rißablenkung	24
e) Verstärkung durch ferroelastische Deformation	24
2.2.5. Formen der Stabilisierung von Zirkondioxid	26
2.2.6. Einfluß von Dotierungselementen	28
2.3. Untersuchungsmethoden	31
2.3.1. Thermogravimetrie	31
2.3.2. Röntgendiffraktion	33
2.3.3. Röntgenfluoreszenzspektroskopie	41
2.3.4. Härteprüfung	43
2.3.5. Kritischer Spannungsintensitätsfaktor K_c	44
2.3.6. Biegebruchfestigkeit und Weibull-Statistik	48
2.3.7. Mikroskopie	52
2.3.8. Spezifische Oberfläche	55
3. EXPERIMENTELLER TEIL	57
3.1. Geräte- und Chemikalienliste	57
3.2. Pulverherstellungsprozeß	58
3.2.1. Kofällung der Oxalate	58
3.2.2. Kalzinieren zu Oxiden	65
3.2.3 Attritieren	68
3.2.4. Nachkalzinieren	68
3.2.5. Röntgenfluoreszenzspektroskopie	69
3.2.6. Röntgendiffraktion	70
3.2.7. Spezifische Oberfläche der Pulver	70
3.2.8. Pulver- und Schüttdichtebestimmung	71

3.3. Probenvorbereitung	72
3.3.1. Verpressen, Schneiden und Vorschleifen der Probestäbchen	72
3.3.2. Sinterung und Sinterverlauf	72
3.3.3. Endbearbeitung der Probestäbchen	73
3.4. Untersuchungen an gesinterten Probekörpern	74
3.4.1. Dichte- und Sinterschwundbestimmung	74
3.4.2. 3-Punkt-Biegebruchversuche	76
3.4.3. Härte- und K-Messungen	76
3.4.4. Schliffherstellung	77
3.4.5. Bestimmung der Phasenanteile	78
4. MESSERGEBNISSE	80
4.1. Analyse der Mischoxide	80
4.1.1. Quantitative Röntgenfluoreszenzanalyse	80
4.1.2. Qualitative Röntgendiffraktion	83
4.1.3. Bestimmung der Schüttdichte	85
4.1.4. Bestimmung der spezifischen Oberfläche	85
4.2. Analyse der gesinterten Zirkondioxidkeramik	86
4.2.1. Bestimmung des Sinterschwundes	86
4.2.2. Dichtebestimmungen	87
4.2.3. Ermittlung der Biegebruchfestigkeit und des Weibull-Moduls	89
4.2.4. Bestimmung der Vickers-Härte	91
4.2.5. Bestimmung der K_{Ic} -Werte	92
4.2.6. Licht- und Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen	93
4.2.7. Bestimmung der Phasenanteile der Zirkondioxidkeramik	98
5. DISKUSSION	101
6. ZUSAMMENFASSUNG	104
7. LITERATURVERZEICHNIS	105
8. ANHANG	108

1. PROBLEMSTELLUNG

Lange Zeit konnte die Keramik, aufgrund ihrer Sprödigkeit, nur in sehr begrenztem Umfang als technischer Werkstoff eingesetzt werden. Durch gezielte Arbeiten, besonders in diesem Jahrhundert, konnten die spezifischen Eigenschaften der Keramik drastisch verbessert werden. Dies gelang insbesondere durch die Entwicklung neuer technischer Verfahren zur Aufbereitung der Ausgangsstoffe, und der notwendigen Prozeßschritte zur Verdichtung der Ausgangspulver zu massiven Formkörpern.

Besondere Bedeutung erlangte die Klasse der Oxidkeramik, welche sich neben den hohen Schmelzpunkten durch ihre hervorragende thermische Stabilität unter oxidierender Atmosphäre auszeichnet.

Speziell im Hochtemperaturbereich bietet sich Zirkonoxid mit seinem hohen Schmelzpunkt von 2680 °C an. Reines Zirkonoxid weist jedoch Phasenumwandlungen mit starken Volumenveränderungen auf. Dies führt bei Temperaturwechseln zu starken inneren Spannungen, die zur Zerstörung des Formkörpers führen. Zur Vermeidung dieser Umwandlung wird durch gezieltes Dotieren mit anderen Oxiden die erwünschte tetragonale Phase stabilisiert. Kennzeichnende Parameter für die resultierenden Eigenschaften des Materials sind die Homogenität und die erzielte Korngröße des Ausgangspulvers.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit sollte ein Kofällungsverfahren für $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ dotiertes Zirkondioxid entwickelt werden, welches eine möglichst hohe Homogenität des resultierenden Mischoxydes garantiert. Von den erhaltenen Pulvern sollten dann die mechanischen und physikalischen Eigenschaften, in Abhängigkeit des Cer-Gehaltes und der Sintertemperatur, durch 3-Punkt Biegebruchfestigkeit, K_{IC} -Messungen, Dichtemessungen und Bestimmung der einzelnen Phasenanteile mittels Röntgendiffraktion bestimmt werden.

2. EINLEITUNG

2.1. Hochleistungskeramik

Das Wort "Keramik" stammt vom griechischen Wort "kéramos" und bedeutet soviel wie Töpfererde, Ziegel bzw. Tonerdegefäß. Als Keramik bezeichnet man heute die Gruppe der nicht-metallischen anorganischen Feststoffe, deren Erzeugnisse und auch den Verfahrensgang zu ihrer Herstellung^[1]. Die Herstellung von Waren aus keramischen Werkstoffen ist eine der ältesten menschlichen Fertigkeiten. Bereits vor etwa 8000 Jahren, als die Menschen der jüngeren Steinzeit seßhaft wurden, formten sie aus Ton Geschirr, das sie trockneten und zu einer porösen Keramik brannten.

Heute unterscheidet man zwischen der traditionellen Ton-Keramik und der Hochleistungskeramik. Erstere erzeugt aus natürlichen Rohstoffen (Tonerde, Kaolin, Feldspat, Quarz etc.) Produkte wie Tischgeschirr, Sanitärwaren, Bauwaren (Ziegel, Rohre etc.) sowie hochwertige Kunstgegenstände. In diese Kategorie gehören auch noch die Feuerfestmaterialien. Während sich diese Materialien vor allem durch ihre Widerstandskraft gegen Hitze und chemische Angriffe auszeichnen, haben sie jedoch einen entscheidenden Nachteil: sie sind spröde. Das bedeutet, daß sie sich unter Belastung nicht verformen sondern beim Überschreiten einer bestimmten Grenzlast spontan zerbrechen.

Hochleistungskeramiken zeigen nun spezielle Eigenschaften, die sich vor allem in einer wesentlich höheren mechanischen Festigkeit und Stabilität gegenüber vielfältigen Angriffen, auch bei höheren Einsatztemperaturen, sowie speziellen elektrischen Eigenschaften auszeichnen. Zusätzlich weisen sie geringe thermische Ausdehnungen und Wärmeleitfähigkeiten auf, erreichen durch Schleifen und Polieren exzellente Oberflächeneigenschaften und besitzen niedrige Dichten. Meist sind sie nur aus einer kristallinen Phase aufgebaut und besitzen nur selten eine glasartige, amorphe Bindephase. Um dies zu erreichen sind extrem reine, meist durch synthetische Herstellungsmethoden gewonnene Ausgangsmaterialien und spezielle Herstellungsprozesse notwendig. Besondere Anforderungen werden hierbei auf eine gleichbleibende Produktqualität und eine einheitliche bzw. möglichst enge Korngrößenverteilung bei kleiner Partikelgröße (im Bereich kleiner ein µm) gestellt.

Während die Rohstoffe für diese High-Tech-Werkstoffe zum Teil schon seit über 100 Jahren bekannt sind, fehlte es lange an den notwendigen Verfahren der technischen Aufbereitung und den notwendigen Prozeßschritten zur Verdichtung der Pulver. Diese wurden großteils erst in den letzten Jahrzehnten entwickelt. Auf Grund der hohen Schmelzpunkte dieser Materialien (siehe Tabelle I.) werden sie in aller Regel mit analogen Verfahren aus der Pulvermetallurgie verarbeitet.

Tabelle I: Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte einiger Hochleistungskeramiken [2]

Material	Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur
Aluminiumoxid	2072 °C
Zirkonoxid	2715 °C
Siliziumcarbid	~ 2700 °C (subl.)
Borcarbid	2350 °C
Bornitrid	~ 3000 °C (subl.)
Siliziumnitrid	1900 °C
Siliziumcarbid	~ 2700 °C (subl.)
Magnesiumoxid	2852 °C
Berylliumoxid	~ 2530 °C
Titandioxid	~ 1830 °C

Im englischen Sprachraum wird die Hochleistungskeramik auch als "special", "fine", "advanced", "high-performance", "high-tech", "engineering" oder "technical" ceramics bezeichnet^[1, 3]. Bekannte Vertreter dieser Klasse sind Aluminiumoxid, Aluminiumtitanat, Zirkonoxid, Titanoxid, -borid und nitrid sowie Kombinationen aus mehreren Bestandteilen wie SIALONS (Werkstoffklasse auf Basis Silizium, Aluminium, Sauerstoff und Stickstoff). Viele dieser Werkstoffe werden heute oft mit ihren Werkstoff-Kurzbezeichnungen angeführt.

Eine Auswahl dieser im deutschen und englischen Sprachraum verwendeten Abkürzungen ist in Tabelle 2. zusammengestellt^[4].

Tabelle 2: Auswahl einiger Keramik - Werkstoffbezeichnungen

Abk.	Werkstoff
HPSN	heißgepreßtes Siliziumnitrid (Si_3N_4)
SSN	gesintertes Siliziumnitrid
RBSN	reaktionsgebundenes Siliziumnitrid
HPSiC	heißgepreßtes Siliziumcarbid (SiC)
SSiC	(drucklos) gesintertes Siliziumcarbid
RBSiC	reaktionsgebundenes Siliziumcarbid
ReSiC	rekristallisiertes Siliziumcarbid
HPBC	heißgepreßtes Borcarbid (BC)
HPBN	heißgepreßtes Bornitrid
HPTiB	heißgepreßtes Titanborid (TiB_2)
PZT	Blei-Zirkonat/Titanat
PLZT	Blei/Lanthan - Zirkonat/Titanat
AlTi (ATI)	Aluminiumtitannat (Al_2TiO_5)
ZTA	zirkonverstärktes Aluminiumoxid
FSZ	(voll)stabilisiertes Zirkonoxid (ZrO_2)
TZP	tetragonal polykristallines Zirkonoxid
SIALON	Werkstoffe auf der Basis von Si, Al, O, N

Überall dort, wo andere Werkstoffe auf Grund der erhöhten Temperatur nicht weiter eingesetzt werden können, weil sie wie die Metalle kriechen oder sich wie die Kunststoffe zersetzen, beginnt das Haupteinsatzgebiet der modernen Hochleistungskeramik. Eines der größten diesbezüglichen Projekte ist der keramische Motor, sowohl in Form der Gasturbine wie auch als adiabatisch laufender Dieselmotor^[5].

Je nach Art des Grundmaterials haben High-Tech-Keramiken schon vielfältige Anwendungsgebiete erschlossen^[6-10], welche im folgenden kurz umrissen werden.

Aluminiumoxid: Schneidplatten für Drehwerkzeuge, Ziehkonen für Drähte, Fadenführungen für Textilmaschinen, Mahlzubehör, Knochenimplantate, Futter und Gleitringe für Pumpen, Schmelziegel, Thermoelementschutzrohre, Katalysatorträgermaterial, Zündkerzen, etc.

- Magnesiumoxid:** Schmelziegel, feuerfeste Baustoffe, Isolierwerkstoff im Hochtemperaturbereich von Elektrogeräten, etc.
- Zirkondioxid:** Ziehkonen und Ziehmatrizen, Mahlmittel, Schmelziegel, Sauerstoffsensoren (λ -Sonde), Schneidwerkzeuge, Plastifizierungszyliner und Schneckenelemente von Extrudern und Spritzgießanlagen, diverse Einlageteile im Motorenbau, etc.
- Berylliumoxid:** wärmeableitende Substrate (Elektronik)
- Titandioxid:** Ultraschall- und Schallschwinger für Lautsprecher, mechanoelektrische Wandler für Tonabnehmer, NTC-Thermistoren, Dielektrika für Kondensatoren, Piezoelektronik, etc.
- Bor-, Silizium und Aluminiumnitride sowie Bor- und Siliziumcarbid:** Hartstoffe zum Schleifen und Schneiden, Oberflächenbeschichtungen als Verschleißschutz, Sandstrahldüsen, Panzerwesten, etc.
- Siliziumnitrid:** Hochtemperaturwerkstoff bei wechselnder Atmosphäre, Gasturbinen- und Turboladerrotoren, Gleitringdichtungen, Gleitlager, etc.

In vielen dieser Einsatzgebiete verdrängen die modernen Hochleistungskeramiken in zunehmendem Maße traditionelle Werkstoffe wie Metalle oder Kunststoffe. Möglich wird dies durch die vielfältige Kombination ihrer hervorragenden Eigenschaften, besonders im Hochtemperaturbereich.

Ihre guten Eigenschaften verdanken die keramischen Werkstoffe der Tatsache, daß die Bindungen zwischen ihren Atomen sowohl ionischen als auch kovalenten Charakter aufweisen.

Im Gegensatz zu Polymeren besitzen Keramiken eine kristalline Struktur, die jedoch meist winzige Defekte, wie Poren oder chemische Verunreinigungen zwischen den Körnern des Materials, aufweist. Jede aufgebrachte äußere Spannung konzentriert sich vornehmlich an solchen Fehlstellen. Infolge des ionischen Bindungscharakters können hierbei die einzelnen Kristallebenen nicht wie bei den Metallen gegeneinander verschoben, und somit diese Spannungen verringert werden. Dadurch kommt es schnell zur

lokalen Überschreitung der kritischen Bruchspannungen, welche zu einem Zerbrechen des gesamten Werkstückes führt. Duktile Materialien, wie Metalle, verformen sich zwar, bleiben jedoch stabil. Besonders deutlich wird dieser Effekt, wenn man die Spannungs-Dehnungsdiagramme der beiden Werkstoffe miteinander vergleicht:

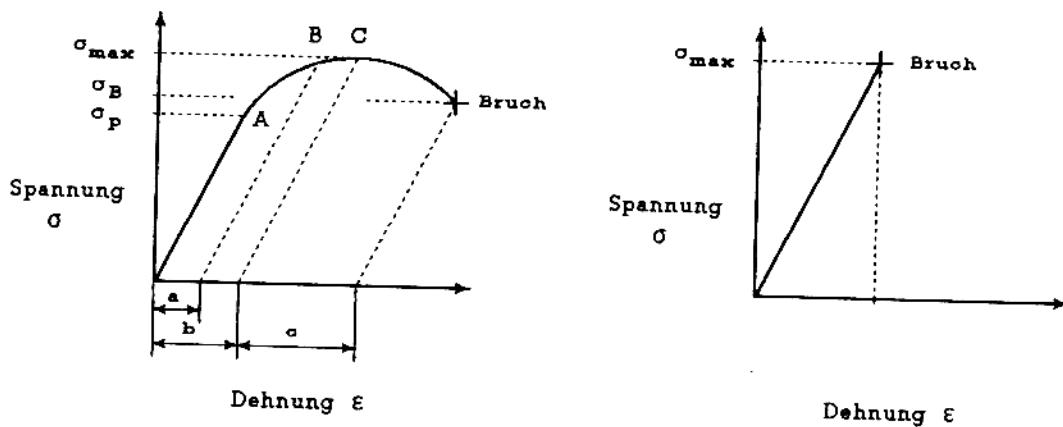


Abbildung 1: Gegenüberstellung der Spannungs-Dehnungs-Verhalten von Metall (links) und Keramik (rechts)

- a • bleibende Dehnung bei Entlastung bei Punkt B
- b • Gleichmaßdehnung (keine Einschnürung)
- c • Einschnürung

σ_{max} • maximale Spannung, im Punkt C
 σ_B • Bruchspannung
 σ_p • Proportionalitätsgrenze

Während bei den Metallen bis zu einer bestimmten Spannung eine elastische proportionale Dehnung bis zum Punkt A und danach eine plastische Verformung bis zum Bruch auftritt, brechen die keramischen Werkstoffe innerhalb des Proportionalitätsbereiches.

Um diesen Nachteil der keramischen Werkstoffe zu beseitigen, wurden in den letzten Jahren viele neue Herstellungsverfahren entwickelt. Durch die gezielte Dissipation der Energie eines gebildeten Risses wird dessen Ausbreitung weitgehend unterbunden, was sich in einer deutlichen Steigerung der Zähigkeit und Festigkeit des Materials äußert. Einige dieser Verstärkungsmechanismen sollen im folgenden Kapitel am Beispiel des Zirkondioxids näher besprochen werden.

2.2. Hochleistungskeramik auf Basis von Zirkondioxid

2.2.1. Eigenschaften

Bis zum Zweiten Weltkrieg wurde Zirkondioxid nur in ganz geringen Mengen verwendet. Man erkannte zwar das technische Potential dieses hochfeuerfesten Materials, aber die daraus erzeugten Produkte blieben aufgrund unerklärbarer Materialschwächen weit hinter den Erwartungen zurück^[11]. Anfang der 70er Jahre erkannte man, daß die Ursache hierfür in der Kristallstruktur des ZrO_2 zu suchen war. Zirkondioxid kann in vier verschiedenen Modifikationen vorliegen: monoklin, tetragonal, kubisch und der orthorhombischen Hochdruckphase^[12].

Die monokline Phase ist stabil bis 1100 °C, wo sie sich dann in die tetragonale Phase umwandelt. Diese wiederum geht bei 2300 °C in die kubische über, welche dann bis zum Schmelzpunkt vorliegt. Die orthorhombische Phase tritt nur unter Hochdruckbedingungen (70-110 kbar und 450-650 °C)^[13] auf, und wandelt sich spontan in die monokline um.

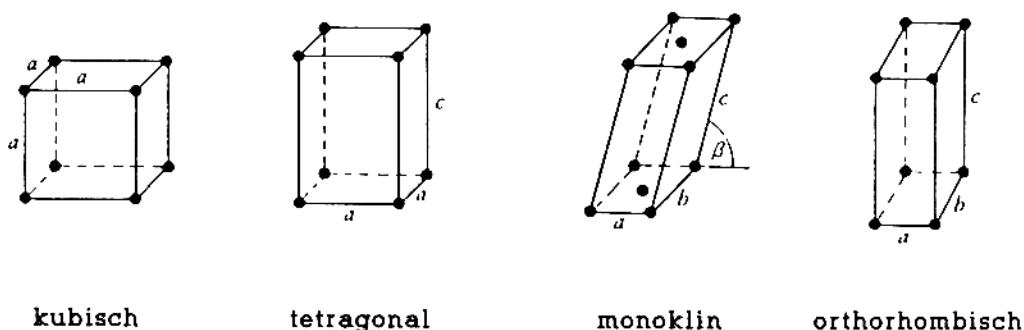


Abbildung 2: Darstellung der verschiedenen Elementarzellen

Von besonderer Bedeutung ist der tetragonale-monokline Phasenübergang, da er mit einer starken Volumsänderung von ca. 3-5 % verbunden ist. Tritt diese Umwandlung in einem Werkstück auf, führt sie zu starken inneren Spannungen, welche sich dann in der Zerstörung des Werkstückes äußern können^[14]. Erst als man diesen Umstand erkannte, konnte man durch geeignete Gegenmaßnahmen die hochgesteckten Erwartungen in diesen Werkstoff verwirklichen.

Als technischer Werkstoff zeichnet sich Zirkondioxid durch gute Festigkeitswerte, einem der Metalle ähnlichen Ausdehnungskoeffizienten, eine geringe Wärmeleitfähigkeit und hervorragender Gleiteigenschaften aus. Auf Grund dieser Eigenschaftenkombination gilt ZrO_2 als Werkstoff der Zukunft. Von besonderem Interesse ist hierbei die Entwicklung von Maschinen, die bei hoher Temperatur arbeiten können und hiebei weder Öl zur Schmierung, noch ein Kühlungssystem benötigen (z.B.: adiabatisch arbeitende Dieselmotoren)^[5].

Die Ähnlichkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit dem von Stahl erleichtert die Kombination dieser Werkstoffe erheblich, da an den Verbindungsstellen keine nennenswerten störenden Spannungen auftreten können. Durch seine hohe Feuerbeständigkeit und sehr gute Korrosionsbeständigkeit gegen Metallschmelzen wird ZrO_2 gern als Tiegelmaterial für die Schmelzmetallurgie verwendet. Die hohe Sauerstoffionenleitfähigkeit führte zur Entwicklung von Sauerstoffsensoren, deren Hauptanwendung als λ -Sonde bei Katalysatorsystemen in der Automobiltechnik liegt. Einige dieser wichtigen Eigenschaften sind in Tabelle 3 zusammengestellt^[10].

Unter den keramischen Werkstoffen weist Zirkondioxid die höchste Zähigkeit auf. Verglichen mit Aluminiumoxid liegt sie um mehr als den Faktor 10 über der, dieses bereits weit verbreiteten Werkstoffes.

Tabelle 3: Vergleich der Stoffwerte von Keramik und Metall

	ZrO_2	ATI ^{a)}	SSiC ^{b)}	Stahl 18CrNi	Grauguß	Alu legier
Dichte (g cm^{-3})	5,73	3,0-3,2	3,15	7,9	7,25	2,7
Porosität (%)	1,5	13	1,5	-	-	-
Biegefestigkeit (MPa)	500	40	450	-	250	-
E-Modul (GPa)	200	13	410	206	78	70
Ausdehnungskoeff. ($\text{K}^{-1} \cdot 10^6$)	9,8	1,5 - 3,0	4,6	11,5	10,5	22
Wärmeleitfähigkeit ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	2,5	0,8 - 2,0	70	14	58	174

a) ATI = Aluminiumtitanat

b) SSiC = (drucklos) gesintertes Siliziumcarbid

2.2.2. Herstellung der Ausgangsstoffe und Pulver

Lange Zeit war Zirkonium nur ein Nebenprodukt aus der Verarbeitung der Titanminerale Ilmenit (FeTiO_3) und Rutil (TiO_2). Erst nach dem Zweiten Weltkrieg, als die Verwendung von Zirkonium sprunghaft anstieg^[11], wurden die in der Natur vorkommenden Mineralien Zirkon (ZrSiO_4) und Baddeleyit (ZrO_2) als Rohstoffquelle für Zirkonium genutzt. Reines Zirkondioxid (99 % ZrO_2) wird aus diesen Rohsandten, nach verschiedenen thermischen Verfahren und anschließender Alkali-Laugung gewonnen.

Für den Einsatz im Bereich der Hochleistungskeramik sind jedoch weitaus höhere Reinheitsanforderungen zu erfüllen. Zusätzlich müssen diese Ausgangsmaterialien noch definierte Korngrößen und teilweise auch spezielle Kornstrukturen aufweisen. Um diesen hohen Anforderungen gerecht zu werden, wurden in den letzten Jahrzehnten spezielle Pulverherstellungsverfahren entwickelt. Diese Verfahren ermöglichen auch die homogene Verteilung von speziellen Additiven, welche die spezifischen Eigenschaften des Grundmaterials verbessern sollen. Ausgangsmaterial für diese Verfahren ist meist das Zirkonoxichlorid ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), welches entweder aus der Hydrolyse von Zirkontetrachlorid (ZrCl_4) in Wasser oder durch Lösen des Alkali-Schmelzproduktes (Alkali-Schmelzaufschluß bei 600 °C von ZrSiO_4) in heißer Salzsäure gewonnen wird^[12]. Zur Herstellung von Pulvern für die Hochleistungskeramik haben sich im wesentlichen folgende drei Prozesse durchgesetzt, wobei es von jedem dieser Prozesse Abwandlungen gibt:

2.2.2.1. Kofällung

Hierbei werden Verbindungen jener Elemente, aus denen sich die spätere Keramik zusammensetzen soll, in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und durch langsames Zutropfen eines weiteren Reagenzes gemeinsam ausgefällt. Im Idealfall erhält man hierbei feinst-disperse Mischkristalle. In der Regel müssen die so erhaltenen Mischkristalle durch Kalzinieren in die entsprechenden Oxide überführt werden. Die prinzipielle Schwierigkeit bei diesem Verfahren liegt in den unterschiedlichen Löslichkeitsprodukten der einzelnen Verbindungen. In wässriger Lösung erreicht man eine weitgehend vollständige Fällungen aller Komponenten gleichzeitig meist nur in einem ganz engen pH-Bereich.

2.2.2.2. Sol-Gel Technik

Ausgangspunkt für die Sol-Gel-Technik ist eine homogene Lösung jener Kationen, aus denen die spätere Keramik zusammengesetzt sein soll. Durch Polykondensation wird diese Lösung in eine hochviskose Flüssigkeit und schließlich in einen gelartigen Festkörper überführt. Die Polykondensation kann hierbei direkt über eine Metall-Sauerstoff-Metall-Bindung (Alkoxid- und Carbonsäureverfahren) oder durch Einlagerung einer organischen Verbindung (Citrat- und Acrylsäureverfahren) erfolgen^[16]. Durch gezieltes Trocknen dieser Gele erhält man feinkörnige und kugelförmige Pulver, die sich durch ein enges Korngrößenintervall auszeichnen.

Vor dem Trocknen kann man durch gezielte Maßnahmen die Agglomeratgröße des Gels und somit die resultierende Korngröße des Pulvers einstellen. Im sogenannten MIT (Massachusetts Institute of Technology)-Verfahren erfolgt dies durch Ultraschall. Durch Sol-Gel Verfahren erhält man Korngrößen von 4 bis 10 nm^[17].

2.2.2.3. Sprüh-Pyrolyse

Bei diesem Verfahren wird eine Lösung von Verbindungen der Elemente der späteren Keramik durch geeignete Maßnahmen (meist Ultraschall) in feine Tröpfchen zerlegt. Durch Verdampfen des Lösungsmittels kommt es in der Folge zu einer Trocknung der enthaltenen Spezien. Da dieser Schritt in der Regel direkt in einen Ofen hinein erfolgt, kommt es gleichzeitig zu einer thermischen Zersetzung in das entsprechende Mischoxid. Die kleinsten, erreichbaren Korngrößen liegen hier bei 10 bis 20 nm^[18].

Das entscheidende Merkmal für alle Herstellungsverfahren ist die gleichbleibende Qualität der erzeugten Pulver. Hohe Anforderungen werden hierbei besonders auf die chemische Reinheit, die Korngröße und das Korngrößenintervall gestellt. Diese Parameter sind ausschlaggebend für die Verarbeitbarkeit und die Sintereigenschaften des Pulvers.

2.2.3. Verarbeitung zu dichten Formkörpern

Ziel der Verarbeitung eines keramischen Pulvers ist die Erzeugung von hochleistungskeramischen Sinterprodukten mit einer möglichst geringen Anzahl von Fehlern (insbesondere Poren).

Die Formgebungsart hängt im wesentlichen von Faktoren, wie die Gestalt des zu fertigenden Teils, die einzuhaltenden Maßtoleranzen, die erwünschten Festigkeiten sowie wirtschaftlichen Aspekten (insbesondere der Stückzahl) ab. Auf Grund der thematischen Nähe werden Hochleistungskeramiken nach analogen Verfahren der Pulvermetallurgie verarbeitet. Da es sich meist um Oxide handelt, fällt bei der Keramik in der Regel die hohe Oxidationsempfindlichkeit infolge der extrem großen Oberfläche von Pulvern weg. Durch Zusetzen von speziellen Bindemitteln organischer Natur, welche bei der nachfolgenden Sinterung rückstandslos verbrennen, erreicht man ein zähplastisches Verhalten, welche auch Formgebungsarten, wie das Strangpressen oder Spritzgießen zulassen. Daneben gibt es noch das klassische Verfahren des Schlickergusses.

Das **Trockenpressen** stellt die meist verbreitete Formgebungsart zur Erzeugung von Platten, Zylindern und Rohren dar. Das mit Preßhilfsmitteln (Bindemittel, Schmiermittel, etc.) versetzte Pulver wird dabei in Stahl- bzw. Hartmetallmatrizen verpreßt. Je nach gewünschter Geometrie können diese Matrizen aus mehreren, kompliziert geformten Einzelteilen bestehen. Durch mehrachsiale Verdichtung können die beim Verpressen entstehenden Spannungen zwischen Pulver und Matrizenwänden, und die daraus resultierenden Druckverteilungen teilweise verringert werden. Auf Grund des starren Matrizenmaterials weist dieses Verfahren die höchste Maßhaltigkeit auf.

Beim **isostatischen Verpressen** wird das Pulvergranulat in eine elastische Form (meist Gummi) gefüllt. Die Übertragung der Preßkraft erfolgt bei diesem Verfahren über einen flüssigen (Preßöle) bzw. gasförmigen Druckvermittler. Dies hat den Vorteil, daß der Druck von allen Seiten gleichmäßig auf das Werkstück wirkt und somit eine wesentlich gleichmäßige Druckverteilung als beim Trockenpressen erreicht wird. Anwendung findet dieses Formgebungsverfahren bei Teilen, die für eine Trockenpressung zu groß bzw. zu dünnwandig sind.

Für das **Strangpressen** werden dem Einsatzpulver spezielle Bindemittel zugesetzt, um eine plastisch verformbare Masse zu erhalten. Diese Masse wird dann mittels einer Schnecke oder eines Kolben durch eine Düse gedrückt, welche ihr dann die gewünschte Form gibt. Strangpressen dient zur Herstellung langgestreckter Teile, wie Stäbe und Rohre.

Das **Spritzgießen** stellt eine sehr rationelle Form der Fertigung bei großen Stückzahlen dar. Dabei spritzt man das mit speziellen Kunststoffen (Duro- oder Thermoplaste) vermengte keramische Einsatzpulver in eine geheizte Form, in der die Aushärtung des Bindemittels erfolgt. Dieses verbrennt bei der späteren Sinterung rückstandslos.

Die klassische Form des **Schlickergusses** wird hauptsächlich zur Herstellung von Hohlkörper eingesetzt. Die wäfige Suspension des Pulvers verfestigt sich dabei in einer Gipsform, die das Wasser aufsaugt.

Nach einer eventuellen mechanischen Nachbehandlung erfolgt die Sinterung des Werkstückes. Unter dem Sintern versteht man die Verfestigung eines Pulvers zu einem porenarmen Formkörper unterhalb des Schmelzpunktes der reinen Komponenten.

Infolge weitgehender Auffüllung der Poren und Kornwachstum, hervorgerufen durch Diffusions- und Rekristallisationsvorgänge, kommt es beim Sintervorgang zu einer Veränderung des Korngefüges. Treibende Kraft für diese Vorgänge ist die Minimierung der Oberflächenspannung durch Materialtransport in Gitterfehlstellen und der Ausgleich der chemischen Potentiale der einzelnen Körner. Dies wirkt sich besonders stark an Korngrenzen und an der Oberfläche aus. Bei Materialien mit einem unregelmäßigen Gitteraufbau (z.B.: Glas- und Kunststoffpulver) kann neben der reinen Diffusion noch ein plastisches Fließen als Materialtransport auftreten.

Wenn man in metallographischen Schliffen von einphasigen Gefügen die Korngrenzen näher untersucht, dann stellt man fest, daß beim Vorhandensein von verschiedenen großen Körnern keine geraden, sondern gekrümmte Korngrenzen auftreten. Bei den großen Körnern sind sie nach innen, bei den kleinen nach außen gekrümmmt. Beim Erhitzen können diese Korngrenzen wandern. Dies erfolgt immer in Richtung des Krümmungsmittelpunktes, was dazu führt, daß die großen Körner auf Kosten der kleinen wachsen. Durch sehr lange Sinterzeiten (Langzeitsintern) kann man auf diese Weise sogar zu Einkristallen kommen. Um das Kornwachstum zu verringern kann man durch Druckerhöhung die Sintertemperatur erniedrigen und die Sinterzeiten stark verkürzen.

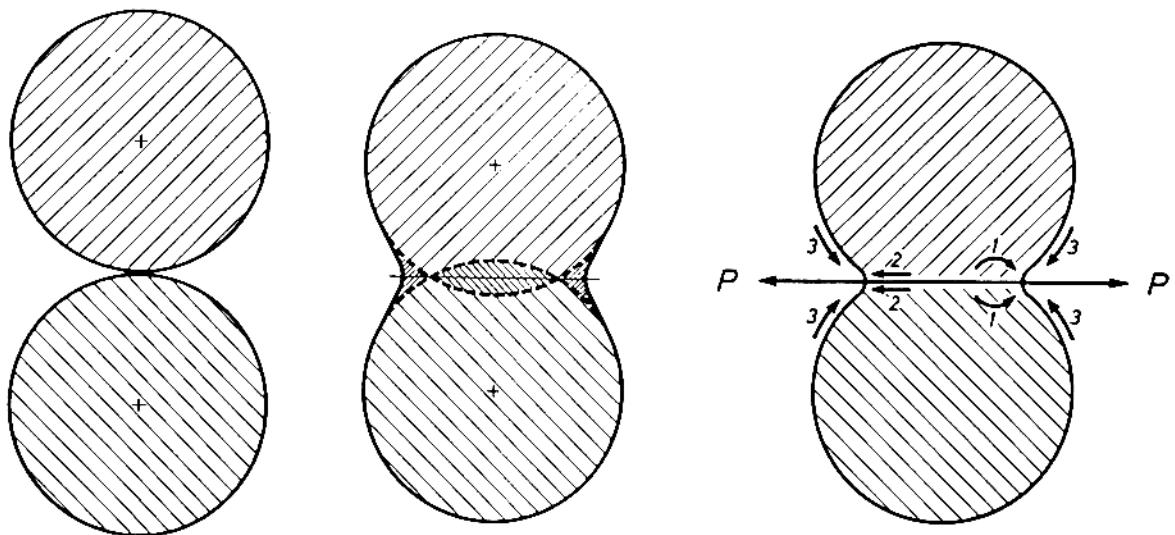


Abbildung 3: Kugelmodell für den Materialtransport und Diffusionswege beim Sintern [19]

- 1 - Volumendiffusion
- 2 - Korngrenzendiffusion
- 3 - Oberflächendiffusion
- P - Kraft auf Grund der Oberflächenspannung

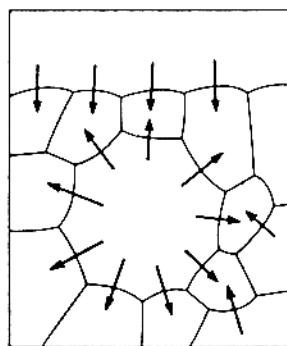


Abbildung 4: Korngrenzenkrümmung in Abhängigkeit von der Korngröße. Die Pfeile zeigen die Wanderungsrichtung der Korngrenzen an [19]

Sind im Grundmaterial noch andere Komponenten bzw. Verunreinigungen enthalten, kann es durch eine dadurch bedingte Herabsetzung des Schmelzpunktes der Mischung zur Ausbildung einer flüssigen Phase kommen. Bei diesem als Flüssigphasensintern bezeichneten Vorgang, kommt es im Bereich der Korngrenzen zum Auflösen der bestehenden Körner. Das aufgelöste Material scheidet sich dann im Bereich der Pore wieder aus, wodurch diese verkleinert wird. Die treibende Kraft ist auch hier die Oberflächenspannung. Der Materialtransport selbst erfolgt jedoch vorwiegend durch Diffusion in der flüssigen Phase.

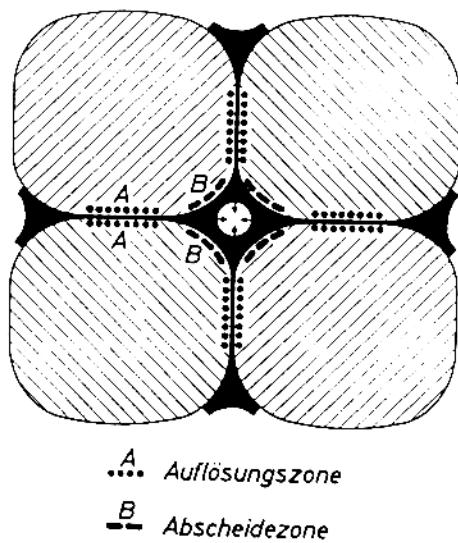


Abbildung 5: Materialtransport und Kornwachstum beim Sintern mit flüssiger Phase und einer zentralen Pore[19]

Da die Diffusionsgeschwindigkeit stark temperaturabhängig ist, verkürzt sich die Sinterzeit stark mit steigender Temperatur. Um gleichmäßige und feinkörnige Gefüge zu erhalten, werden den Einsatzpulvern oft noch geringe Anteile von Sinterzusätzen beigemengt, welche das Kristallwachstum beeinflussen. Um die mechanischen Eigenschaften der Hochleistungskeramiken noch weiter zu steigern, wurden in den letzten Jahren neue Verfahren zur Verbesserung des Sinterverlaufes entwickelt. Besondere Aufmerksamkeit verdient hierbei das heißisostatische Nachpressen (HIP'en) von gesinterten Werkstoffen zur Verringerung der Restporosität. Nach dem Sintern bei relativ tiefen Temperaturen werden die Werkstücke in einem Druckgefäß bei

Temperaturen bis 2000 °C und 2000 bar unter Inertgasatmosphäre (meist Argon) nachbehandelt. Gute Ergebnisse können jedoch nur dann erzielt werden, wenn das Werkstück eine weitgehend geschlossene Porosität (< 0.3%) aufweist^[20]. Durch Anwendung des heißisostatischen Nachverpressens erreicht man Dichten über 99% der theoretischen Dichte^[21].

Für Präzisionsteile ist eine Nachbearbeitung hochleistungskeramischer Werkstücke wie Schleifen, Schneiden, Drehen, Bohren und Polieren möglich. Allerdings sind dazu, bis auf wenige Ausnahmen, wegen der großen Härte, Diamantwerkzeuge und Schleif- bzw. Poliermittel auf Diamantbasis notwendig. Speziell Zirkondioxid zeichnet sich durch gute Polierbarkeit und hervorragende Gleiteigenschaften der resultierenden Oberfläche aus.

2.2.4. Verstärkungsmechanismen für Zirkondioxid

Wie bereits unter 2.2.1. angeführt, unterliegt reines Zirkondioxid im Temperaturbereich von ca. 1100 °C einer spontanen, diffusionslosen, tetragonal-monoklinen Phasenumwandlung. Die dabei auftretende Volumenveränderung von 3 bis 5 % äußert sich bei Dilatometeraufnahmen in einer typischen Hysterese im Temperaturbereich von 800 bis 1200 °C^[22]. Dies deutet darauf hin, daß die Umwandlungstemperaturen beim Aufheizen und Abkühlen nicht identisch sind.

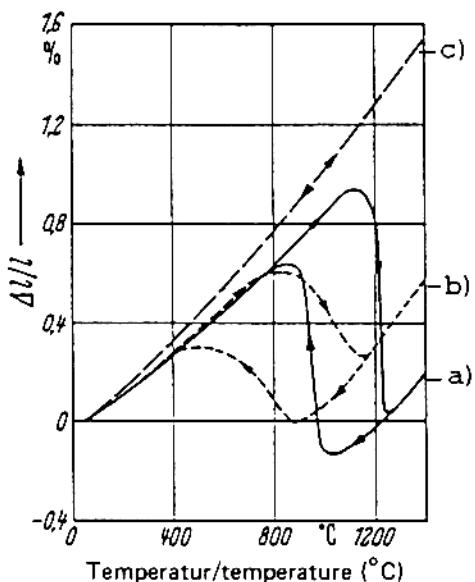


Abbildung 6: typische Wärmeausdehnungshysterese von ZrO_2 -Werkstoffen

- a) unstabilisiert
- b) teilstabilisiert
- c) vollstabilisiert

Auf Grund der phänomenologischen Ähnlichkeit zur "Martensitischen Umwandlung" im System Eisen-Kohlenstoff, wird dieser Begriff auch auf das Zirkondioxid angewendet. Charakteristisch für diese Umwandlung ist, daß sie definierte Start- und Endpunkte aufweist.

1975 wies Garvie in einem Artikel auf die exzellenten Festigkeitswerte von teilstabilisiertem Zirkondioxid (PSZ) hin, welche durch gezieltes Ausnutzen der spannungsinduzierten tetragonalen-monoklinen Phasenumwandlung erreicht werden können^[23].

In den Folgejahren erkannte man dann mehrere Mechanismen zur Steigerung der Festigkeit und Zähigkeit von ZrO_2 -Werkstoffen [23, 24].

- a) spannungsinduzierte Phasenumwandlung
- b) Mikrorißverstärkung
- c) Oberflächendruckspannungen
- d) Verstärkung durch Rißablenkung
- e) Reorientierung ferroelastischer Bereiche

**a) Verstärkung durch spannungsinduzierte Phasenumwandlung
(transformation toughening)**

Der verantwortliche Mechanismus hierfür ist die tetragonal-monokline Phasenumwandlung in der Umgebung einer Rißspitze, durch welche ein Teil der Rißenergie absorbiert wird.

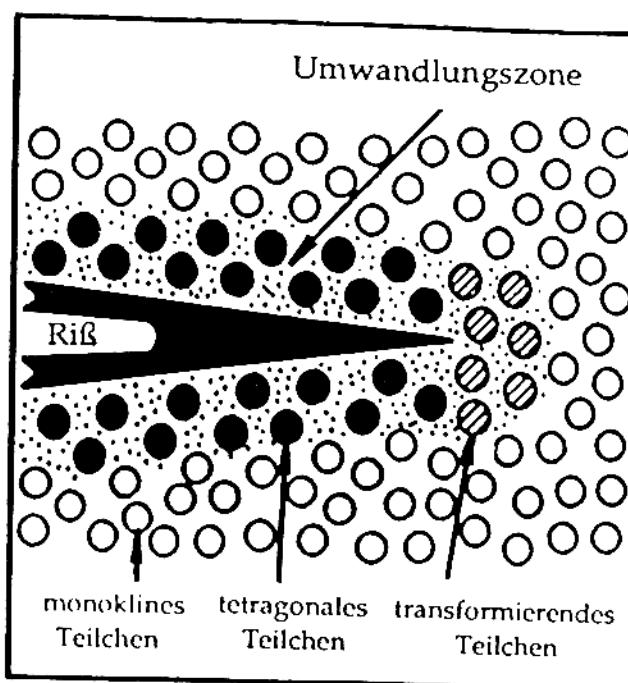


Abbildung 7: Absorption der Rißenergie in der Rißfront durch tetragonal-monokline Phasenumwandlung [26]

Die Stabilisierung der hierfür notwendigen tetragonalen Hochtemperaturphase (bis zur Raumtemperatur) ist stark von der Mikrostruktur des Werkstoffes abhängig. Die notwendige Absenkung der Transformationstemperatur in den Bereich der Raumtemperatur kann durch mehrere Einflußgrößen erreicht werden^[27].

- * Spannungen von der Matrix auf das tetragonale Teilchen
- * Teilchengröße
- * vorhandene Mikrorisse
- * plastische Deformation (Zwillingsbildung)

Betrachtet man ein spannungsfrei eingeschlossenes, tetragonales ZrO_2 -Teilchen in einer Matrix, so tritt während der Phasenumwandlung, aufgrund der Volumen- und Geometrieänderung, sowohl am Teilchen als auch an der Matrix eine Spannung auf. Vom thermodynamischen Standpunkt aus ergeben sich somit folgende Energieänderungen:

$$\Delta G_{t \rightarrow m} = -\Delta G^c + \Delta U_{se} + \Delta U_s. \quad (1)$$

wobei $\Delta G_{t \rightarrow m}$ die freie Gibb'sche Energie pro Volumeneinheit der Phasenumwandlung, ΔG^c die freie chemische Energie, ΔU_{se} die durch die Transformation auftretende Verzerrungsenergie und ΔU_s die angelegte Spannungs- bzw. die Verformungsenergie ist, welche zur Transformation führt. Da diese Energie auf die Oberfläche des tetragonalen Teilchens wirkt, wird sie auch als Oberflächenenergie bezeichnet.

Für eine Transformierung muß die Bedingung $\Delta G_{t \rightarrow m} < 0$ erfüllt sein. Da $\Delta G_{t \rightarrow m}$ nur von der Temperatur und Zusammensetzung abhängig ist, bewirkt eine Veränderung der Transformationsenthalpie zu positiveren Werten hin ein Herabsetzen jener Temperatur, bei der die tetragonal-monokline Phasenumwandlung stattfindet. Durch gezieltes Zudotieren von Fremdstoffen (zB: Y_2O_3 , CeO_2 , MgO , CaO , TiO_2 , etc.) kann die freie chemische Energie ΔG erhöht werden, wodurch sich eine Absenkung der martensitischen Temperatur bis unter die Raumtemperatur ergibt.

Nach Gleichung (1) gilt für die spannungsinduzierte Umwandlung:

$$|\Delta G^c| \geq U_{se}^m + \Delta U_s \quad (2)$$

U_{se}^m stellt hierbei die Verzerrungsenergie der monoklinen Phasen des eingeschlossenen Teilchens dar. Infolge der Anfangsbedingung eines spannungsfrei eingeschlossenen tetragonalen Teilchens ist diese Energie für einen, während der Umwandlung auftretenden monoklinen Phasenanteil, immer positiv. Daraus folgt, daß die Transformationstemperatur für ein spannungsfrei eingeschlossenes Teilchen ($|\Delta G^c| \geq \Delta U_s$) ungleich der eines eingespannten Teilchens ist. Für ZrO_2 gilt, daß eine äußere (Druck-)Spannung die Transformationstemperatur senkt.

Die Größe dieser Verzerrungsenergie ist abhängig von den elastischen Eigenschaften des Teilchens und der Matrix, der Form des Teilchens und der Transformationsspannung. Mit steigendem Elastizitätsmodul der Matrix erhöht sich die Oberflächenenergie und verringert sich somit die Transformationstemperatur. Für ein eingespanntes ZrO_2 -Teilchen ergibt sich daher eine umgekehrte Proportionalität zwischen der spannungsinduzierten Transformationstemperatur und der Härte der Matrix. Bezogen auf das ZrO_2 zeichnet sich eine ideale Matrix durch einen hohen E-Modul und einen größeren thermischen Ausdehnungskoeffizient als das tetragonale ZrO_2 aus. Durch den Herstellungsprozeß sind jedoch in der Matrix immer Spannungen vorhanden, welche sich dann mit den, aus der Transformation resultierenden, überlagern. Äußern sich diese Spannungsfelder als Zug, so wird die Oberflächenenergie infolge der Druckspannung aus der Transformation erniedrigt. Stellt sie andererseits eine Druckspannung dar, so überlagern sich beide additiv, und die Oberflächenenergie wird erhöht.

Durch beide Mechanismen (Erhöhung der ΔG^c durch Dotation und Spannung der Matrix auf das Teilchen) kann die Transformationstemperatur stark gesenkt werden, was sich stabilisierend auf tetragonale ZrO_2 -Teilchen auswirkt. Von großem praktischen Interesse ist der maximale Durchmesser (Korngröße), den diese besitzen dürfen, da er durch die Herstellungsbedingungen dominiert wird.

Die Änderung der Oberflächenenergie ΔU_S (bezogen auf das Einheitsvolumen) eines transformierten Teilchens ist gegeben durch:

$$\Delta U_S = \frac{A_m \gamma_m - A_t \gamma_t}{V} = \frac{6(\gamma_m - g_s \gamma_t)}{D} \quad (3)$$

$$V = \frac{\pi D^3}{6} \quad ; \quad g_s = \frac{A_t}{A_m}.$$

wobei $A_{m,t}$ die spezifischen Oberflächen, und $\gamma_{m,t}$ die spezifischen Oberflächenenergien des transformierten (m) und des nicht transformierten (t) Teilchens sind. V stellt das transformierte Volumen und D den Durchmesser des Teilchens dar. Eingesetzt in Gleichung (1) ergibt sich:

$$\Delta G_{t \rightarrow m} = -\Delta G^c + \Delta U_{se} + \frac{6(\gamma_m - g_s \gamma_t)}{D} \quad (4)$$

Man erkennt, daß die Änderung der Oberflächenenergie umgekehrt proportional zum Durchmesser des Teilchens ist. Dadurch ergibt sich für die gesamte Umwandlungsenthalpie eine kritische Teilchengröße D_c , ab welcher die thermodynamischen Bedingungen für eine Transformation ($\Delta G_{t \rightarrow m} < 0$) erfüllt sind:

$$D_c = \frac{6(\gamma_m - g_s \gamma_t)}{|\Delta G^c| - \Delta U_{se}} \quad (5)$$

Ist man in der Lage, tetragonales ZrO_2 mit einer Korngröße kleiner D_c herzustellen, so ist dieses auch ohne weitere Stabilisierung stabil. Infolge der umgekehrten Proportionalität zur chemischen Energie ΔG^c ist die kritische Korngröße abhängig vom Einfluß eventuell vorhandener Dotierungselemente. Durch Zudotieren von Y_2O_3 erreicht man eine Erhöhung der kritischen Korngröße, was zu einer deutlichen Absenkung der martensitischen Temperatur führt.

Sind im Gefüge der Matrix zusätzlich Mikrorisse um die tetragonalen Teilchen vorhanden, beeinflußt dies die Thermodynamik in zweifacher Hinsicht: Erstens wird durch den Mikroriß ein Teil der äußeren Spannungsenergie, welche auf das eingeschlossene Teilchen wirkt, absorbiert, und zweitens bildet der Mikroriß eine zweite Oberfläche und liefert somit einen zu-

sätzlichen positiven Beitrag zu $\Delta G_{t \rightarrow m}$. Dies bewirkt wiederum eine Erhöhung des kritischen Teilchendurchmessers und damit eine Absenkung der martensitischen Temperatur bei gleichem Teilchendurchmesser. Dieser Mikrorisseffekt ist jedoch streng von dem im nächsten Abschnitt besprochenen zu unterscheiden, da er nur auf die martensitische Phasenumwandlung bezogen ist.

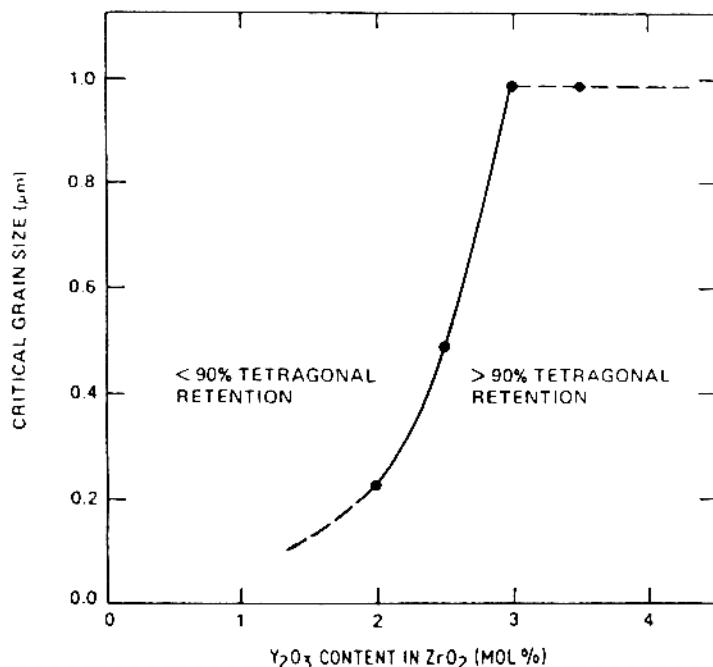


Abbildung 8: Einfluß von Y_2O_3 auf die kritische Korngröße von ZrO_2 [27]

Neben den Mikrorissen kann auch, durch eine als Zwillingsbildung bezeichnete Reaktion eines Kristallites, auf eine äußere Spannung Energie absorbiert werden. Unter Zwillingsbildung versteht man das spontane Umklappen eines Kristallteiles in jene Stellung, welche durch Spiegelung an der Zwillings- oder Symmetrieebene entsteht. Dieser Vorgang ist in Abbildung 9. dargestellt. Der Einfluß dieser Zwillingsbildung auf die Transformationsenthalpie erfolgt analog zu den Mikrorissen.

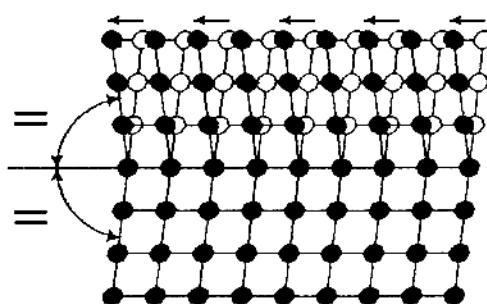


Abbildung 9: Zwillingsbildung, die ursprünglichen Gitterpositionen sind hohl dargestellt

Führt man die Pulverherstellungs- und Verarbeitungsprozesse so, daß im Gefüge des Werkstückes die tetragonale ZrO_2 -Phase eine maximale Korngröße von D_c aufweist, so wird die tetragonal-monokline-Phasenumwandlung beim Herstellungsprozeß unterbunden. Durch die Energie eines sich ausbreitenden Risses, tritt dann im Bereich der Rißfront unter Absorption eines Teiles der Rißenergie, die unterdrückte Phasenumwandlung ein.

Durch diesen als Umwandlungsverstärkung bezeichneten Vorgang, wird die Zähigkeit des ZrO_2 -Werkstoffes drastisch erhöht. Bei mit 1.4 mol-% Y_2O_3 stabilisiertem ZrO_2 liegt die kritische Korngröße bei 0.3 μm [28].

b) Mikrorißverstärkung

Dieser Mechanismus zur Festigkeitssteigerung von ZrO_2 -Keramiken ist streng von den vorangegangenen Betrachtungen der Mikrorisse um eingelagerte tetragonale Teilchen in einer Matrix zu unterscheiden. Hier wählt man die Umwandlungsbedingungen so, daß die martensitische Temperatur der tetragonal-monoklinen Umwandlung knapp über der Raumtemperatur liegt, wodurch sich die tetragonalen Teilchen beim Abkühlen nach dem Sintervorgang bereits in die monokline Form umwandeln. Die dabei auftretende Volumenzunahme bewirkt tangentiale Spannungen um das Korn, die eine Ausbildung von Mikrorissen in der umgebenden Matrix zur Folge haben. Trifft ein sich ausbreitender Riß nun auf eine derartige Zone, so verteilt sich seine Rißenergie auf diese Mikrorisse. Liegen die Rißenergien dieser Einzelrisse unter der kritischen Rißausbreitungsenergie, so breiten sie sich nicht weiter aus. Der ursprüngliche Riß wird somit an seiner Ausbreitung gehindert. Diese Form der Verstärkung wird im wesentlichen von zwei Faktoren beeinflußt:

- 1) Die Unterschiede der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen den tetragonalen Teilchen und der Matrix sollten nicht zu groß sein, da ansonsten die gleichförmige Bildung der Mikrorisse um die Partikel nicht gewährleistet ist.
- 2) Es ist ein bestimmtes Verhältnis zwischen Volumenanteil der transformierbaren Teilchen und deren Durchmesser gegeben. Der Volumenanteil darf dabei nicht so groß sein, daß eine Verbindung der Mikrorisse im Gefüge eintritt. Der Teilchendurchmesser ist durch die

angestrebte Transformationstemperatur bestimmt und liegt normalerweise knapp über dem der spannungsinduzierten Umwandlungsverstärkung.

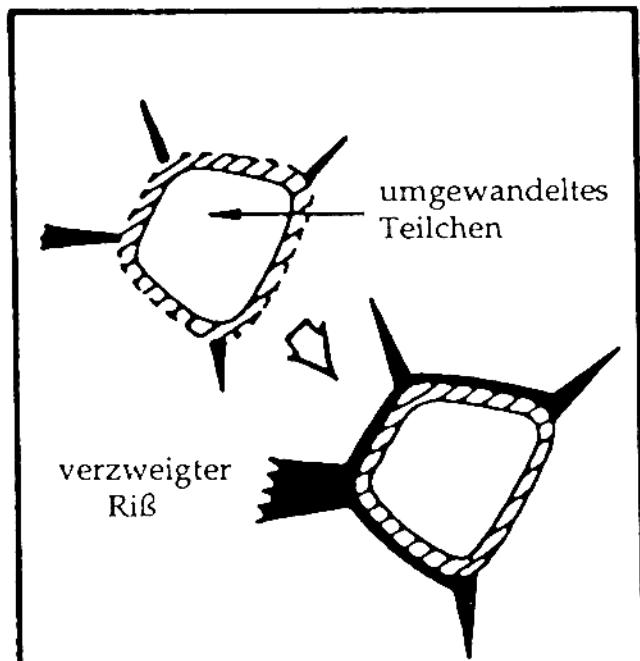


Abbildung 10: Abschwächung eines kritischen Risses an einem monoklinen ZrO_2 -Teilchen infolge Rissenergieabsorption durch Mikrorißverstärkung[26]

c) Verstärkung durch Oberflächendruckspannungen

Auch dieser Mechanismus muß wieder streng vom Einfluß der Oberflächenspannung an einem tetragonalen Teilchen bei der spannungsinduzierten Umwandlungsverstärkung unterschieden werden.

Bei Gläsern erkannte man, daß bleibende Druckspannungen in der Oberfläche (hervorgerufen beispielsweise durch Ionenaustauschvorgänge oder durch Abschrecken) beträchtliche Festigkeitssteigerungen hervorrufen können^[24]. Ein sehr wirkungsvolles Mittel, diese Art der Verstärkung auf die meisten Keramiken zu übertragen, stellt die auf den Oberflächenbereich beschränkte Umwandlung von dispergierten ZrO_2 -Teilchen dar. Die tetragonal-monokline Phasenumwandlung und die daraus resultierenden Druckspannungen können durch Schleifen, Sandstrahlen, durch eine Tieftempera-

turbehandlung oder durch eine chemische Destabilisierung der im Oberflächenbereich vorhandenen tetragonalen (bzw. auch kubischen) ZrO_2 -Teilchen induziert werden.

Versuche an überschliffenen Al_2O_3 - ZrO_2 -Proben haben gezeigt, daß der Anteil umgewandelter Teilchen exponentiell mit dem Abstand von der Oberfläche abnimmt.

d) Verstärkung durch Rißablenkung

Existiert in einer Matrix eine zweite, bruchbeständigere Phase, so kann ein auftretender kritischer Riß durch diese umgelenkt werden. Aufgrund der dadurch bedingten Wegverlängerung kommt es zu einem allmählichen Verlust an Rißausbreitungsenergie und damit zum Stillstand des Risses, wodurch der katastrophale Bruch des Werkstückes vermieden wird. Kennzeichnende Parameter hierfür sind der Volumenanteil und die geometrische Form der eingelagerten Teilchen, die zufällig verteilt vorliegen müssen.

e) Verstärkung durch ferroelastische Deformation

Immer wieder wurde in der Literatur eine sehr hohe Festigkeit von tetragonalen ZrO_2 -Werkstoffen angegeben, an denen weder eine tetragonal-monokline Phasenumwandlung noch Mikrorißverstärkung beobachtet wurde. So wurden Einkristalle von Y_2O_3 -dotierter tetragonalen ZrO_2 von 700 MPa bei 1500 °C und einer Zähigkeit von ca. 6.9 MPa $\text{m}^{-1/2}$ bzw. von mehr als 16 MPa $\text{m}^{-1/2}$ bei Ce-TZP beobachtet. Virkar^[25] und seine Mitarbeiter schlugen als Erklärung eine ferroelastische Deformation von tetragonalen Teilchen ohne Transformation in die monokline Form vor. Durch eine äußere Kraft kann dabei innerhalb eines Kristalles, durch kleine atomare Umlagerungen, eine Reorientierung unter Energieabsorption erfolgen. Da bei einer zyklischen Kraft eine Art Hysterese zwischen Zug- und Druckspannung durchlaufen wird, wurde der Begriff "Ferroelastizität" gewählt. Erhärtet wird diese Hypothese durch Röntgendiffraktionsuntersuchungen, in denen eine deutliche Erhöhung der 002, 202 und 113 Peak-Intensitäten bei oberflächlich angeschliffenen Proben beobachtet wurde. Dies deutet darauf hin, daß eine große Anzahl von Regionen sich so umlagerten, daß ihre 001 Achsen annähernd orthogonal zur Probenoberflächen stehen.

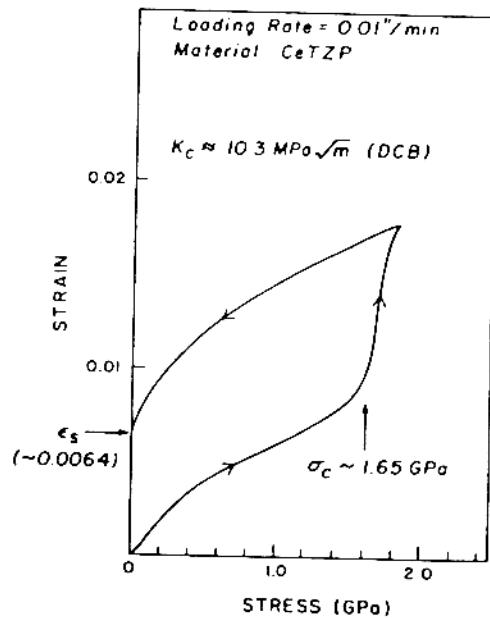


Abbildung 11: Hysterese einer Ce-TZP- Keramik im Druckversuch

2.2.5. Formen der Stabilisierung von Zirkondioxid

Die oben angeführten Möglichkeiten der Modifikation von ZrO_2 führten zu verschiedenen Werkstoffarten der Zirkondioxidkeramik, für die sich weitgehend englische Abkürzungen eingebürgert haben^[29].

TTC ... Transformation-toughened ceramics, umwandlungsverstärkte Keramik. Dies ist ein allgemeiner Oberbegriff für alle Keramikwerkstoffe, bei welchen die Rißenergie durch eine Phasenumwandlung an der Rißspitze absorbiert wird.

TTZ ... Transformation-toughened zirconia, umwandlungsverstärktes Zirkondioxid.

Sammelbegriff für Zirkondioxidwerkstoffe, welche nach dem oben beschriebenen Mechanismus verstärkt sind. Dies ist unabhängig von der Natur des verwendeten Stabilisator, und gilt somit auch für kogefällte Strukturen.

PSZ ... Partially stabilized zirconia, kubisch + monoklin (+ tetragonal) teilstabilisiertes Zirkondioxid.

Das Gefüge dieses Werkstoffes besteht, infolge spezieller Stabilisatorzusätze, wie Magnesiumoxid (MgO), Yttriumoxid (Y_2O_3), Kalziumoxid (CaO) oder Ceroxid (CeO_2) aus kubischer Phase. Durch geeignete Wärmebehandlung sind jedoch zusätzlich sowohl tetragonale, wie auch monokline Ausscheidungen in höheren Konzentrationen vorhanden. PSZ zeichnet sich neben einer erhöhten Festigkeit auch durch eine hohe Härte, hohe Abriebfestigkeit, chemische Beständigkeit, eine mit Metallen vergleichbare thermische Ausdehnung und einen geringen Reibungskoeffizienten aus.

FSZ ... Fully stabilized zirconia, kubisch + monoklin (+ tetragonal) vollstabilisiertes Zirkondioxid.

Durch oben erwähnte Zusätze liegt das Gefüge hier zum Großteil als kubische, mit nur geringen Anteilen an tetragonaler und/oder monokliner Phase vor.

TZP ... Tetragonal zirconia polycrystals, polykristallines tetragonales Zirkondioxyd.

Dieser Werkstoff besitzt ein feinkörniges Gefüge, welches großteils aus tetragonalen Partikeln mit nur geringen kubischen und monoklinen Anteilen besteht, und stellt eine Weiterentwicklung des teilstabilisierten ZrO_2 dar. Erreicht wird dies durch Dotieren mit 2-4 mol-% Y_2O_3 bzw. 9-14 mol-% CeO_2 . Man strebt hierbei Korngrößen im Bereich von 0.2 bis 1 μm an. Bei Konzentrationen von mehr als 5 Gew-% Y_2O_3 und mehr als 20 mol-% CeO_2 steigt der Anteil an kubischer Phase, was sich in einer erhöhten Sprödigkeit des Werkstoffes äußert.

ZTA ... Zirconia-toughened alumina, zirkondioxidverstärktes Aluminiumoxid.

Dieser Keramikwerkstoff besteht aus einer Aluminiumoxidmatrix, in welche Yttrium-stabilisiertes Zirkondioxid eingelagert ist. Durch die Korngröße wird festgelegt, nach welchem Mechanismus die Festigkeitssteigerung erzielt werden soll (Umwandlungsverstärkung oder Mikrorißverstärkung).

DTA ... Dispersion-toughened alumina, dispersionsverstärktes Aluminiumoxid.

Bei diesem Werkstoff besteht die Matrix wieder aus Aluminiumoxid, in welche jedoch unstabilisiertes Zirkondioxid oder andere Materialien als Verstärkung eingelagert sind.

Von den hier beschriebenen Werkstoffen haben bis jetzt teilstabilisiertes Zirkondioxid (PSZ), zirkonoxidverstärktes Aluminiumoxid (ZTA) und tetragonal polykristallines Zirkondioxid (TZP) breitere Anwendung in der Praxis gefunden.

2.2.6. Einfluß von Dotierungselementen

Wie schon ausführlich besprochen, kann die tetragonal-monokline Phasenumwandlung durch gezielten Einfluß auf den ΔG° Term von Gleichung (1) und durch Verringerung der Partikelgröße kontrolliert werden. Man erkannte schon recht früh, daß durch gezieltes Dotieren mit Y_2O_3 die tetragonale Phase stabilisiert werden kann. Dies führte zur Entwicklung von teil-stabilisiertem Zirkondioxid (PSZ). Nach einer Wärmebehandlung (in Luft) bei 150-300 °C wird die Bruchzähigkeit dieses Materials durch Mikrorisse jedoch stark herabgesetzt. Diese resultieren aus der von der Oberfläche ausgehende tetragonal-monoklinen Phasenumwandlung. Verstärkt wird dieser Vorgang durch die Anwesenheit von Wasser.

Durch Dotation mit CaO , MgO , CeO_2 und TiO_2 kann die tetragonal-monokline Phasenumwandlung unterbunden werden. Bei steigenden CaO und MgO -Gehalten zeigt sich eine deutliche Zunahme des kubischen Phasanteils^[30], während sich der tetragonale Phasanteil mit steigenden CeO_2 - und TiO_2 -Gehalten erhöht. Die stärkste Absenkung des monoklinen Phasanteils kann man durch CeO_2 erreichen. Durch CeO_2 -Gehalte über 12 Mol-% kann zwar die thermische Stabilität des tetragonalen ZrO_2 perfekt kontrolliert werden, es tritt aber eine signifikante Verschlechterung der Sintereigenschaften (erhöhte Restporosität), der Bruchfestigkeit und der Zähigkeit des Materials auf. Erschwerend kommt hinzu, daß die heute üblichen Nachverdichtungsmaßnahmen durch heißisostatisches Pressen nicht anwendbar sind, da sie eine Umwandlung des Ce^{4+} ins Ce^{3+} bewirken^[31]. Diese Nachteile können teilweise durch Dispersion einer zweiten Phase (vorzugsweise Al_2O_3) beseitigt werden.

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen jeweils Zweistoffsysteme mit ZrO_2 und MgO , Y_2O_3 bzw. CeO_2 sowie eine Darstellung des Einflusses von CeO_2 auf die martensitische Temperatur^[22, 27, 30].

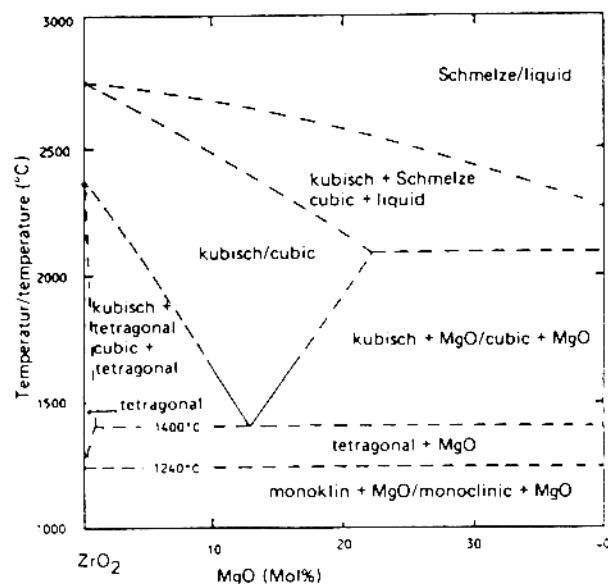


Abbildung 12: ZrO_2 -reiche Seite des Zweistoffsystems $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$

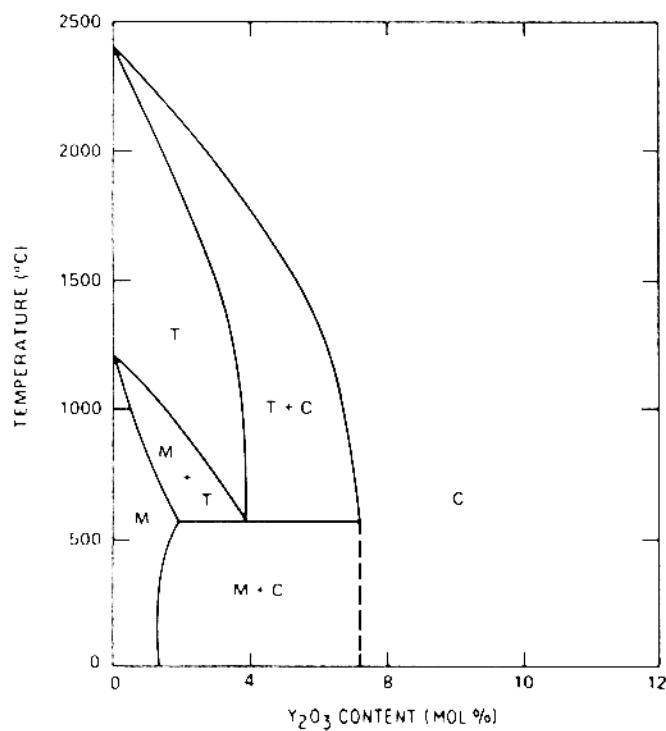


Abbildung 13: ZrO_2 -reiche Seite des Zweistoffsystems $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

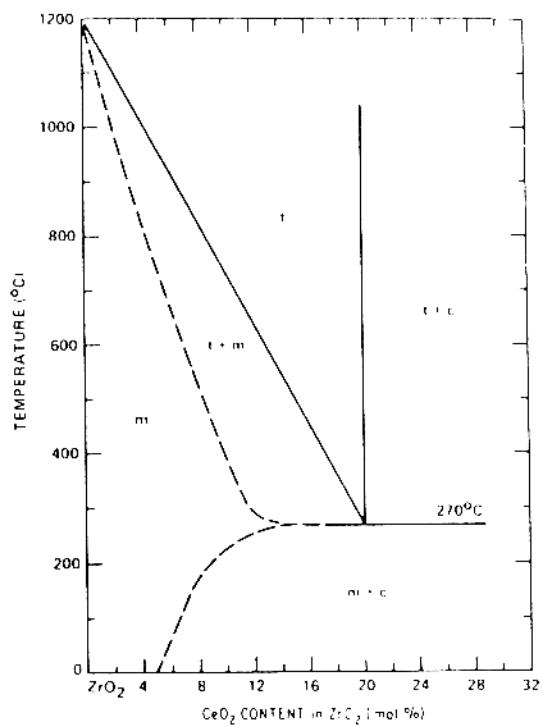


Abbildung 14: ZrO_2 -reiche Seite des Zweistoffsystems $\text{ZrO}_2\text{-}\text{CeO}_2$

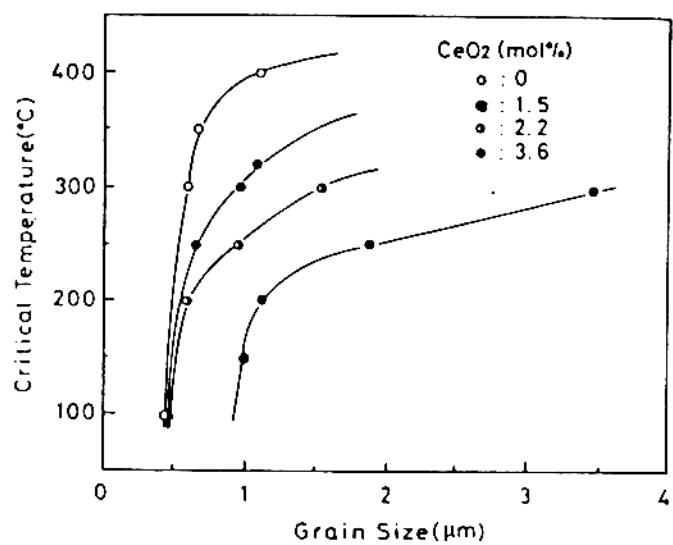
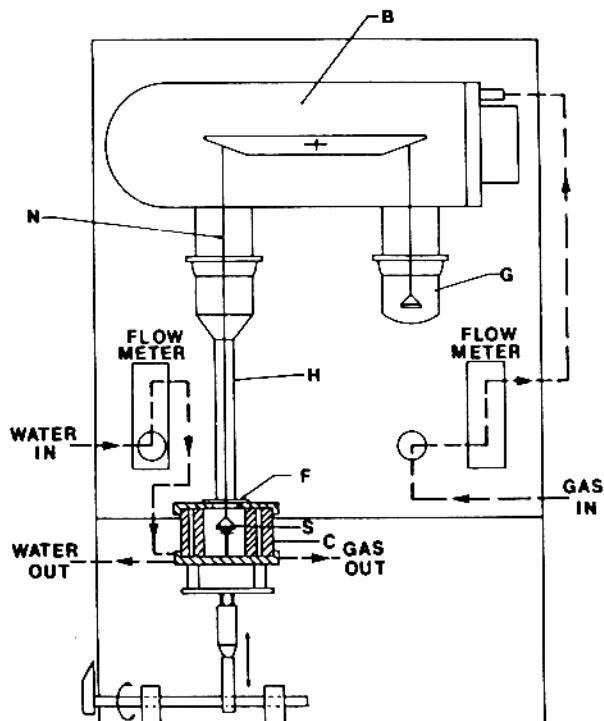


Abbildung 15: Abhängigkeit der martensitischen Temperatur von der Korngröße bei variierenden CeO_2 -Gehalten

2.3. Untersuchungsmethoden

2.3.1. Thermogravimetrie

Die Thermogravimetrie (TG) ist eine quantitative Analysenmethode zur Untersuchung der Gewichtsveränderung von Proben in Abhängigkeit der Temperatur. Die hierfür notwendige Versuchsanordnung besteht im Prinzip aus einer in einem Ofen hängenden Waage, mit der die Gewichtsveränderung als Funktion der Temperatur bestimmt wird.



- B = Elektronische Waage
- S = Probenschiff (Pt-Rh)
- H = Aufhängedraht
- C = Ofen
- F = Gasabdichtung
- G = Gegengewicht
- N = Verbindungsstück

Abbildung 16: Prinzipieller Aufbau der Thermogravimetrieapparatur TG-770 der Firma Stanton Redcroft[32]

Die Geräte sind meist so ausgeführt, daß der beheizte Probenraum mit einer beliebigen Atmosphäre gespült werden kann. Vorzugsweise wird hierbei jedoch Argon oder Stickstoff verwendet, um Korrosion im Ofenraum und am Thermoelement zu vermeiden. In Abbildung 16 sind die wesentlichen Elemente der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten thermographischen Einheit TG-770 der Firma Stanton Redcroft dargestellt.

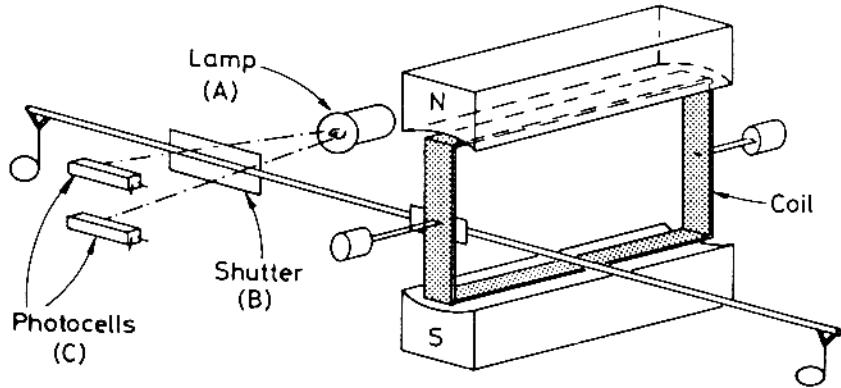


Abbildung 17: Funktionelle Darstellung des Aufbaus einer elektronischen Regelung des Waagebalkens

Über einen elektronischen Regler wird die Stellung des Waagebalkens konstant gehalten und die dafür nötige Spannung als Signal, welches proportional zur Gewichtsveränderung der Probe ist, ausgewertet.

Hierzu werden zwei Photozellen (C) von einer Lampe (A) bestrahlt, in deren Strahlengang sich eine, auf dem Waagebalken angebrachte Blende (B) befindet. Diese deckt bei waagerechter Position des Waagebalkens beide Zellen gleichmäßig ab. Eine Veränderung der Position des Waagebalkens bewirkt somit auch eine Veränderung der Widerstände der beiden Photozellen, da diese nun nicht mehr gleichmäßig bestrahlt werden. Über eine Kompensationsschaltung wirkt sich diese Widerstandsänderung der Photozellen auf den Spulenstrom der Lagerung des Waagebalkens so aus, daß dieser wieder in eine waagerechte Position gebracht wird.

Um komplexere Analysen zu vereinfachen, kann dieses Signal zusätzlich auch differentiell aufgetragen werden. In dieser Darstellungsform erscheinen dann die typischen TG-Stufen als Peaks, welche meist leichter auswertbar sind. Zur exakten Analyse des thermischen Verhaltens der Probe, lassen sich mit Hilfe einer Steuereinheit auch aufwendige Temperaturprogramme realisieren.

Eingesetzt wird die Thermogravimetrie beispielsweise zur Untersuchung der thermischen Stabilität, des Zersetzungsvorverhaltens, Adsorptions und Desorption von Kristallwasser, Oxidationsverhalten sowie der Analyse des Korrosionsverhaltens [33].

2.3.2. Röntgendiffraktion

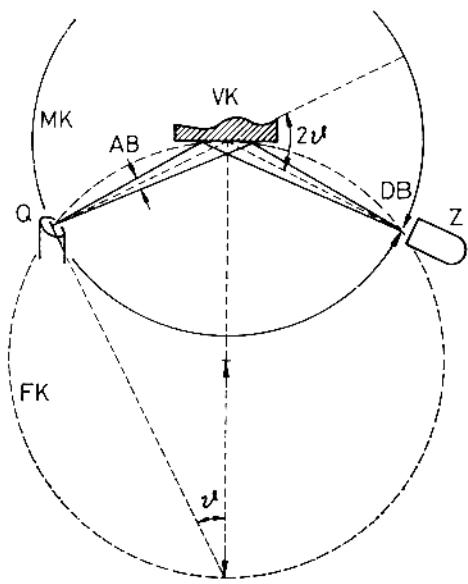
Bereits im Jahre 1913 erkannten Lawrence und William Bragg die Gesetzmäßigkeiten des Phänomens der Beugung von Röntgenstrahlen an einem Kristall und bauten das erste Röntgendiffraktometer^[34]. Sie leiteten eine heute nach ihnen benannte Gleichung ab, welche eine Kristallstrukturanalyse ermöglicht.

Geht man von einem (unendlich ausgedehnten) Gitter aus, welches aus regulär angeordneten Beugungszentren besteht, so beobachtet man gebeugte Röntgenstrahlen nur unter solchen Winkeln, bei denen die Differenz der optischen Wellenlänge ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist. Die Beugung der Röntgenstrahlung kann als "Reflexion" an aufeinanderfolgenden parallelen Gitterebenen im Kristall aufgefaßt werden. Je nach Abstand dieser Gitterebenen treten bei konstanter Wellenlänge des Röntgenlichtes unterschiedliche Winkel auf, unter denen die gebeugten Röntgenstrahlen miteinander konstruktiv interferieren und sich somit maximal verstärken können. Die Zusammenhänge zwischen Gitterebenenabstand, Wellenlänge der eingestrahlten Röntgenstrahlung und Beugungswinkel gibt die Bragg'sche Beziehung wieder:

$$n\lambda = 2d \sin\Theta \quad (6)$$

n ... Beugungsordnung ($n=1, 2, 3, \dots$)
λ ... Wellenlänge der Röntgenstrahlung
d ... Gitterebenenabstand im Kristall
Θ ... Beugungswinkel

Daraus ergibt sich zwangsläufig, daß die Röntgendiffraktionsanalyse mit möglichst monochromatischer Röntgenstrahlung arbeiten muß. Diese kann durch spezielle Filter erhalten werden, welche andere Wellenlängenbereiche absorbieren. Streng monochromatische Röntgenstrahlung erhält man durch Filterung und anschließender Beugung an einem Analysatorkristall.



- AB - Aperturblende
- DB - Detektorblende
- Q - Röntgenquelle
- Z - Zählrohr
- θ - Analysenwinkel
- MK - Meßkreis
- FK - Kokusierkreis
- VK - Probe

Abbildung 18: Strahlengang eines Röntgendiffraktometers mit eingezeichnetem Fokusierkreis[35]

Ein Röntgendiffraktometer besteht aus einer Röntgenröhre, einem Probenhalter und einem Detektor (Zählrohr) mit Aufzeichnungsvorrichtung. Da die Röntgenröhre meist fix montiert ist, muß zur Einstellung verschiedener Einstrahlungswinkel die Probe und in der Folge auch der Detektor gedreht werden können. Letzterer muß sich hierbei immer um den doppelten Winkel wie die Probe selbst drehen.

Als Ergebnis der Aufnahme ergibt sich ein Spektrum, in dem einzelne Intensitätsmaxima gegen den doppelten Einfallswinkel der Röntgenstrahlung aufgetragen werden. Aus der Bragg'schen Beziehung kann man nun bei bekannter Wellenlänge der Röntgenstrahlung (meist Kupfer K_{α}) die Netzebenenabstände der Substanz bestimmen. Diese werden als für die Substanz charakteristische d-Werte angegeben. Als zusätzliches Kriterium zur Identifizierung werden die relativen Peakintensitäten herangezogen. Zum Ausgleich unterschiedlicher Aufnahmebedingungen werden die einzelnen Peaks als Verhältnis zur Intensität des am stärksten ausgeprägten Peak des Spektrums angegeben. Dieser erhält den Intensitätswert 100.

Die Kombination von d-Wert und relativen Peakintensitäten ist zusammen mit einer Vielzahl zusätzlicher Informationen der betreffenden Substanz auf Karteikarten der JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards) verzeichnet. Diese Informationen sind heute auch als Magnetband und CD-ROM erhältlich. Abbildung 19 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer solchen Karteikarte, die Abbildungen 20 bis 23 zeigen die vollständigen Karteikarten der vier bekannten Modifikationen des Zirkondioxids, so wie sie auf dem CD-ROM vorliegen. Die genaue Erklärung der einzelnen Informationen findet sich auf der folgenden Seite.

The diagram illustrates the layout of a JCPDS index card. It consists of several sections separated by horizontal lines:

- (1)**: A vertical column of numbers (1 through 5) on the left side.
- (2)**: A horizontal line connecting the top of the first four numbers to the top of the card.
- (3)**: A vertical line connecting the top of the fourth number to the top of the card.
- (4)**: A horizontal line connecting the bottom of the fourth number to the bottom of the card.
- (5)**: A vertical line connecting the bottom of the fifth number to the bottom of the card.
- (6)**: A horizontal line on the right side, ending in an arrow pointing to the right edge of the card.
- (7)**: A horizontal line on the right side, ending in an arrow pointing down to the bottom edge of the card.
- (8)**: A horizontal line on the right side, ending in an arrow pointing down to the bottom edge of the card.
- (9)**: A horizontal line on the right side, ending in an arrow pointing down to the bottom edge of the card.

Header: Hanawalt

Lambda		d	Int	h k l	d	Int	h k l
Sys.	PS						
SG	a b c						
a	b						
b	c						
c							
λ	C	Z					
Dx	Dm	V					
F(N)	$\bar{N}(20)$	I/Ic					
d-sp							
Int Diffractometer							
Total d's							
Color							
Temp							

Reduced cell	d	Int	h k l	d	Int	h k l	d	Int	h k l
a									
b									
c									
α									
β									
γ									

Crystal data									
a									
b									
c									
α									
β									
γ									

Optical:
Comments:

PRR:
UCR:
OPR:

Abbildung 19: Prinzipieller Aufbau einer JCPDS-Karteikarte, wie sie auf dem CD-ROM vorliegt [36]

1 : Identifikationsnummer der Karteikarte
2 : chemische Formel
3 : chemischer Name der Substanz
4 : mineralogischer und alternativer Name
5 : Angabe der stärksten Linien mit den zugehörigen d-Werten und dem kodierten relativen Intensitäten, wie sie auch im Hanawalt Search Manual und im alphabetischen Index angegeben werden.
G ... >105 , X ... 95-104 , 9 bis 1 für fallende Intensitäten in 10'er Schritten wobei 1 sowohl für 5-14 als auch <1 gilt.
6 : Angabe der Verlässlichkeit der eingetragenen Werte
S = Star (sehr verlässlich)
I = Indexed
B = Blank
D = Doubtfull
C = Calculated
7 : Angabe der ersten 20 d-Werte mit den korrespondierenden relativen Intensitäten und den dazugehörigen Miller'schen Indizes
8 : die restlichen d-Werte
9 : weitere Informationen, wie optisches Aussehen, Bemerkungen, Autoren, etc.

Lambda : Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung in Å
Sys. : Kristallsystem
SG : Raumgruppenbezeichnung
PS : Pearson Symbol
a, b, c : Einheitszellenparameter in Å
 α , β , γ : Einheitszellenparameter in Grad
A : erster kristallographischer Winkel
C : zweiter kristallographischer Winkel
Z : Koordinationszahl
Dx : berechnete Röntgendichte
Dm : gemessene Röntgendichte
V : Volumen der Einheitszelle
F(N) : Smith-Snyder Figur
M(20) : Wolff Figur
I/Ic : relative Intensität zu einem inneren Standard
d-sp : Instrumentencode für d-Wert-Messungen
Int : Instrumentencode für Intensitätsmessungen
Total d's: Anzahl der eingetragenen d-Werte
Color : Farbe
Temp : Meßtemperatur

ZrO_{0.84} CeO_{0.16} O₂
Cerium Zirconium Oxide

Hanawalt 2.99/X 1.84/3 1.56/2 2.57/2 1.58/2 1.82/1 2.63/1 1.19/1 1.49/1 1.29/1

Lambda 1.5406			d	Int	h k l	d	Int	h k l
Sys.	Tetragonal							
SG	P42/nmc	PS	2.988	100	1 0 1	1.285	4	2 2 0
a	3.6377	b	2.625	9	0 0 2	1.190	7	2 1 3
α		β	2.574	15	1 1 0	1.181	3	3 0 1
		τ	2.126	1	1 0 2	1.166	3	1 1 4
A	1.4403	C	1.836	28	1 1 2	1.153	2	2 2 2
Dx		Dm 6.280	1.819	13	2 0 0	1.150	3	3 1 0
F(N)	21.9	M(20) 47.9	I/Ic	1.576	15	1 0 3	1.063	2 2 0 4
d-sp	Diffractometer		1.555	20	2 1 1	1.053	4	3 1 2
Int	Diffractometer		1.494	6	2 0 2	1.007	2	1 0 5
Total d's	31		1.308	3	0 0 4	.9961	2	3 0 3
Color								
Temp								

Reduced cell	d	Int	h k l	d	Int	h k l	d	Int	h k l
a 3.638									
b 3.638	.9908	3	3 2 1						
c 5.239	.9180	1	2 2 4						
α 90.00	.9095	1	4 0 0						
β 90.00	.8809	2	2 1 5						
τ 90.00	.8734	3	3 2 3						
	.8734	3	0 0 6						
Crystal data	.8700	3	4 1 1						
a 3.638	.8641	2	3 1 4						
b 3.638	.8590	1	4 0 2						
c 5.239	.8573	1	3 3 0						
α 90.00	.8269	1	1 1 6						
β 90.00									
τ 90.00									

Optical:

Comments: This phase is metastable, made by "non equilibrium" cooling conditions.

PRR: PODIEZ ; 2 255;1987;Meriani, S., Spinolo, G.

UCR:

OPR:

Abbildung 20: JCPDS-Karte von tetragonalem ZrO₂

Zr O₂

Zirconium Oxide

Baddeleyite, syn [zirconium dioxide]

Hanawalt 3.16/X 2.84/7 1.82/2 2.62/2 1.85/2 3.70/1 2.54/1 1.80/1 2.21/1 2.61/1

Lambda 1.5405981 Sys. Monoclinic			d	Int	h k l	d	Int	h k l		
			SG P21/a	PS mP 12.00	5.087	3	0 0 1	2.284	1	0 1 2
a	5.3129	b 5.2125	c	5.1471	3.697	14	1 1 0	2.252	1	-2 1 1
α		β 99.218	τ		3.639	10	0 1 1	2.213	12	-1 1 2
					3.164	100	-1 1 1	2.191	5	2 0 1
A	1.0193	C	Z	4	2.840	68	1 1 1	2.180	5	-1 2 1
Dx		Dm	V	140.70	2.622	21	2 0 0	2.020	7	2 1 1
F(N)	101.1	M(20)	99.1	I/Ic	2.606	11	0 2 0	1.991	6	-2 0 2
d-sp	Diffractometer				2.539	13	0 0 2	1.859	2	-2 1 2
Int	Diffractometer				2.499	2	-2 0 1	1.848	18	2 2 0
Total d's	57				2.334	4	1 2 0	1.818	22	0 2 2
Color	Colorless									

Temp The mean temperature of the data collection was 25.5 °C.

Reduced cell	d	Int	h k l	d	Int	h k l	d	Int	h k l
a 5.147									
b 5.213	1.803	13	-2 2 1	1.477	8	1 1 3	1.303	1	0 4 0
c 5.313	1.782	5	-1 2 2	1.452	1	3 2 0	1.300	1	3 1 2
α 90.00	1.693	11	0 0 3	1.448	2	2 3 0	1.286	1	-3 1 3
β 99.22	1.677	1	2 2 1	1.434	1	0 3 2	1.269	2	0 0 4
τ 90.00	1.657	11	3 1 0	1.426	2	-2 3 1	1.264	4	1 4 0
	1.652	9	-3 1 1	1.420	6	0 2 3	1.245	1	-1 1 4
Crystal data	1.643	6	0 3 1	1.416	4	-1 3 2	1.232	1	3 3 0
a 5.313	1.610	7	-1 1 3	1.361	1	2 3 1	1.222	1	4 0 1
b 5.213	1.592	4	-1 3 1	1.349	1	3 2 1	1.212	1	0 3 3
c 5.147	1.582	3	-2 2 2	1.339	1	-3 2 2			
α 90.00	1.545	8	1 3 1	1.325	2	-2 2 3			
β 99.22	1.539	7	-2 0 3	1.321	4	-4 0 1			
τ 90.00	1.509	5	3 1 1	1.311	1	4 0 0			
	1.495	5	-3 1 2	1.308	1	-2 3 2			

Optical:

Comments: The sample was obtained from the Titanium Alloy Manufacturing Co. (1960) and was heated to 1300°DE for 48 hours. The structure of \Zr O₂\ (baddeleyite) was determined by McCullough and Trueblood (1) and confirmed by Smith and Newkirk (2). Spectrographic analysis showed that this sample contained less than 0.01% each of Al, Hf and Mg and between 0.1 and 0.01% each of Fe, Si and Ti. There are a number of polymorphic forms of \Zr O₂\ stable at different temperatures and pressures (Levin and McMurdie, 3). To replace 13-307, Lewis (4). [ST:;ACCRA9 ; 12 507;1959;(1) McCullough, J.D., Trueblood, K.N.]. [ST:;ACCRA9 ; 18

PRR: PODIEZ ; 1 275;1986;McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Hubbard, C.

UCR:

OPR:

Abbildung 21: JSPDS-Karte von monoklinem ZrO₂

Zr O₂
Zirconium Oxide

Hanawalt 2.93/X 1.80/5 2.55/3 1.53/2 1.47/1 1.27/1 1.17/1 1.14/1 1.04/1 0.98/1

Lambda 1.5418			d	Int	h k l	d	Int	h k l
Sys. Cubic								
SG Fm3m	PS cF	12.00	2.930	100	1 1 1	.8998	1	4 4 0
a 5.09	b	c	2.550	25	2 0 0	.8604	1	5 3 1
α	β	τ	1.801	50	2 2 0	.8048	1	6 2 0
1.534	20	3 1 1						
A 5.0900	C	Z 4	1.471	5	2 2 2			
Dx	Dm 6.200	V 131.87	1.270	5	4 0 0			
F(N) 12.3	M(20)	56.0 I/Ic	1.167	5	3 3 1			
d-sp			1.135	5	4 2 0			
Int Diffractometer			1.038	1	4 2 2			
Total d's 13			.9796	1	5 1 1			

Color

Temp

Reduced cell	d	Int	h k l	d	Int	h k l	d	Int	h k l
a 3.599									
b 3.599									
c 3.599									
α 60.00									
β 60.00									
τ 60.00									
Crystal data									
a 5.090									
b 5.090									
c 5.090									
α 90.00									
β 90.00									
τ 90.00									

Optical:

Comments: Unit cell data: Duwez and Odell, J. Am. Ceram. Soc., 33, 274 (1950). Electron microscopy study of epitaxially grown thin film of \Zr O₂\ [R.A. Ploc, Proc. 7th Am. Meeting of Microsc. Soc. Canada, Vol. VII, 34 (1980)] give a=5.135(5). To replace 14-534 and 7-337.

PRR: JACTAW ; 54 531;1971;Katz.

UCR:

OPR:

Abbildung 22: JCPDS-Karte von kubischem ZrO₂

Zr O₂
Zirconium Oxide

Hanawalt 2.93/X 1.79/X 2.62/8 1.52/8 2.51/5 1.57/5 1.46/5 1.70/3 1.64/3 1.41/3

Lambda 0.710688			d	Int	h k l	d	Int	h k l
Sys.	Orthorhombic							
SG P212121	PS oP	12.00	2.925	100	1 1 1	1.409	25	3 0 2
a 5.016	b 5.016	c 5.230	2.623	75	0 0 2			
α	β	τ	2.509	50	2 0 0			
A 0.9591	C	Z 4	1.791	100	2 0 2			
Dx	Dm 6.220	V 131.59	1.791	100	2 2 0			
F(N) 6.1	M(20) 5.8	I/Ic	1.704	25	1 2 2			
d-sp Debye-Scherrer			1.641	25	1 0 3			
Int Visual estimation from film			1.565	50	1 1 3			
Total d's 11			1.518	75	3 1 1			
Color			1.462	50	2 2 2			

Temp

Reduced cell	d	Int	h k l	d	Int	h k l	d	Int	h k l
a 5.016									
b 5.016									
c 5.230									
α 90.00									
β 90.00									
τ 90.00									
Crystal data									
a 5.016									
b 5.230									
c 5.016									
α 90.00									
β 90.00									
τ 90.00									

Optical:

Comments: The second line (d=2.623) is superimposed on the 200 reflection of \Na Cl\ which was used as internal standard for the pressure measurement. Pattern at 450 C - 99 kbar. Synthesized at high pressure 70-110 kbar and temperature range 450-650 C, annealed for 4 hours at 500 C, to completely convert the monoclinic phase.

PRR: SPSSA7 ; 20 2009;1978;Lityagina, L. et al.

UCR: SPSSA7 ; ; ; Ibid.

OPR:

Abbildung 23: JCPDS-Karteikarte von orthorhombischem ZrO₂

Da unterschiedliche Gittertypen ein und derselben Substanz sich in den Netzebenenabständen unterscheiden, besitzen sie andere Beugungsdiagramme. Somit erlaubt es die Methode der Röntgendiffraktion, mehrere Phasen ein und desselben Stoffes zu unterscheiden.

Da die Fläche unter der Kurve des Diffraktionsspektrums proportional des Anteils der entsprechenden Phase ist, kann die Röntgendiffraktion unter bestimmten Umständen auch zur quantitativen Analyse der einzelnen Phasenanteile herangezogen werden^[37].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Untersuchungsmethode zur Charakterisierung der erhaltenen Modifikationen der einzelnen ZrO₂-Proben herangezogen.

2.3.3. Röntgenfluoreszenzspektroskopie

Wird ein Element mit energiereicher Strahlung beschossen, so können Elektronen der inneren Schalen des Atoms auf unbesetzte äußere Orbitale angehoben werden. Die dabei entstehenden, leeren, inneren Energieniveaus werden durch zurückspringende Elektronen der äußeren Orbitale wieder aufgefüllt. Der Energieüberschuss, der bei jedem derartigen Übergang auftritt, wird als charakteristische Strahlung emittiert. Die Wellenlänge dieser Strahlung hängt von der Elektronenverteilung im angeregten Atom, also von der Ordnungszahl des betrachteten Atoms, ab. Da prinzipiell mehrere derartige Elektronenübergänge aus unterschiedlichen Niveaus möglich sind, werden auch verschiedene charakteristische Strahlungen emittiert. Die Gesamtheit dieser Linien wird als charakteristisches Emissionsspektrum bezeichnet. Neben diesen charakteristischen Linien emittiert ein mit Elektronen beschossenes Element auch noch ein breites Band kontinuierlicher oder weißer Strahlung, welche als Bremsstrahlung bezeichnet wird^[38].

In einem Röntgenspektrometer wird ein aus einer beheizten Kathode emittierter Elektronenstrahl auf eine Anode geschossen. Diese sendet nun ein primäres Bremspektrum aus, welches beim Auftreffen auf die Probe diese zur Aussendung einer sekundären Bremsstrahlung anregt. Zusätzlich senden die in der Probe enthaltenen Elemente, für sie charakteristischen Röntgenspektren aus. Im Unterschied zur Röntgendiffraktion trifft bei der Röntgenfluoreszenz weiße Röntgenstrahlung auf die Probe.

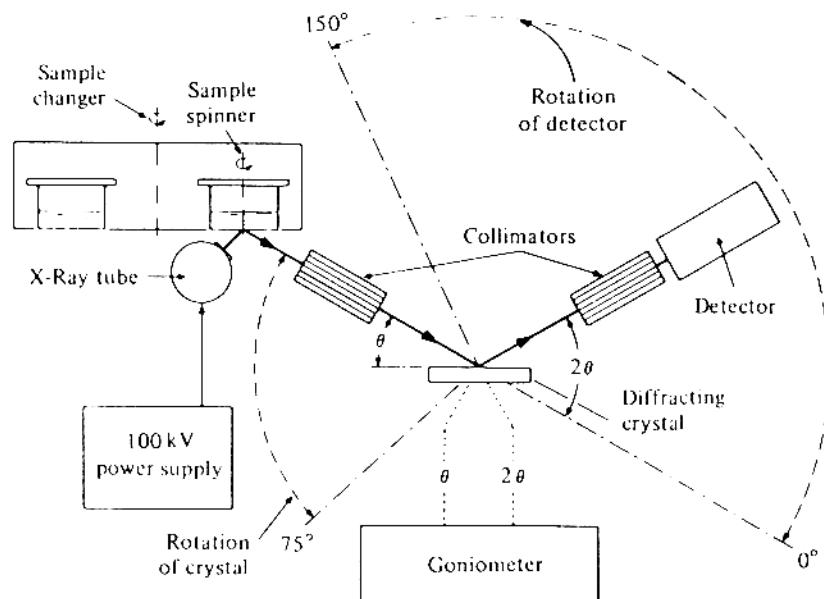


Abbildung 24: Schematische Darstellung eines Röntgenspektrometers[39]

Je nach Auftrennung und Detektion der entstehenden Strahlung unterscheidet man zwischen wellenlängen- und energiedispersiven Spektrometern.

a) wellenlängendispersive Spektrometer

Bei wellenlängendispersiven Systemen wird die von der Probe kommende Röntgenstrahlung durch Beugung an einem Analysatorkristall aufgetrennt, und dann einem Detektor zugeleitet. Bei der Aufzeichnung eines gesamten Linienspektrums ist dieser Kristall rotierend angeordnet, wobei er sich mit der halben Winkelgeschwindigkeit des Detektors bewegen muß. Als Detektoren sind Gasdurchflußzellen, Szintillationsdetektoren und deren Kombination im Einsatz. Erfolgt die Messung nur bei einer charakteristischen Linie, so steht der Analysatorkristall in einem festen Winkel zum Detektor. Um einen möglichst großen Wellenlängenbereich abdecken zu können, werden Analysatorkristalle mit verschiedenen Gitterabständen wie z.B. Lithiumfluorid, Germanium, Ammoniumdihydrogenphosphat (ADP), Rubidiumacidphthalat (RAP) und Pentaerithiol (PE) eingesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde als Analysatorkristall LiF (100) verwendet.

b) energiedispersives Spektrometer

Bei Verwendung von Proportionalzählern bestimmt die Energie des einfallenden Röntgenquants die Größe der vom Detektor erzeugten Spannungsimpulse. Durch geeignete Wahl des Impulshöhenfensters im Detektor können die nicht in den gewählten Bereich fallenden Impulse ausgesondert werden. Durch Verwendung von Halbleiterdetektoren, gekoppelt mit Vielkanalzählern, kann diese Analyse der einfallenden Strahlung gleichzeitig nach mehreren Impulshöhen, welche proportional zur Energie der eintreffenden Röntgenquanten sind, erfolgen. Somit ist bei den energiedispersiven Systemen keine Auf trennung der Röntgenstrahlung erforderlich.

Neben der qualitativen Analysenmöglichkeit über die Lage der charakteristischen Linien, ist eine quantitative Analyse mittels Auswertung ihrer Intensität möglich. Hierzu wird meist nur eine einzige charakteristische Linie des betreffenden Elementes untersucht, und die Summe der dort emittierten Röntgenquanten über eine bestimmte Zeit ermittelt. Durch Vergleichen dieser Zählraten mit bekannten Standards kann man auf die Konzentration des Elementes in der Probe schließen.

2.3.4. Härteprüfung

Unter Härte wird der Widerstand verstanden, den ein Körper dem Eindringen eines anderen entgegenseetzt. Demzufolge wird bei den Härteprüfverfahren ein harter Probekörper senkrecht zur Oberfläche der Probe in diese eingedrückt^[40].

Je nach Eindringkörper und Vorgangsweise unterscheidet man mehrere Verfahren der Härteprüfung wie z.B. Härteprüfung nach Brinell (Stahlkugel), Vickers (Diamantpyramide), Knoop (Diamantpyramide), Rockwell (Diamantkegel oder Stahlkugel), Shore (Rückprallhärte), Poldi (Stahlkugel), Baumann, etc.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Härteprüfung nach Vickers mit Belastungen im Bereich von 50 bis 250 N angewendet. Bei diesem Verfahren wird in die Probe eine regelmäßige Diamantpyramide mit einem Flächenwinkel von $\alpha = 136^\circ$ (seltener auch 148°) und einer feststehenden Kraft F eingedrückt. Nach der Entlastung wird die Diagonale d des bleibenden Eindruckes auf der Probenoberfläche gemessen.

Als Vickershärte (HV) wird der Quotient aus Prüflast und Oberfläche dieses Eindruckes bezeichnet:

$$HV = \frac{1.8544 \cdot F}{d^2} \quad \text{in N/mm}^2 (= \text{MPa}) \quad (7)$$

Wurde die aufgebrachte Kraft in kp gemessen, so kann man durch Berücksichtigung des Faktors 0.102 die erhaltene Härte in N/mm² umrechnen. Die Größe der aufgebrachten Kraft macht eine Unterscheidung zwischen Mikro- und Makrohärte nach Vickers notwendig.

Während die Makrohärte ($F > 30 \text{ N}$) in der Regel belastungsunabhängig ist, zeigt sich bei der Mikrohärte ($F < 2 \text{ N}$) eine deutliche Belastungsabhängigkeit.

2.3.5. Kritischer Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic}

Während die klassischen Werkstoffprüfmethoden meist das Verhalten eines Werkstückes untersuchen, versucht man bei der Bruchmechanik das mechanische Verhalten eines Werkstückes zu analysieren. Bruchmechanische Untersuchungen über die Verhältnisse an der Spitze eines Risses mit der Länge a haben ergeben, daß die Größe

$$K_I = \sigma \sqrt{a} Y \quad \text{in MPa m}^{-0.5} \quad (8)$$

eine Konstante darstellt, die als Spannungsintensitätsfaktor bezeichnet wird. Sie besagt, bei welcher Spannung σ ein Riß der Länge a sich erweitern wird. Der Index I bezeichnet die Art der Belastung (I = reine Normal-, II = Scher- und III = Torsionsbeanspruchung). Der Faktor Y berücksichtigt die Riß- und Probengeometrie. Für Oberflächenrisse gilt ein Wert von $\sqrt{\pi}$. Wird bei einem Versuch die Spannung σ so hoch, daß der Bruch der Probe eintritt, dann ergibt sich aus dieser kritischen Spannung σ_c der kritische Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} nach:

$$K_{Ic} = \sigma_c \sqrt{\pi a} \quad (9)$$

Dieser Wert gibt somit jene kritische Rißlänge an, bei welcher ein Werkstoff bei einer bestimmten Belastung zu Bruch geht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der K_{Ic} -Wert der erzeugten Proben mit Hilfe der Vickers-Eindruckmethode ermittelt. Bei nicht duktilen Werkstoffen entstehen bei den Härteprüfungsverfahren, welche mit scharfen Eindruckköpfen arbeiten (Vickers oder Knoop), im Probenmaterial Risse, die von den Eckpunkten des Eindruckes ausgehen. Palmquist erkannte 1957, daß die Länge dieser Risse proportional der Zähigkeit des Materials sind^[41].

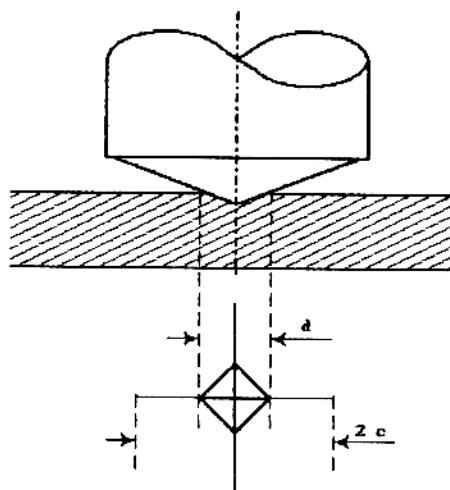


Abbildung 26: Schematische Darstellung des Eindruckes einer Vickers-pyramide in einen Probenkörper und der resultierenden Oberflächenrisse
d = Diagonale des Vickerseindrückes
c = Tiefe des Risses (Median)

Die Vorteile dieser inzwischen weitverbreiteten Methode liegen in:

- 1) Einfache Handhabung, da die Probenoberfläche nur geschliffen und poliert werden muß.
- 2) Es können mehrere Versuche auch an kleinen Proben durchgeführt werden, die für andere Prüfverfahren nicht geeignet sind und
- 3) Leichte Verfügbarkeit der notwendigen Geräte, da die Vickerspyramide Bestandteil der weit verbreiteten Vicker-Härteprüfung ist.

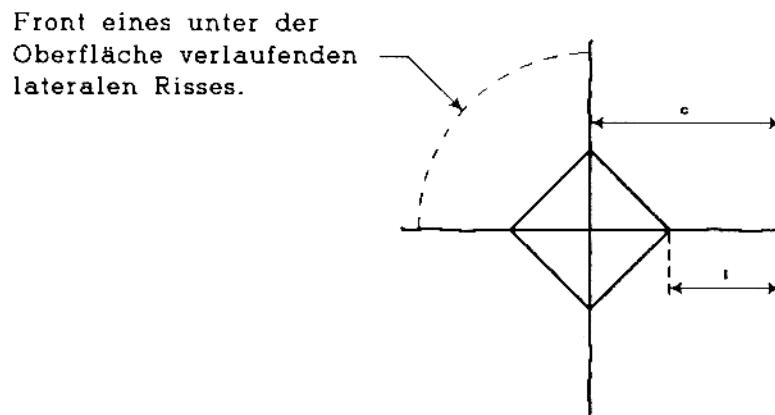


Abbildung 26: Schematische Darstellung der Risse

c = Tiefe des (Median-)Risses

l = bestimmbarer Oberflächenrißlänge

Zur Bestimmung des K_{Ic} -Wertes nach der Vickers-Eindruckmethode werden die beim Eindruck der Diamantpyramide mit bekannter Kraft entstandenen Risse unter dem Mikroskop vermessen. Sind die Rißenden nicht definiert erkennbar, so werden die Risse mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt. Je nach Material und Versuchspараметern können drei verschiedene Rißarten auftreten^[42].

a) Palmquist-Risse

Sie verlaufen ausgehend von den Eckpunkten des Eindrückes von ihm weg und gehen nicht in die Tiefe unter den Eindruck. Diese Form der Risse kommt selten, und nur bei geringen Lasten vor.

b) Median-Risse

Sie werden auch als Halbkreisrisse bzw. "half-penny-cracks" bezeichnet und laufen unter dem Eindruck hindurch. Bei zu hohen Lasten werden sie meist von lateralen Rissen begleitet.

c) Lateral-Risse

Sie werden auch als Flächenrisse bezeichnet, da sie ausgehend von der Spitze des Vickerseindruckes bzw. vom unteren Ende der Zone plastischer Verformung innerhalb der Probe verlaufen, bis sie nach einer bestimmten Länge die Oberfläche erreichen, und dort zu charakteristischen Flächenausbrüchen führen können. Nach Evans^[43] stören laterale Risse und eventuell durch sie verursachte Oberflächenausbrüche die Auswertung der Medianrisse nicht.

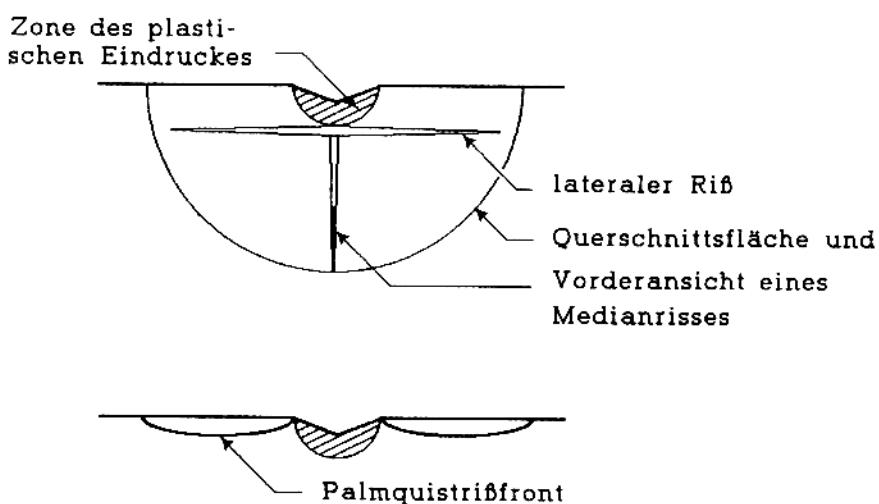


Abbildung 27: Schematische Darstellung der verschiedenen Rißformen, oben Medianriß mit lateralem Riß, unten Palmquistriß

Da in aller Regel nur die ersten beiden Rißformen an der Oberfläche sichtbar sind, werden laterale Risse nicht zur Bestimmung des K_{Ic} -Wertes herangezogen. Für die beiden anderen Rißformen sind in der Literatur eine Vielzahl von Berechnungsformeln angeführt^[41]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Formel nach Evans und Charles zur Berechnung verwendet, die nur die aufgebrachte Kraft und die resultierende Rißlänge als Variablen beinhaltet:

$$K_{Ic} = \frac{0.0824 P}{c^{3/2}} \quad (10)$$

Durch Einsetzen der Last P in N und der Rißlänge c in m erhält man direkt den kritischen Spannungsintensitätsfaktor in Pa $m^{-0.5}$. Um zu große Zahlen zu vermeiden, erfolgt die Angabe vereinfachend in GPa $m^{-0.5}$. Da unter dem Mikroskop meist vom Eckpunkt des Vickerseindruckes bis zum Rißende gemessen wird, muß man zu diesem Wert noch die halbe Eindruckdiagonale hinzuzählen, um auf die wahre Rißlänge c zu kommen.

2.4.6. Biegebruchfestigkeit und Weibull-Statistik

Zur Prüfung der Festigkeit eines Stoffes kann man allgemein Zug-, Druck- und Biegefestsigkeitsmethoden heranziehen. Zuguntersuchungen werden an keramischen Werkstoffen, im Gegensatz zu metallischen, selten angewendet, da die Herstellung der Probenkörper und deren Einspannen nicht zufriedenstellend gelöst ist.

In einem auf Biegung beanspruchten Stab treten in Längsrichtung sowohl Zug- wie auch Druckspannungen auf, die von der spannungsfreien, neutralen Faserschicht aus, stetig auf einen Höchstwert an der Probenober- bzw. -unterfläche ansteigen. Entlang der Längsachse der eingespannten Probe steigt das Biegemoment stetig auf einen Höchstwert, genau unterhalb des Belastungspunktes an^[44]. Im Falle eines 3-Punkt-Biegebruchversuches, wie er im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde, zeigt sich ein dreieckiges Biegemomentprofil, wie es in Abbildung 28. oben dargestellt ist. Im Falle einer 4-Punkt-Versuchsanordnung stellt dieses Profil ein Trapez dar. Hierbei wirkt das maximale Biegemoment auf ein wesentlich größeres Volumen als bei der 3-Punkt-Anordnung. Dies bewirkt eine höhere Zuverlässigkeit der ermittelten Bruchwahrscheinlichkeiten.

Zur Durchführung des Versuches werden zylindrische bzw. quaderförmige Proben als Balken auf zwei Stützen mit definiertem Abstand aufgelegt, und mit einer mittigen Einzelkraft bis zum Bruch belastet. Die bei dieser Belastungsart, neben dem Biegemoment auftretende Schubspannung quer zur Stabachse ist bei gegebenem Biegemoment um so kleiner, je größer das Verhältnis L/H ist. Die Auflager und der Biegestempel sollen mit einem Abrundungsradius versehen sein, der etwa der Probenhöhe entspricht.

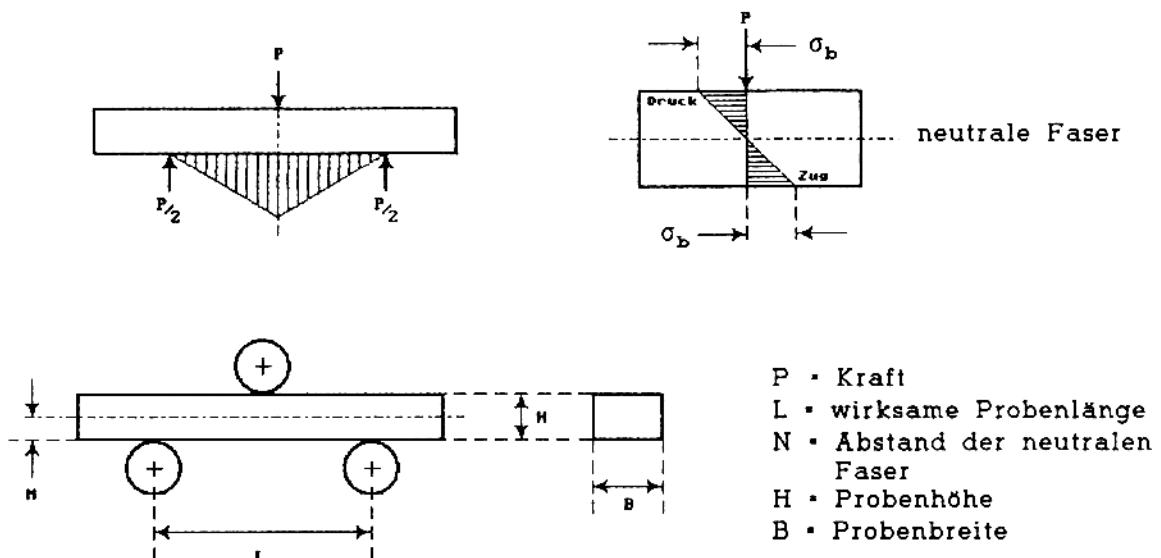


Abbildung 28: Schematische Darstellung einer Biegebruch-Versuchsanordnung (unten) sowie der Verlauf des Biegemomentes innerhalb der Probe (oben)

Zur Berechnung der 3-Punkt-Biegefestigkeit σ_{3B} von Proben mit rechteckiger Querschnittsfläche wird folgende Gleichung verwendet:

$$\sigma_{3B} = \frac{M_b}{W} = \frac{3 P L}{2 B H^2} \quad (11)$$

Die Angabe der errechneten Biegefestigkeit erfolgt üblicherweise in MPa. Im Gegensatz zu metallischen Proben brechen keramische Werkstoffe meist nicht bei der maximalen Biegespannung in der Mitte der Probe, sondern an jener Stelle, an der die Biegespannung den kritischen Wert für eine lokale Fehlstelle (z.B. Poren, Mikrorisse, Fremdeinschlüsse, etc.) erreicht. Daraus folgt, daß bei keramischen Werkstoffen die Festigkeitsdaten weit stärker um einen Mittelwert streuen als bei einem Metall. Auf Grund dieser starken Schwankungen sind zur Beurteilung der Festigkeitsdaten statistische Methoden anzuwenden.

Der verbreitetste diesbezügliche Ansatz ist der nach Weibull. Dieser geht davon aus, daß bei einer Kette das schwächste Glied die Festigkeit bestimmt. Bei einer Keramik steht für das schwächste Glied eine Fehlstelle im Material, welche das Versagen des Werkstückes verursacht. Die Wahrscheinlichkeit für einen Bruch $P(\sigma)$ ist gegeben durch [45]

$$P(\sigma) = 1 - \exp \left[-L \int g(\sigma) ds \right], \quad (12)$$

wobei L die Länge des untersuchten Probenbereiches und $g(\sigma)$ eine Spannungsfunktion ist. Unter der Annahme, daß bruchauslösende Defekte nur auf der Oberfläche vorliegen, integriert man über den Umfang. Da beim Biegebruchversuch mit Keramiken der bruchauslösende Defekt jedoch auch im Volumen der Probe liegen kann, integriert man hier über die Querschnittsfläche. Nach Umformung erhält man somit:

$$P(\sigma) = 1 - \exp \left[-V g(\sigma) \right], \quad (13)$$

Die Funktion $g(\sigma)$ ist für eine volumsbezogene Weibull-Verteilung gegeben durch

$$g(\sigma) = \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \cdot \frac{1}{V_0}, \quad (14)$$

wobei σ die Bruchspannung, σ_0 ein Normalisierungsfaktor für die Spannung und V_0 das Einheitsvolumen ist. Der Exponent m ist eine charakteristische Materialkonstante und wird als **Weibull-Modul** bezeichnet. Je höher dieser Wert ist, desto geringer ist die Streubreite der Meßwerte. Bei keramischen Werkstoffen sollte der Wert m bei 5 bis 20 liegen. Zur praktischen Ermittlung dieser wichtigen Materialgröße wird Gleichung (13) umgeformt in

$$\ln \left[-\ln(1-P) \right] = \ln(V) + m * \ln \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right) \quad (15)$$

wobei

$$P = \frac{j}{n+1}$$

n = Probenanzahl
 j = Index, $1 \leq j \leq n$

Die Meßwerte werden dann nach steigender Biegebruchspannung geordnet und $\ln(\sigma)$ gegen $\ln[-\ln(1-P)]$ aufgetragen. Der Index j bezeichnet die Rangposition innerhalb der geordneten Biegebruchspannungen. Der Weibull-Modul ergibt sich dann als Steigung der resultierenden Geraden.

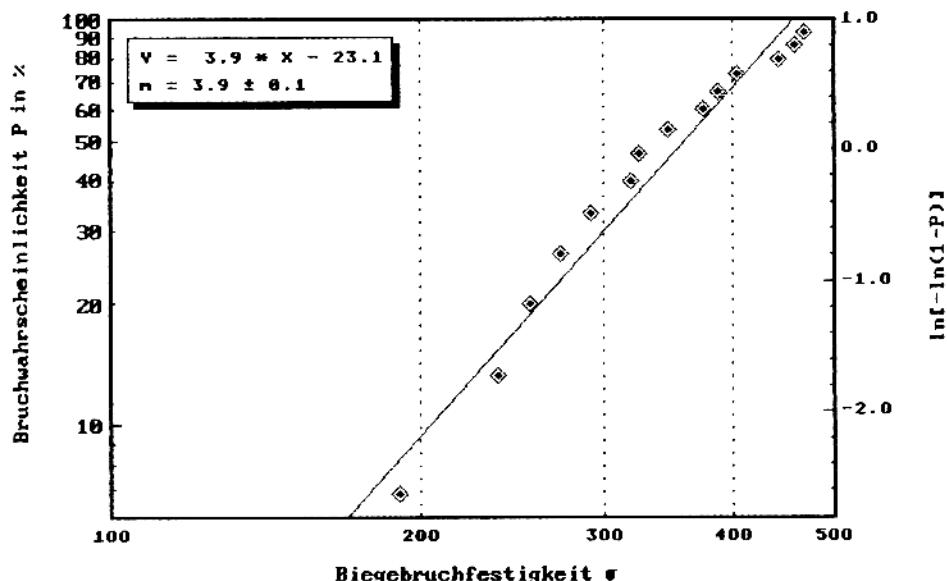


Abbildung 29: Biegebruchfestigkeit der Probe mit 3 Mol-% Y_2O_3 und 10 Mol-% CeO_2 (Sintertemperatur 1400°C) als Weibullplot

Ergibt sich bei dieser Darstellung eine sigmodale Kurve, so liegt eine gebundene Verteilung mit einem unteren (σ_1) und einem oberen (σ_2) Grenzwert der Biegebruchfestigkeit vor. Damit ergänzt sich Gleichung (14) zu

$$g(\sigma) = \left(\frac{\sigma - \sigma_1}{\sigma_2 - \sigma} \right)^m \cdot \frac{1}{V_o} . \quad (16)$$

Im Gegensatz zu vielen anderen statistischen Verfahren, darf auf die Weibullverteilung kein Ausreißertest und die damit verbundene Eliminierung von Meßwerten angewendet werden. Dies würde das Ergebnis in einer unzulässigen Weise stark zu höheren Werten von m hin verändern.

2.3.7. Mikroskopie

Ein Mikroskop ist ein optisches Gerät, in welchem durch eine Linse kleinere Brennweite (Objektivlinse, Objektiv) ein vergrößertes reelles Bild des Objektes erzeugt und dieses durch eine zweite Linse (Okular), die als Lupe verwendet wird, betrachtet werden kann^[46].

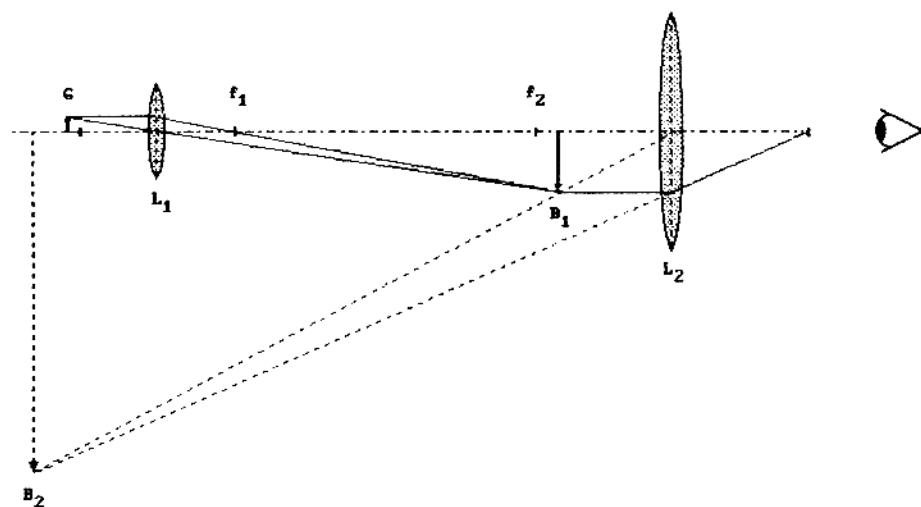


Abbildung 30: Strahlengang bei einem Mikroskop
L1 ... Okular
L2 ... Objektiv
f1, f2 ... Brennweiten der Linsen
B1 ... reelles Zwischenbild
B2 ... vergrößertes virtuelles Bild
G ... betrachteter Gegenstand

Die maximale Vergrößerung von Mikroskopen ist durch die Wellenlänge des verwendeten Lichtes beschränkt und liegt bei der Betrachtung mit dem Auge, bei gewöhnlichem Licht und bei üblichen Systemen in der Größenordnung vom 500- bis 1000fachen der numerischen Apertur (Produkt aus Brechungsindex des umgebenden Mediums und dem Sinus des halben Öffnungswinkels des Objektivs)^[47].

Für das Auflösungsvermögen d eines Mikroskopes ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$d = \frac{\lambda}{n \sin \alpha} \quad (17)$$

Hierbei sind λ die Wellenlänge des verwendeten Lichtes, n der Brechungsindex des Mediums zwischen Objektiv und Objekt und α der Aperturwinkel. Das Auflösungsvermögen ist dabei als jener minimale Abstand zweier Linien definiert, bei welchem sie gerade noch als getrennte Linien dargestellt werden können. Unter Verwendung von UV-Licht und speziellen Immersionsölen (Brechungsindex zwischen 1 und 1.65) zwischen Objekt und Objektiv, kann das Auflösungsvermögen von Lichtmikroskopen gesteigert werden.

Unter Verwendung von Elektronenstrahlen kann man die Vergrößerung von Mikroskopen bis in den Bereich von 500 000fach anheben. In solchen Elektronenmikroskopen werden aus einer beheizten Glühkathode Elektronen abgestrahlt, und durch eine Spannung von 1 bis 30 kV im Hochvakuum (10^{-5} Torr) beschleunigt. Durch eine Reihe von elektromagnetischen Ablenkungseinrichtungen wird der Elektronenstrahl gebündelt, fokussiert und auf die Probe gelenkt. Dort werden, infolge der Wechselwirkung des Elektronenstrahles mit der Probe, verschiedene Strahlungen emittiert, welche sowohl zur Bilddarstellung wie auch zur chemischen Analyse verwendet werden können.

Der Name Rasterelektronenmikroskop (REM) ergibt sich aus der zeilenweisen Abrasterung der Probenoberfläche. Um auch nichtleitende Probenmaterialien im REM untersuchen zu können, werden sie an der zu untersuchenden Oberfläche mit einer dünnen Schicht aus leitfähigem Material (Gold, Gold-Palladium, Graphit, etc.) besputtert.

Abbildung 31 zeigt den prinzipiellen Aufbau und die Wirkungsweise eines Rasterelektronenmikroskopes; Abbildung 32 eine schematische Darstellung der bei der Wechselwirkung des Elektronenstrahles mit der Probenoberfläche auftretenden Phänomene. Die links dargestellten Strahlungen können mit Hilfe eines Röntgenspektrometers (Mikrosonde) und die rechten mittels Szintillator und Photomultiplier ausgewertet werden.

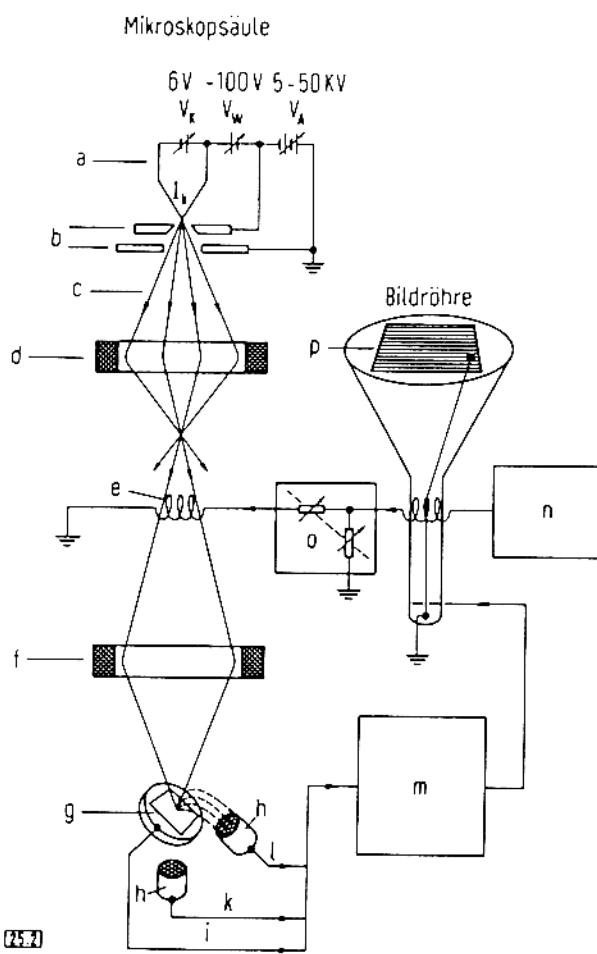


Abbildung 31: Aufbau eines Rasterelektronenmikroskopes [48]

- a = Glühkathode
- b = WHENELT-Anode
- c = Elektronenstrahl
- d,f = magnetische Linsen
- e = Ablenleinheit
- g = Probe
- h = Detektoren
- i = Probenstrom
- k = Rückstreu elektronen
- l = Sekundärelektronen
- m = Video-Verstärker
- n = Rastergenerator
- o = Variation der Vergrößerung
- p = Bild

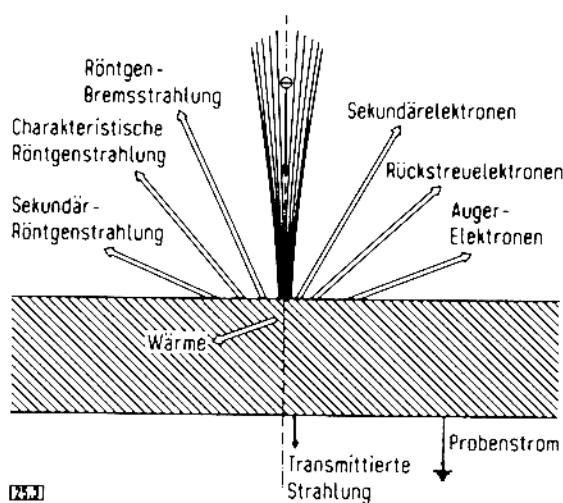


Abbildung 32: Schematische Darstellung der bei der Wechselwirkung mit dem Elektronenstrahl im REM emittierten Strahlungen

2.3.8. Spezifische Oberfläche

Zur Messung von Oberflächen werden drei unterschiedliche physikalische Eigenschaften eines dispersiven Systems verwendet [49].

- * Der Durchströmungswiderstand eines dicht gepackten Haufwerkes (Permeabilitätsverfahren)
- * Die Extinktion eines Lichtstrahles beim Passieren einer Aerodispersion oder einer Suspension (photometrisches Verfahren)
- * Die Sorption von Gasen oder Flüssigkeiten an der Feststoffoberfläche (Sorptionsverfahren)

Während mit den beiden erstgenannten Verfahren nur die Grobstruktur der Feststoffoberfläche, die sogenannte äußere Oberfläche ermittelt werden kann, mißt man mit den Sorptionsverfahren auch deren Mikrostruktur. Die untere Grenze der noch bestimmmbaren Oberfläche ist hierbei durch die Größe der Gas- bzw. Flüssigkeitsmoleküle bestimmt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die spezifische Oberfläche der erzeugten Pulverfraktionen nach der BET (Brunnauer, Emmet und Teller) Einpunktmethode bestimmt. Diese beruht auf der Sorption und anschließenden Desorption von Gasmolekülen oder Molekülen einer Flüssigkeit an der zu bestimmenden Oberfläche. Unter bestimmten Bedingungen ist die dabei adsorbierte Menge proportional zur absoluten Größe der Oberfläche. Unter der Annahme einer monomolekularen Belegung der Oberfläche ergibt sich die sogenannte BET-Gleichung zu:

$$V = \frac{V_m C p/p_0}{(1-p/p_0) (1 - p/p_0 + C p/P_0)} \quad (18)$$

V = Sorbatvolumen

V_m = Sorbatvolumen der monomolekularen Schicht

C = Konstante

p = Umgebungsdruck

p_0 = Sättigungsdampfdruck des verwendeten Gases

Durch Umformung erhält man die Geradengleichung:

$$\frac{p/p_o}{V(1-p/p_o)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} p/p_o \quad (19)$$

Bei der Auftragung von $\frac{1}{V(1-p/p_o)}$ gegen $\frac{p}{p_o}$ erhält man eine Gerade, deren Steigung und Ordinatenabstand zur Bestimmung des Gewichtes der adsorbierten monomolekularen Schicht herangezogen werden^[50]. Bei der Einpunktmetode wird angenommen, daß der im Vergleich zur Steigung geringe Ordinatenabstand vernachlässigbar ist. Dadurch ergibt sich folgende Vereinfachung der Gleichung (19):

$$\frac{1}{V(1-p/p_o)} = \frac{1}{V_m} p/p_o \quad \text{bzw.} \quad V_m = V (1 - \frac{p}{p_o}) \quad (20)$$

Vor der Durchführung der Sorptionsmessungen müssen an der Probenoberfläche haftende Verunreinigungen, wie z.B. Wasser, entfernt werden. Dazu wird die Probe unter Vakuum oder Inertgas aufgeheizt. Hierbei ist darauf zu achten, daß die gewählte Temperatur nicht zu Veränderungen der Probenoberfläche (Sintern, Zersetzen, etc.) führt. Vergleichbare Messungen erhält man nur, wenn die Probenvorbehandlungen immer unter denselben Bedingungen durchgeführt werden.

Zum ermittelten Zahlenwert der spezifischen Oberfläche, in m^2/g Probe, sind immer die Probenvorbehandlung und der Zahlenwert, welcher für den Platzbedarf eines adsorbierten Moleküls verwendet wurde, anzugeben.

Die Bestimmung des Sorbatvolumens erfolgt meist durch gravimetrische oder volumetrische Methoden. Bei den gravimetrischen Verfahren wird der Massenzuwachs der Probe durch die Sorbatmasse, in Abhängigkeit von p/p_o , durch Wiegen bestimmt. Bei der volumetrischen Methode wird das Sorptionsvolumen aus der auftretenden Druckerniedrigung der Gasphase errechnet.

Bei dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Gerät der Firma Quantasorb, wurde die Konzentrationsdifferenz des Desorbates im Gasstrom des Trägergases (Helium) durch Vergleich mit einem Referenzgasstrom mittels Wärmeleitzellen ermittelt. Durch einen integrierenden Zähler ergaben sich Zählraten, welche direkt proportional der desorbierten Gasmenge waren. Diese Zählraten wurden durch Einspritzen eines definierten Volumens an Sorbat (Stickstoff) kalibriert.

3. EXPERIMENTELLER TEIL

3.1. Geräte- und Chemikalienliste

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden folgende Geräte zur Herstellung, Bearbeitung und Prüfung der Probekörper verwendet:

- Stanton Redcroft Thermowaage TG-770
- 6-Kanal Millivoltorschreiber BBC-Goerz Metrawatt Servogor 461
- 4-Kanal-Schlauchpumpe Type Mercedes G
- Zentrifuge Rota Silenta III
- Isostatpresse (900 bar), Spezialanfertigung der Fa. Heber Hydraulik
- Ofen Heraeus KM 170
- Ofen BO-08 mit Steuerung S-166 der Fa. Wärmebau Hofmann-Linz
- Ofen Nabertherm HT 64/14
- Festigkeitsprüfer Bauform 2705-125/630 kp
- Zwick Universalhärteprüfer Type 3106
- Reichert Universal-Kameramikroskop MeF2 mit angeschlossener Hitachi Color-Camera und Bildschirm
- Schleif- und Poliermaschine Struers Planpol mit Probenhalter Pedemax-2
- Rigaku X-Ray Diffractometer System Geigerflex D/max-IIa mit Kupferröhre
- Rigaku Automatic X-Ray Spectrometer System 3064 mit Rhodium-anode

Zur Herstellung der Ausgangspulver wurden folgende Chemikalien und Hilfsstoffe verwendet:

Cernitrat ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) der Fa. Merck	> 98.5 %
Yttriumnitrat ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) der Fa. Merck	
Ytrriumnitrat ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) der Fa. Alfa	> 99 %
Zirkonoxichlorid ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) der Fa. Merck	> 99 %
Oxalsäure ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) der Fa. Merk	> 99.5 %
Dynazirkon F der Fa. Dynamit Nobel	

Silicon Kautschuk RTV-ME 628 der Fa. Wacker Chemie
Paraffin (Erstarrungsbereich 51-53 °C) der Fa. Merck

3.2. Pulverherstellungsprozeß

3.2.1. Kofällung der Oxalate

Ausgangspunkt dieser Diplomarbeit war die Suche nach einem geeigneten Kofällungsverfahren, in dem die Elemente Zr, Y und Ce gleichzeitig und möglichst homogen verteilt gefällt werden können. Besonderes Augenmerk wurde hierbei auf die schon im Bereich der Supraleiterherstellung bewährte Methode der Kofällung als Oxalate gerichtet [51-53].

Diese Verbindungsklasse zeichnet sich durch geringe Löslichkeiten und eine niedrige Zersetzungstemperatur, bei welcher die Oxalate unter CO_2 und CO-Abgabe direkt in die entsprechenden Oxide überführt werden können, aus. Probleme ergeben sich nur beim Zirkon, da dessen neutrales Oxalat in wässriger Lösung nicht stabil ist und sich sofort unter Hydrolyse zersetzt. Nur in methylalkoholischer Lösung kann ein neutrales Zirkinoxalat dargestellt werden [54]. Auf Grund dieser Fakten wurde als Lösungsmittel reines Methanol gewählt. Abbildung 29 zeigt den schematischen Ablauf des Kofällungsvorganges und der anschließenden Pulveraufarbeitung, auf welche weiter unten detailliert eingegangen wird.

Zur Ermittlung der optimalen Versuchspараметer wurden in einer Reihe von Vorversuchen zunächst die Einzeloxalate und dann die Mischoxalate gefällt. Dabei zeigte sich, daß die erhaltenen Oxalate sehr voluminös und leicht dispergierbar waren. Bei diesen Versuchen fiel auch auf, daß die höchsten Ausbeuten bei gleichzeitigem Zutropfen von äquimolaren Mengen der beiden Lösungen (Kationen und Oxalsäure in Methanol) erzielt wurden. Tropft man eine Lösung in die Vorlage der anderen so ist die Fällung nicht vollständig. Am schlechtesten waren die Ergebnisse, wenn die Lösung der Metallkationen in eine Oxalsäurevorlage getropft wurde. Es fiel auch auf, daß die notwendige Oxalsäurekonzentration nicht einem $\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, sondern vielmehr einem $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ entsprach. Um eine vollständige Fällung zu gewährleisten, wurde in der Folge auf $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ gerechnet und ein zehnprozentiger Oxalsäureüberschuß verwendet.

Die einzelnen Pulverherstellungsprozesse wurden so konzipiert, daß in einem Arbeitsgang Oxalat für ca. 75 g Mischoxid hergestellt wurden. Limitierende Komponente war hierbei die Zutropfgeschwindigkeit. Sie wurde mit ca. 2.5 ml Lösung pro Minute gewählt, womit sich Gesamtreaktionszeiten von ca. 6 $\frac{1}{2}$ Stunden ergaben. Die Metallsalze und die Oxalsäure wurden dabei in je 1000 ml Methanol gelöst und mit Hilfe einer Schlauchpumpe

zugetropft. Für höhere Geschwindigkeiten reichte die Kapazität der für die Lösungsmittelumwälzung verantwortlichen Destillationsapparatur nicht aus.

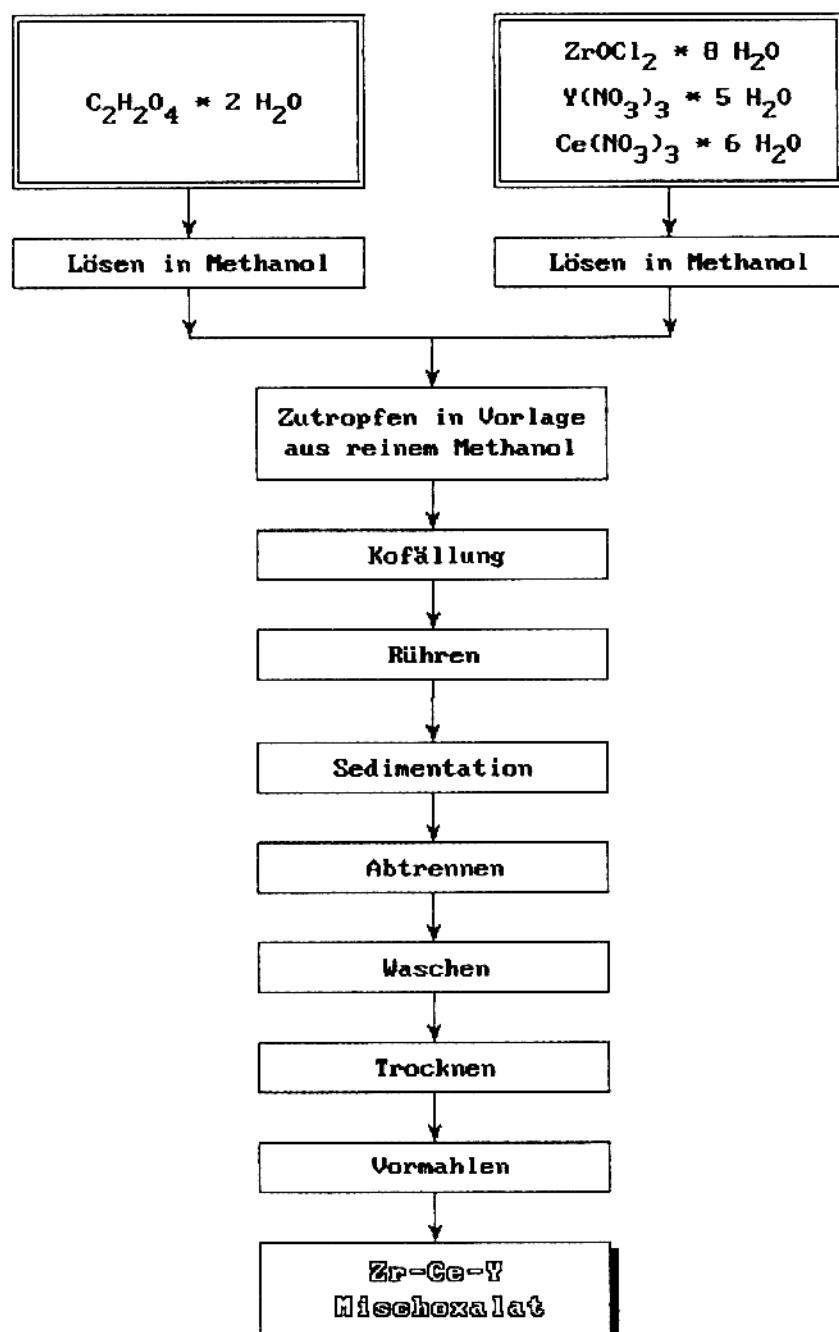


Abbildung 33: Flußdiagramm der Vorgänge bei der Kofällung

Um trotz des großen Volumens der Niederschläge genügend Mischoxalat für die nachfolgenden Pulververarbeitungsschritte in einem Arbeitsgang herstellen zu können, wurde eine spezielle, semikontinuierliche Apparatur entwickelt. Abbildung 34 zeigt ihre schematische Darstellung; die Abbildungen 35 und 36 Fotos der wesentlichen Teile. Somit war es möglich größere Mengen des Mischoxalates bei relativ kleinem Lösungsmittelvolumen in einem Arbeitsgang zu fällen. Um dies zu gewährleisten, mußte bei wesentlich höheren Konzentrationen (0.5 bis 1 mol dm^{-3}) als in der Literatur üblich (0.01 bis 0.1 mol dm^{-3}), gearbeitet werden. Im wesentlichen besteht die Apparatur aus einer Dosiereinrichtung und drei getrennten Reaktionsgefäßern:

- a) **Kofällungsreaktor:** Hier erfolgte das äquimolare Zutropfen der Metallsalz- und der Oxalsäurelösung sowie die Kofällung der Oxalate als Mischoxalat.
- b) **Sedimentationskolben mit Produktabführung:** Hier sedimentierte das Mischoxalat und konnte über einen Heber aus dem System entnommen werden. Durch das stetige Zutropfen der Edukte erfolgte automatisch ein kontinuierlicher Produktaustrag.
- c) **Destillation:** Es erfolgte eine destillative Abtrennung des Lösungsmittels, welches wieder in den Kofällungsreaktor zurückgeführt wurde.

Um Schäden infolge der Vibratoren durch den Rührer im Kofällungsreaktor zu vermeiden, wurden die einzelnen Reaktionsgefäße durch elastische PVC-Schläuche miteinander verbunden. Lediglich der Kofällungsreaktor und der Sedimentationskolben wurden mit einem Glasrohr verbunden, um die Strömungswiderstände beim Absinken der Produktsuspension so gering wie möglich zu halten. Es wurde darauf geachtet, daß die beschriebene Apparatur nur aus Standardglasgeräten aufgebaut war. Dies hatte den Vorteil, daß bei Beschädigung jeder Teil schnell ausgetauscht werden konnte. Einzige Ausnahme bildete die Destillation. Dem Sumpfkolben wurde an seiner Unterseite ein Glasrohr mit Normschliff angesetzt, damit die Zuführung von unten erfolgen konnte. Dies war von besonderer Bedeutung, da der automatische Produktaustrag als Überlauf konzipiert wurde und somit den Badstand in allen kommunizierenden Gefäßern und somit auch in der Destillation bestimmte. Das Zudosieren der Edukte erfolgte über eine Schlauchpumpe.

Durch gezieltes Einstellen der Destillatmenge in der Destillation und der Zutropfgeschwindigkeit konnte man die effektiven Konzentrationsverhältnisse bei der Fällung steuern. Somit war auch bei einem stark begrenzten Lösungsmittelvolumen eine Fällung bei niederen molaren Konzentrationen möglich. Zusätzlich stand auch die Möglichkeit der Steuerung über die Konzentrationen der zutropfenden Lösungen zur Verfügung. Der Kofällungsreaktor war als Doppelmantelgefäß ausgeführt. Durch Kühlung konnte somit die Reaktionstemperatur während des gesamten Prozesses konstant gehalten werden.

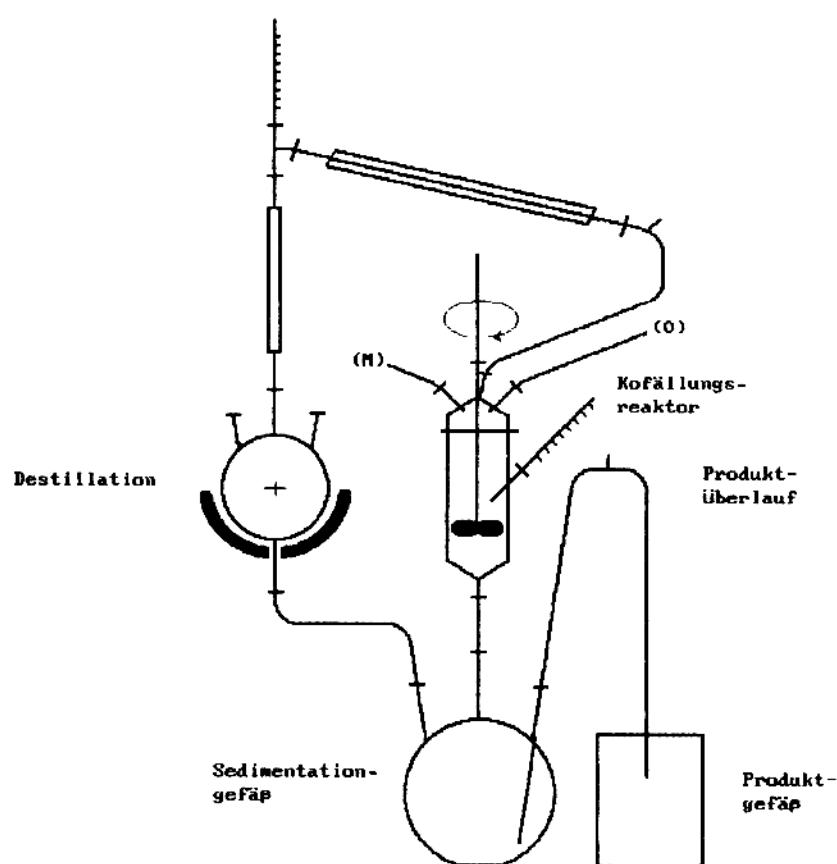


Abbildung 34: Schematische Darstellung der Kofällungsapparatur

- (O) Zuleitung der Oxalsäure-Methanol-Lösung
- (M) Zuleitung der Metallionen -Methanol-Lösung

Im praktischen Einsatz stellte sich dann heraus, daß der Minimierung des Lösungsmittelvolumens durch die Anionen der Metallsalze Grenzen gesetzt sind. Im vorliegenden Fall stieg die Chloridkonzentration während des Fällungsprozesses stark an. Dies störte insofern, da sich Chloride beim Kalzieren nicht (wie die Nitrate) zu gasförmigen Produkten zersetzen.

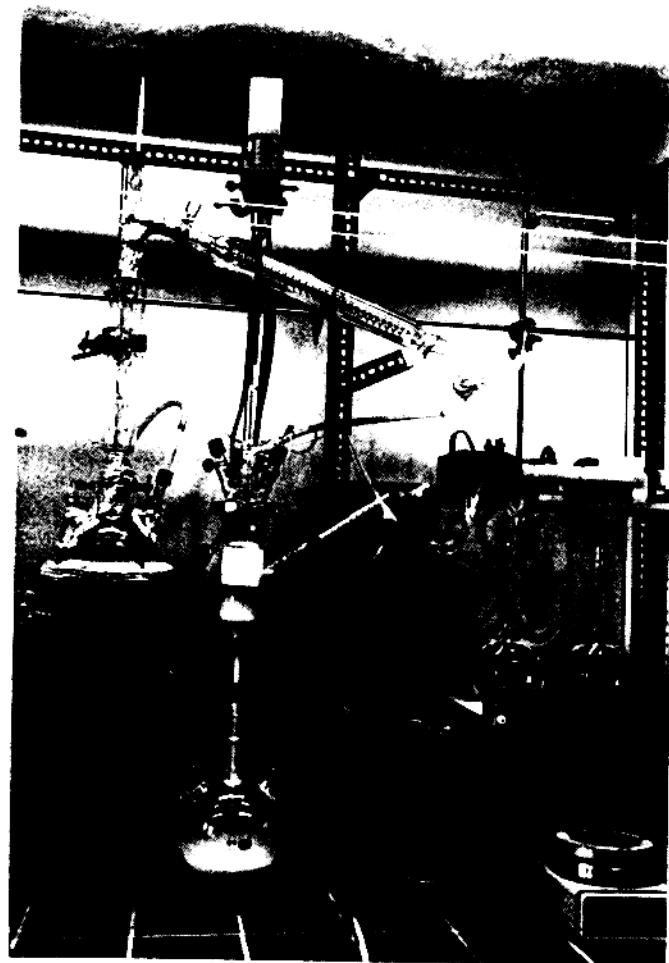


Abbildung 35: Gesamtansicht der Kofällungsapparatur mit der Schlauchpumpe zur Zudosierung der Lösungen.

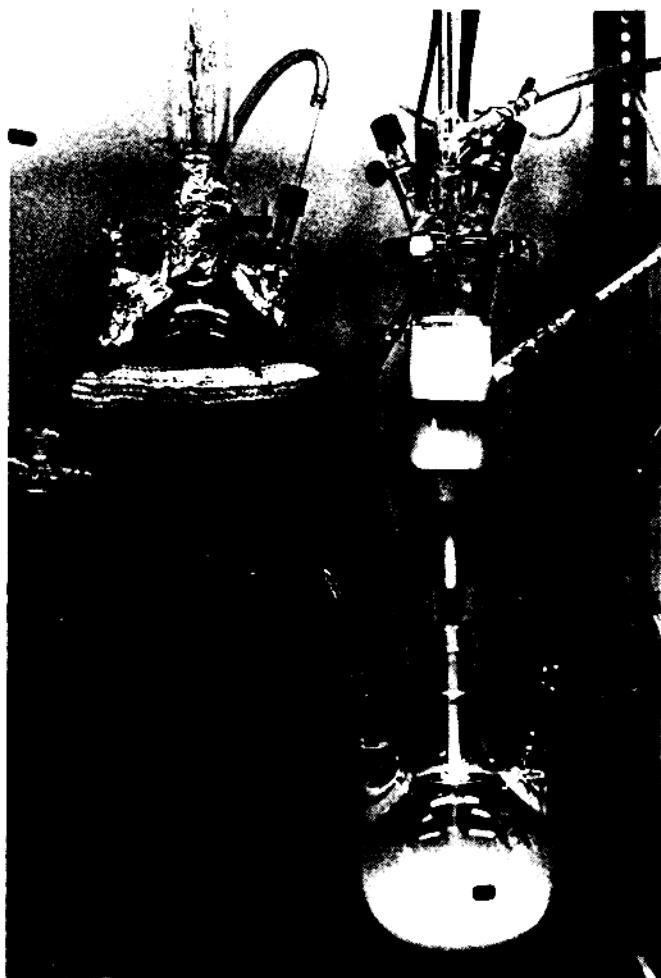


Abbildung 36: Ansicht der drei Hauptgefäße:

- Destillation (links)
- Kofällungs-reaktor (rechts)
- Sedimentations-gefäß (unten)

Die Versuche wurden so durchgeführt, daß die Metallsalze und die Oxalsäure in je einem Liter Methanol gelöst und im Prozeß weitere drei Liter Methanol als Lösungsmittel im Kreis geführt wurden. Bei geringeren Lösungsmittelmengen konnte die vollständige Sedimentation im Sedimentationsgefäß nicht mehr während des gesamten Versuches aufrecht erhalten werden. Gegen Ende der Reaktion trat somit kein reines Lösungsmittel, sondern eine Produktsuspension in die Destillationsanlage ein und führte dort zu Siedeverzügen. Um diese weitgehend zu vermeiden, wurde über eine dünne Siedekapillare Preßluft, welche vorher zur Reinigung durch eine mit Watte gefüllte Waschflasche geleitet wurde, in den Sumpf der Destillation eingeblasen.

Abbildung 36 zeigt deutlich das Absinken des gebildeten Mischoxalates vom Kofällungsreaktor in das Sedimentationsgefäß. Das Foto stellt die Apparatur ca. 30 Minuten nach Start der Reaktion dar. Dadurch ist der Produktüberlauf (Schlauch am rechten Hals des Sedimentationskolbens) nur mit Lösungsmittel gefüllt. Dieser reicht mit einem Glasrohr bis an den Boden des Kolbens und ermöglicht so das Abfließen der Produktsuspension im selben Ausmaß wie der Zutropf der beiden Lösungen im Kofällungsreaktor erfolgt. Bei Bedarf kann jederzeit auch zusätzliches Produkt abgezogen werden, wodurch sich jedoch der gesamte Lösungsmittelspiegel im System absenkt.

Nach Abschluß des Zutropfens wurde die restliche Produktsuspension durch Absenken des Überlaufes unter das Sedimentationskolbenniveau abgezogen, in einem großen Becherglas ca. zwei Stunden auf einem Magnetrührer gerührt und anschließend über Nacht stehen gelassen. Am folgenden Tag wurde das Mischoxalat durch Filtration vom Lösungsmittel getrennt und zweimal mit ca. 100 ml reinem Methanol nachgewaschen. Infolge des feinkörnigen Niederschlages verlief diese Filtration sehr mühsam und nur mit Hilfe eines Wasserstrahlvakums. Eine Abtrennung durch Zentrifugieren erwies sich zwar als die schnellere und unkompliziertere Methode, führte aber zu einer starken Verdichtung der Pulver. Nach dem Trocknen bildeten sich aus den abzentrifugierten Pulvern harten kieselsteingroßen Agglomerationen. Getrocknet wurden die gewaschenen Mischoxalate in einem Trockenschrank bei ca. 70 °C für 12 Stunden. Vor dem nachfolgenden Kalzinieren wurden die Oxalate in einer Pistillmühle vermahlen. Dies gelang bei den filtrierten wesentlich schneller und einfacher als bei den zentrifugierten Oxalaten.

Die so erhaltenen Pulver waren alle schneeweiß und luden sich stark elektrostatisch auf. In einem aufgenommenen Röntgendiffraktionsspektrum zeigten sie keinerlei Peaks, was auf eine amorphe Struktur schließen läßt. Abbildung 37 zeigt die weitere Behandlung der erhaltenen Mischoxalate.

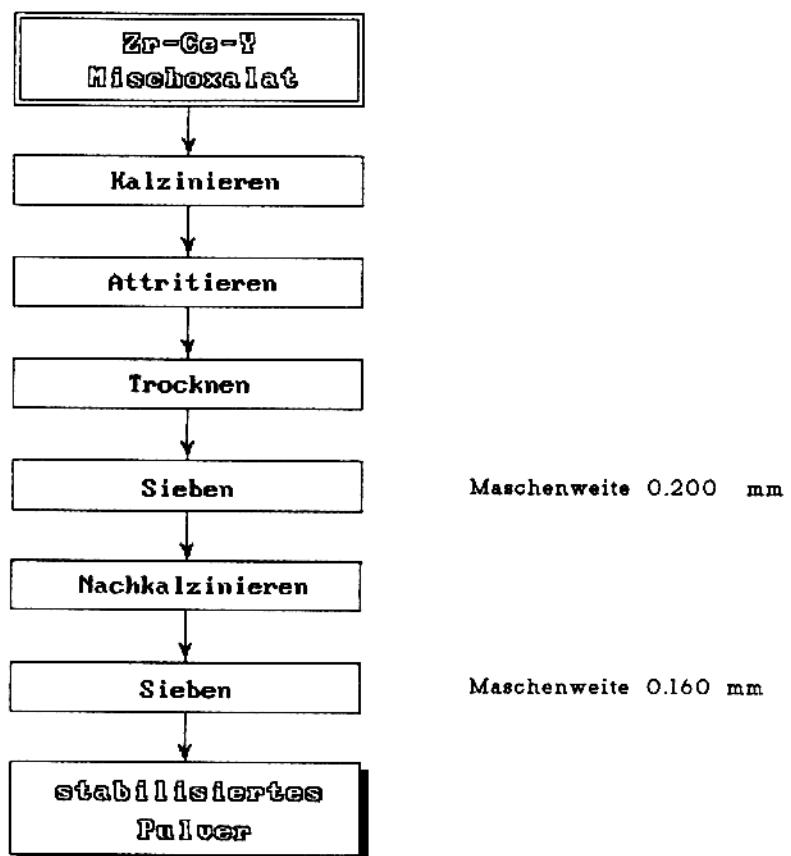


Abbildung 37: Fließschema der Mischoxalataufarbeitung zu verarbeitungsfertigen stabilisierten ZrO_2 -Pulvern

3.2.2. Kalzinieren zu Oxiden

Zur Überführung der gefällten Mischoxalate in die entsprechenden Mischoxide, wurden diese in Luft bei 600 °C drei Stunden kalziniert. Dabei änderten die Pulver ihre Farbe von schneeweiss in hellgelb. Lediglich das Pulver mit 3 Mol-% Y_2O_3 und 0 Mol-% CeO_2 blieb weiß.

Um die optimalen Kalzinationsbedingungen zu ermitteln, wurden im Rahmen der Vorversuche sowohl die reinen Oxalate wie auch die Mischoxalate einer thermogravimetrischen Analyse unterzogen. Hierzu wurden ca. 10 mg des Oxalates auf dem Wägeschiffchen der Thermowaage aufgegeben und dann mit 3 bzw. 10 °C/min bis 1500 °C aufgeheizt. Die resultierende Gewichtsabnahme wurde mit einem Schreiber aufgezeichnet. Tabelle 4 faßt die erhaltenen Ergebnisse zusammen:

Tabelle 4: Ergebnisse der Thermogravimetrieuntersuchungen

Probe	Temperatur- bereich			Abspaltung
Zr-Oxalat	20	-	375	H ₂ O
	375	-	428	CO ₂
	428	-	640	CO
Ce-Oxalat	20	-	310	H ₂ O
	310	-	350	CO ₂
	350	-	450	CO
Y-Oxalat	20	-	310	H ₂ O
	360	-	410	CO ₂ + CO

Die Abbildungen 38 und 39 zeigen die mit 3 °C/min aufgenommenen Thermogramme der reinen Oxalate und eines Mischoxalates. Die oben angeführten Untersuchungen wurden gerätebedingt alle unter Stickstoffatmosphäre vorgenommen. Bei abschließenden Tests in Luft zeigte sich, daß die CO₂ und CO-Abspaltung bei um ca. 50 bis 60 °C tieferen Temperaturen stattfindet. Um ein unnötiges Kornwachstum beim Kalzinieren möglichst zu vermeiden, wurde die tiefst mögliche Kalziniertemperatur gewählt. Als optimales Kalzinierprogramm wurde eine Aufheizrate von 5 °C auf die Temperatur von 600°C und eine Haltezeit von drei Stunden bei 600 °C ermittelt. Nach dieser Behandlung wiesen die erhaltenen Oxid-Pulver eine hellgelbe Färbung auf und zeigten bei einer Nachkalzination bei 900 °C keinen signifikanten Gewichtsverlust mehr. Dies deutet darauf hin, daß die Oxalatzersetzung in Luftatmosphäre bei obigen Kalzinierungsbedingungen vollständig abgeschlossen ist.

Abbildung 38: Thermogramme der reinen Oxalate

- - - Yttriumoxalat
- - - Cerloxalat
— Zirkonoxalat

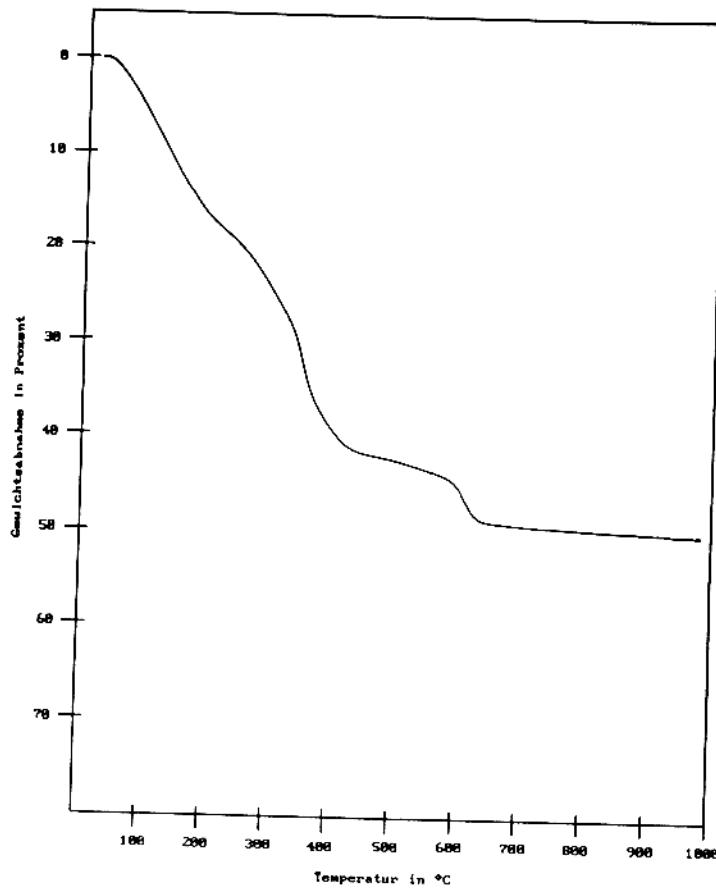
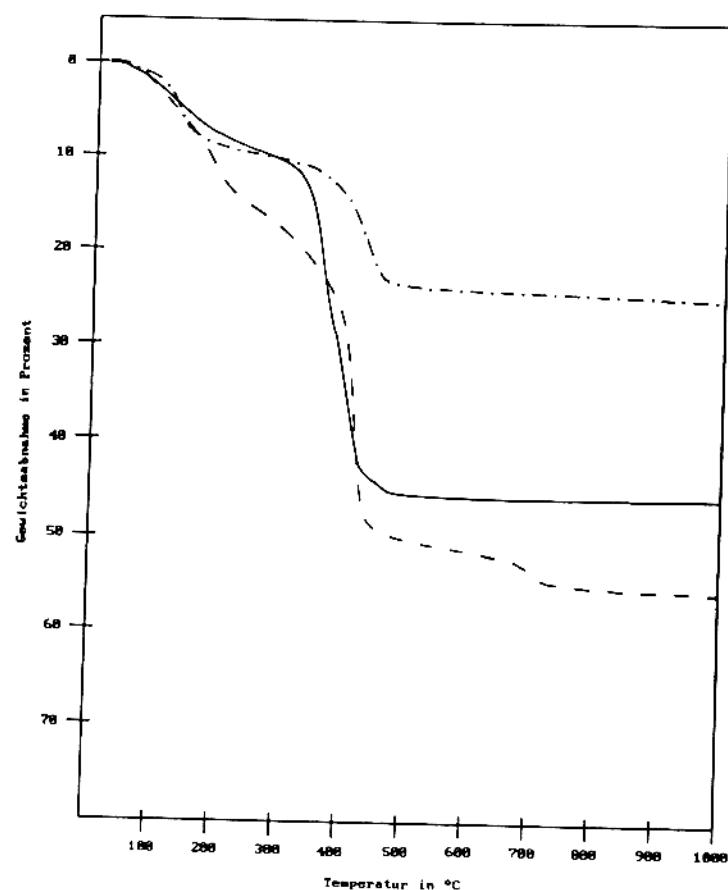


Abbildung 39: Thermogramm eines Mischoxalates mit 3 mol % Yttrium- und 15 mol % Cerloxalat

3.2.3 Attritieren

Um möglichst einheitliche Korngrößen und Korngrößenverteilungen der einzelnen Mischoxalate sicherzustellen, wurden alle erhaltenen Pulver nach dem Kalzinieren in einem Attritor mit TZP-Kugeln (Durchmesser 2 mm, Fa. Kran Chemie Hamburg) bei 500 U/min drei Stunden lang vermahlen. Als Medium erwies sich hierbei n-Propanol am geeignetsten, da die erhaltenen Agglomerate alle weich waren. Da im Attritor ein konstanter Füllstand eingehalten wurde, ergaben sich leicht variierende Beladungsverhältnisse (Pulver zu Füllkörper) von 1:6 bis 1:6.5.

Nach dem Attritieren wurden die TZP-Kugeln vorerst gemeinsam mit der Pulversuspension abgesaugt und danach durch ein Sieb abgetrennt. Zum Abtrennen des reinen Oxidpulvers vom n-Propanol wurde sowohl das Abrotieren unter Wasserstrahlvakuum sowie das Abzentrifugieren angewandt. Letztere Methode erwies sich als praktikabler, da beim Abrotieren ein Teil des feinen Oxidpulvers mit in den Kondensationsteil gezogen wurde und sich dort absetzte. Die nach dem Abzentrifugieren und Trocknen im Trockenschrank bei ca. 90 °C und 12 Stunden erhaltenen Klumpen konnten leicht zerdrückt werden und störten somit beim nachfolgenden Sieben nicht. Gesiebt wurde nach fallender Maschenweite von 0.8 auf 0.2 und schließlich auf 0.16 mm unter Zuhilfenahme eines weichen Pinsels. Es ergaben sich Siebrückstände von weniger als 1 % auf den ersten beiden Sieben. Dabei handelte es sich um harte Agglomerate, welche vom Attritor nicht aufgemahlen wurden. Eine Steigerung der Drehzahl von 500 auf 1000 U/min verringerte den Anteil dieser Rückstände nur geringfügig. Diese Drehzahl wurde daher nur bei einer Pulvercharge angewendet.

3.2.4. Nachkalzinieren

Infolge des hohen Wirkungsgrades eines Attritors kommt es immer zu Abrieben im Bereich der Gefäßwand. Aus diesem Grund waren die Innenauskleidung und auch die Rührblätter des verwendeten Attritors aus schwarzem Polyethylen (PE) ausgeführt. Die dadurch im attritierten Pulver enthaltenen 1 bis 2 Gew-% PE-Abrieb führten zu einer deutlich sichtbaren Graufärbung dieser Pulver. Zur Entfernung dieses Abriebes wurden alle Oxid-Pulver noch einmal für drei Stunden bei 600 °C nachkalziniert, wobei das PE-vollständig ausbrannte.

Zwischenuntersuchungen ergaben, daß der geringe Prozentanteil an PE die Sintereigenschaften des Pulvers nicht signifikant beeinflußte. Probekörper aus nachkalziniertem, und noch mit PE verunreinigtem Pulver wiesen bei gleichen Sinterprogrammen vergleichbare Dichten und Sinterschwunde auf.

3.2.5. Röntgenfluoreszenzspektroskopie

Zur Überprüfung der Konzentrationen der einzelnen Elemente in den erhaltenen Pulver wurde die Methode der quantitativen Röntgenfluoreszenzspektroskopie an festen Probekörpern gewählt.

Hierzu wurden jeweils ca. 10 g eines Pulvers in einen Aluminiumring eingepräßt, der an der Unter- und Oberseite durch eine Mylarfolie (Dicke 6 µm) abgedeckt war. Die so erhaltenen Probekörper wurde in die Probenkammer des RFA-Gerätes eingelegt, und unter Vakuum mehrmals die Zählraten der betreffenden Elemente bestimmt.

Die Messungen erfolgten bei den nachstehenden Geräteparametern:

Röntgenröhre:	Rhodium-Anode
Spannung:	35 kV
Stromstärke:	15 mA
Meßdauer:	80 sec bei Ce und Y 10 sec bei Zr
Analysatorkristall:	LiF 100
Absorber:	I
Reflexionswinkel 2θ:	Ce bei 79.35° Y bei 48.71° Zr bei 22.55°

3.2.6. Röntgendiffraktion

Zur qualitativen Bestimmung der Phasenanteile der einzelnen nachkalinierten Pulverchargen wurden Pulver-Diffraktionsspektren aufgenommen. Hierzu wurden dünne Pulverschichten auf den Probenträger aufgebracht, dieser dann in die Probenkammer des Röntgendiffraktometers eingelegt und bei folgenden Geräteparametern untersucht:

Röntgenröhre:	Kupfer K_{α}
Spannung:	40 kV
Stromstärke:	20 mA
Filter:	Nickel
Winkel 2θ :	15° - 76°
Scangeschwindigkeit:	$2^{\circ}/\text{min}$

3.2.7. Spezifische Oberfläche der Pulver

Von jeder Pulvercharge wurden ca. 2 g bei 100 °C in einem Trockenschrank unter Hochvakuum (Ölschieberpumpe) 48 Stunden getrocknet. Ca. 0.3 g dieser Pulver wurden dann in spezielle U-förmige Proberöhrchen eingefüllt und zur Entfernung eventueller Verunreinigungen (vorwiegend Wasser) an der Pulveroberfläche, auf der Ausgasstation zwei Stunden bei 280 °C mit Stickstoff gespült. Nach dem Umstecken in die Meßposition wurde noch einmal ca. 20 min. mit dem Trägergas (Helium mit 20.1 Mol-% Stickstoff) gespült. Durch Eintauchen in ein Bad aus flüssigem Stickstoff wurde der im Trägergasstrom enthaltene gasförmige Stickstoff an der Pulveroberfläche adsorbiert und durch nachfolgendes Erwärmen wieder desorbiert. Das dabei erhaltene Zählersignal wurde durch Einspritzen einer definierten Menge Stickstoff kalibriert. Jede Messung wurde dreimal wiederholt und aus den erhaltenen Meßwerten ein Mittelwert gebildet.

Die spezifische Oberfläche der Pulver wurde nach folgender Formel berechnet [50]:

$$S = \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \cdot \frac{A}{A_c} \cdot V_c \cdot \frac{N_A A_{Cs} P_a}{R T} \quad (21)$$

S = spezifische Oberfläche in m^2/g

P_a = Umgebungsdruck in atm.

P = Partialdruck des Adsorbates = 0.201 Pa

P_0 = Sättigungsdampfdruck des Adsorbates = $P_a + 15 \text{ mm}$

A = Zählersignal der Desorption

A_c = Zählersignal des eingespritzten Kalibriervolumens

V_c = eingespritztes Kalibriervolumen

N_A = Avogadro Zahl = $6.023 \cdot 10^{23}$

A_{Cs} = Querschnittsfläche eines Adsorbatmoleküls = $16.2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$

R = universelle Gaskonstante = $82.1 \text{ cm}^3 \text{ atm/K mol}$

T = Meß- bzw. Umgebungstemperatur in K

Um bei der Desorption eine gleichmäßige Signalform zu erhalten, wurde der Probenhalter nach Abschalten des internen Fönes noch in ein Glas mit Leitungswasser getaucht.

3.2.8. Pulver- und Schüttdichtebestimmung

Es wurde versucht, die Pulverdichte der einzelnen Mischoxide mittels Pyknometer zu bestimmen. Infolge der an den kleinen Körnern anhaftenden Luftblasen verliefen diese Versuche in mehreren Lösungsmitteln (dest. Wasser, i-Octan, n-Pentan) auch unter Verwendung eines Ultraschallbades erfolglos.

Zur Bestimmung der Schüttdichte wurden die Pulver über einen leicht vibrierend aufgehängten Trichter in einen ruhig stehenden, abgeschnittenen 10 ml Meßzylinder geschüttet. Der Trichter war hierbei 1 cm über der Oberkante des Meßzylinders angeordnet. Das überstehende Pulver wurde mit einem scharfkantigen Spatel vorsichtig abgezogen und das Gewicht des Pulvers durch Abwiegen auf einer 4-stelligen Analysenwaage bestimmt. Das exakte Volumen dieses Zylinders wurde durch Auslitern mit Quecksilber bestimmt.

3.3. Probenvorbereitung

3.3.1. Verpressen, Schneiden und Vorschleifen der Probestäbchen

Die nach dem Nachkalzinieren erhaltenen Pulver wurden, ohne Zugabe eines Preßhilfsmittels, in Silikonkautschukformen gefüllt und isostatisch, bei 900 bar, zu Quadern mit einer ungefähren Größe von 19x15x34 mm verpreßt. Auf Grund ihrer schlechten Bearbeitbarkeit wurden diese Probekörper bei 1000 °C für drei Stunden vorgesintert und anschließend langsam abgekühlt.

Aus diesen Blöcken konnten nun mittels einer Laubsäge Probestäbchen mit den ungefähren Abmessungen von 4.5 x 3.5 x 32 mm geschnitten werden. Diese wurden dann auf einem Schleifpapier der Körnung 220 vorgeschliffen. Eventuell vorhandene kleinere Ausbrüche an den Kanten wurden durch Brechen der Kanten beseitigt.

Zur Bestimmung des linearen Sinterschrumpfes wurden die rohen Blöcke sowie einzelne Stäbchen, vor der Weiterbehandlung mittels einer Schublehre auf 0.1 mm genau vermessen.

3.3.2. Sinterung und Sinterverlauf

Die Sinterung der Probestäbchen erfolgte bei 1400, 1500 und 1600 °C. Alle Proben durchliefen folgendes Sinterprogramm, welches sich nur in den jeweiligen Maximaltemperaturen unterschied:

Tabelle 5: Die verwendeten Sinterprogramme

Heizrate (°C/min)	Endtemperatur (°C)	Haltezeit (min)
5	600	0
4	900	15
3	14-1600	180
3	700	

Nach dem geregelten Abkühlen auf 700 °C wurde der Ofen abgeschaltet, da er infolge seiner guten Isolierung ohnedies nicht mehr in der Lage war, eine schnellere Abkühlgeschwindigkeit zu erreichen.

Um die Einflüsse des fremdartigen Untergrundmaterials möglichst auszuschalten, wurde dieses mit einer Schicht aus Schneideabrieb der Probestäbchen abgedeckt und einmal bei 1700 °C gesintert.

3.3.3. Endbearbeitung der Probestäbchen

Die gesinterten Probestäbchen wurden mit einem speziellen Schmelzkleber auf Aluminiumzylinder aufgeklebt, und diese dann in den Probenhalter des Schleifgerätes eingespannt. Infolge des ungleichen Sinterschwundes und der unregelmäßigen Probendimensionen mußten die Probestäbchen zunächst auf einer groben Diamantscheibe, alle auf die gleiche Ebene, eingeschliffen werden. Dieser Vorgang dauerte, aufgrund der hohen Härte des ZrO₂, in einigen Fällen mehrere Stunden. Anschließend durchliefen alle Stäbchen folgendes Programm:

Tabelle 6: Schleif- und Polierprogramm
a) ... Pellontuch (Fa. Struers)

Schritt	Zeit (min)	Scheibe/Tuch	Körnung	Last (N)	U/min
Naßschleifen	20	Diamant	K 600	30	300
Polieren	20	PAN-W ^{a)}	6 µm	30	300
Polieren	20	PAN-W ^{a)}	3 µm	30	300
Polieren	20	PAN-W ^{a)}	1 µm	30	300

Beim Polieren wurden Diamantsprays und das Schmiermittel "Lubrikant blue" der Fa. Struers verwendet. Bei jedem Probestäbchen wurde nur eine Seite poliert, und deren Kanten auf einem Schleifpapier der Körnung 1200 durch händisches Schleifen gebrochen.

3.4. Untersuchungen an gesinterten Probekörpern

3.4.1. Dichte- und Sinterschwundbestimmung

Bereits nach dem Verpressen der Pulver zu Blöcken wurden diese mittels einer Schublehre auf 0.1 mm genau vermessen. Nach dem Vorsintern wurde dieser Vorgang wiederholt, und der lineare Sinterschwund in Prozent der Ausgangsmaße berechnet. Analog wurde bei den aus den Blöcken geschnittenen und vorgeschliffenen Probestäbchen vor und nach dem Sintern verfahren.

Die Dichtebestimmung erfolgte mittels der Archimedesmethode in iso-Octan für die fertig gesinterten Stäbchen, und in destilliertem Wasser für die vor-gesinterten Proben. Da diese keine dichten Körper darstellen, wurden sie in Anlehnung an die ISO-Norm 2738 (1987-E) zunächst mit Paraffin imprägniert. Hierzu wurde Paraffin (Erstarrungspunkt 52-57 °C) in einem Kochtopf auf einer Heizplatte auf ca. 150 °C aufgeheizt. In diese heiße Paraffinschmelze wurden die zuvor auf 0.0001 g genau abgewogenen Proben für ca. 15 min eingetaucht, anschließend herausgenommen und vorsichtig mit einem Papiertuch abgetupft. Die Dichte der porösen Proben ergibt sich dann nach folgender Formel:

$$\rho = \frac{m_1 - \rho_m}{m_2 - m_3} \quad (22)$$

m_1 ... Gewicht der trockenen paraffinfreien Probe

m_2 ... Gewicht der trockenen paraffinierten Probe

m_3 ... Gewicht der paraffinierten Probe im flüssigen Medium

ρ_m ... Dichte des flüssigen Mediums

Die Dichte des flüssigen Mediums wurde mit Hilfe eines Pyknometers bestimmt. Um die Benetzung der paraffinierten Oberfläche zu verbessern, und somit die Bildung von anhaftenden Luftbläschen zu vermeiden, wurden die paraffinierten Proben zunächst in Ethanol, in destilliertes Wasser und dann erst in das destillierte Wasser der Archimedeswaage getaucht. Dies war bei der Dichtebestimmung der gesinterten Proben in i-Octan nicht notwendig.

Zur Angabe der Dichte in Prozenten der theoretischen Dichte wurde diese nach der Mischungsregel berechnet. Hierbei wird eine lineare Abhängigkeit der Dichte von den einzelnen Konzentrationen angenommen. Ingel und seine Mitarbeiter zeigten in einer Studie, daß die somit erhaltenen Dichten ge-

Tabelle 7: Molgewichte und theoretische Dichten in g cm^{-3} von $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ stabilisiertem ZrO_2 , berechnet nach der Mischungsregel

ZrO_2	Mol %		Molgewicht	theoretische Dichte
	CeO_2	Y_2O_3		
100	---	---	123.2228	6.200
---	100	---	172.12	7.123
---	---	100	226.9152	5.010
97.0	0.0	3.0	126.30	6.14
92.0	5.0	3.0	128.75	6.20
87.5	9.5	3.0	130.95	6.25
87.0	10.0	3.0	131.19	6.26
82.0	15.0	3.0	133.64	6.31
79.0	18.0	3.0	135.11	6.34
67.0	30.0	3.0	140.97	6.46

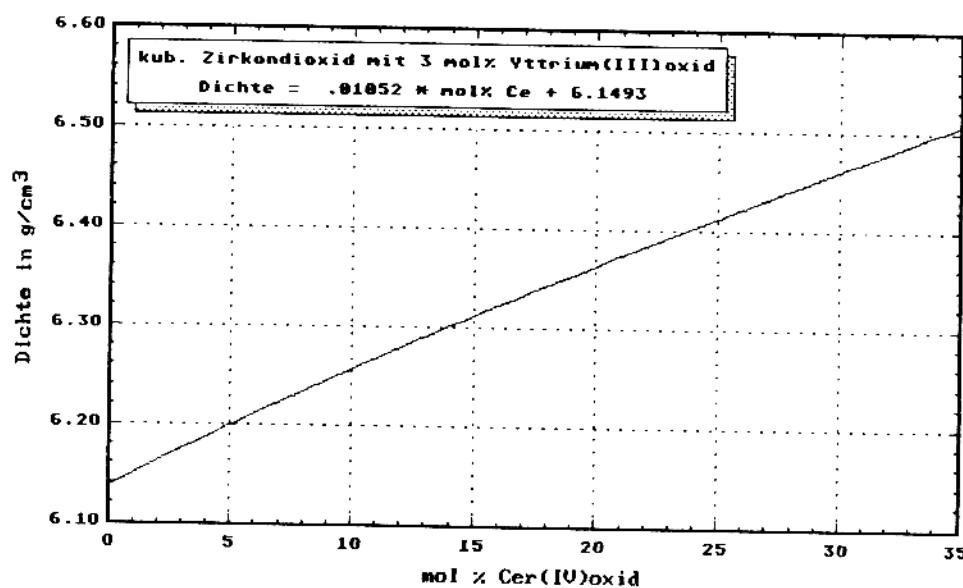


Abbildung 40: Abhängigkeit der theoretischen Dichte von mit 3 Mol-% Y_2O_3 stabilisiertem ZrO_2 vom CeO_2 -Gehalt

ringfügig (ca. 6 % bei mit Y_2O_3 -dotiertem ZrO_2) über den tatsächlichen Werten liegen^[55]. Die zugrundegelegten Dichtewerte sind in Tabelle 6 und Abbildung 40 zusammengefaßt.

3.4.2. 3-Punkt-Biegebruchversuche

Als Meßgerät diente ein für Keramikproben in zwei Punkten umgebauter 3-Punkt Biegebruchfestigkeitsprüfer 125/630 kp für Betonproben der Fa. Ton-industrie Prüftechnik GmbH. Die Neukonstruktion erlaubt den wahlweisen Einsatz eines Auflagerabstandes von 20 bzw. 40 mm. Außerdem erfolgte der Einbau einer elektronischen Steuerung der Belastungsrate^[56].

Die Messungen wurden mit einem Auflagerabstand von 20 mm und einer Belastungsrate von 12 N/sec durchgeführt. Die Probestäbchen wurden mit zwei Markierungslinien (Abstand 20 mm) versehen und so in die Halterung eingelegt, daß die Linien genau die Auflagepunkte markierten, und die polierte Seite als Zugfläche fungierte. Nach dem Brechen der Proben wurde die Bruchlast in N abgelesen, der Bruchabstand mittels Schublehre, und die Breite und Dicke der Proben mittels einer Meßuhr bestimmt.

3.4.3. Härte- und K_a -Messungen

Von jeder Biegebruchserie wurden vier Stäbchenhälften willkürlich ausgewählt, und mit der polierten Seite nach oben in den Universalhärteprüfer eingelegt. Mit einer Kraft von 100 bis 150 N (je nach Sprödigkeit der Proben) wurde eine Vickersdiamantpyramide in die polierte Oberfläche eingedrückt. Nach ca. 15 sec wurde entlastet und die Diagonalen des Eindruckes, sowie die von den Eckpunkten ausgehenden Risse unter dem Mikroskop vermessen.

Um das Ausmessen zu erleichtern wurde das Mikroskop mit einer Videokamera gekoppelt und das Bild auf einen handelsüblichen Fernseher projiziert. Zuvor wurden die Meßmarken einer genormten Meßskala (Teilung 0.01 mm) bei gleicher Vergrößerung auf eine, auf dem Bildschirm befestigte Klarsichtfolie übertragen. Somit war ein Ausmessen der Diagonalen und Rißlänge auf 2 μm genau möglich. Bestimmt wurden bei jedem Eindruck beide

Diagonalen und zwei Rißlängen. Zur Berechnung der Härte und des K_{IC} -Wertes wurden dann die Mittelwerte herangezogen. Bei einigen Proben (siehe Anhang) traten laterale Risse mit deutlich sichtbaren Ausbrüchen auf. In so einem Fall wurden jene Rißlängen bestimmt, welche von dem auftretenen lateralnen Riß nicht beeinflußt wurden.

3.4.4. Schliffherstellung

Willkürlich ausgesuchte Hälften der Biegebruchproben jeder Konzentrations- und Sintertemperaturcharge wurden einer Ätzung unterzogen. Hierzu wurden mehrere Ätzmittel mit folgender Zusammensetzung untersucht.

- | | |
|-----|--|
| (1) | 100 ml H_2O dest.
14.4 ml HF
1.0 ml H_2O_2 (30 %)
5.5 g NaF |
| (2) | konz. H_3PO_4 ($\rho = 1.71 \text{ kg dm}^{-3}$) |
| (3) | 100 ml H_2SO_4 konz.
10 ml HNO_3 konz. |

Die Proben wurden darin ca. 6 Minuten unter Siedebedingungen geätzt, erst danach konnte im Lichtmikroskop eine Strukturierung der Oberfläche festgestellt werden. Es zeigte sich, daß alle drei Ätzmittel in etwa gleiche Ergebnisse lieferten. Die reine Phosphorsäure zeichnete sich durch etwas kürzere Ätzeiten und eine leichtere Handhabung aus.

Für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen mußte die Oberfläche der Schliffproben noch mit einer ca. $0.05 \mu\text{m}$ dicken Gold-Palladium-Schicht besputtert werden, um die Leitfähigkeit der Oberfläche zu gewährleisten.

3.4.5. Bestimmung der Phasenanteile

Von den bereits gebrochenen Biegebruchproben wurden die tetragonalen und monoklinen Phasenanteile an den polierten Oberflächen und an den Bruchflächen mittels Röntgendiffraktion ermittelt. Hierzu wurden die Proben mit Hilfe von Paraffin so eingebettet, daß die zu untersuchenden Flächen in der Ebene des Probenhalters lagen, und frei von Paraffin waren. Um die zu untersuchenden Flächen möglichst groß zu halten, wurden immer mehrere Proben eng nebeneinander eingebettet. Bei den Bruchflächen wurde darauf geachtet, daß möglichst eben gebrochene Stäbchen zusammengefaßt wurden. Abbildung 41 zeigt die Anordnung der Proben im Probenhalter.

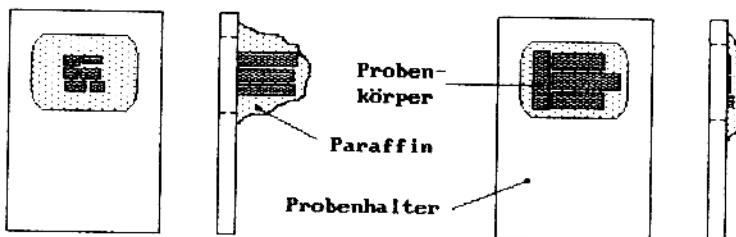


Abbildung 41: Anordnung der Proben im Probenhalter zur Bestimmung der tetragonalen und monoklinen Phasenanteile der Oberfläche (links) und Bruchfläche (rechts) der Biegebruchproben.

Die Aufzeichnung der Spektren erfolgte bei folgenden Geräteparametern:

Röntgenröhre:	Kupfer K_{α}
Spannung:	40 kV
Stromstärke:	20 mA
Filter:	Nickel
Winkel 2Θ :	$27^{\circ} - 32.5^{\circ}$
Schrittweite:	0.01°
Meßzeit pro Schritt:	1 sec

Die Aufzeichnung der Spektren erfolgte im Winkelbereich $2\theta = 27^\circ - 32.5^\circ$, da hier die intensivsten Diffraktions-Peaks des tetragonalen und des monoklinen ZrO_2 für die $CuK\alpha$ -Strahlung liegen. Die exakte Position der betreffenden Peaks und deren Intensitätsverhältnisse sind in Tabelle 8 dargestellt. Es ist hierbei zu beachten, daß diese Angaben nur für das reine ZrO_2 gültig sind. Durch die Anwesenheit von Y_2O_3 und CeO_2 im Gitter des ZrO_2 kommt es zu einer geringfügigen Verzerrung der Elementarzelle und somit auch zu einer Verschiebung der Reflexionswinkel der einzelnen Gitterebenen [55, 57].

Tabelle 8: Positionen der intensivsten Peaks im Röntgendiffraktionsspektrum von tetragonalem und monoklinem ZrO_2 [13]

Peakbezeichnung	d	2θ	I/I_1
tetragonaler 111	2.96 Å	30.17°	100 %
monokliner 111	2.839 Å	31.48°	71 %
monokliner -111	3.162 Å	28.20°	100 %

4. MESSERGEBNISSE

Die im folgenden verwendeten Probenbezeichnungen sind unter Punkt 4.I.I. erläutert.

4.I. Analyse der Mischoxide

Die Ergebnisse der quantitativen Röntgenfluoreszenzanalyse, der Röntgendiffraktionsuntersuchungen, der Bestimmung von Sinterschwund und spezifischer Oberfläche der attritierten und nachkalzinierten Pulver sind in den Tabellen 9 bis 14 dargestellt.

4.I.I. Quantitative Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Ergebnisse der quantitativen Röntgenfluoreszenzanalyse der hergestellten Mischoxidpulver sind in den Tabelle 9 bis 11 und den Abbildungen 42 und 43 dargestellt. Als interne Referenz wurden jeweils Pulver mit bekannten Y_2O_3 und CeO_2 -Gehalten mituntersucht. Diese sind unter dem Trennstrich angeführt und mit dem Zusatz E für "Eich" gekennzeichnet.

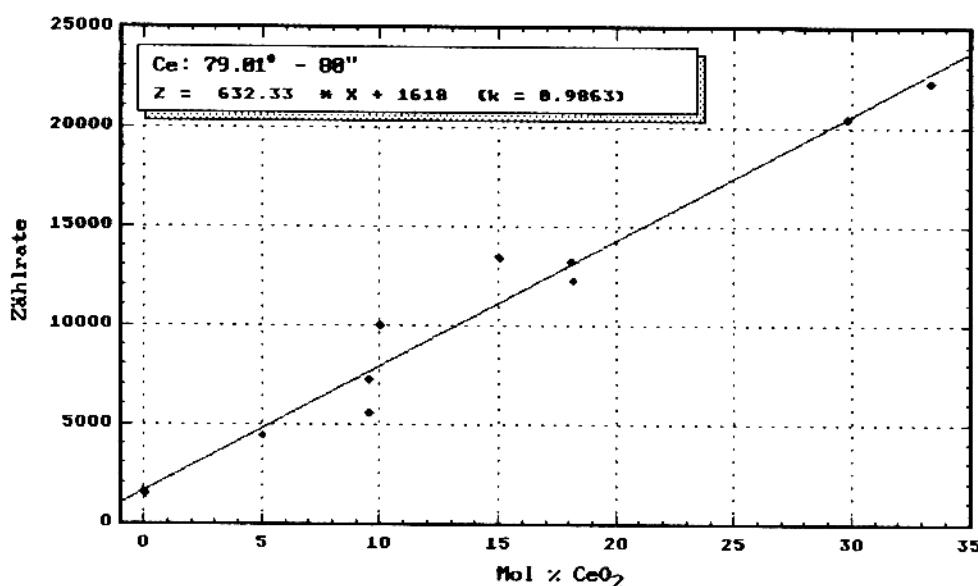


Abbildung 42: Darstellung der gemittelten Zählrate gegen die CeO_2 -Konzentration

Tabelle 9: quantitative Röntgenfluoreszenzanalyse für Ce bei 79.01° und einer Aufnahmedauer von 80 sec

a) ... Dynazirkon F der Fa. Dynamit Nobel

Pulverbezeichnung	Einwaagegehalte in mol %			Zählrate
	Y_2O_3	CeO_2	ZrO_2	
3/0	2.87	0.00	97.13	1550
3/5	3.00	5.00	92.00	4433
3/9	2.85	9.51	87.64	7238
3/10	3.00	10.00	87.00	9976
3/15	2.87	15.02	82.11	13414
3/18	2.71	18.07	79.22	13201
3/30	2.55	29.79	67.66	20408
3/9 E	2.86	9.52	87.61	5563
3/18 E	2.75	18.18	79.07	12259
3/33 E	2.48	33.34	64.18	22224
DF a)	0.00	0.00	100.00	1491

Tabelle 10: quantitative Röntgenfluoreszenzanalyse für Y bei 48.01° und einer Aufnahmedauer von 80 sec

Pulverbezeichnung	Einwaagegehalte in mol %			Zählrate
	Y_2O_3	CeO_2	ZrO_2	
3/0	2.87	0.00	97.13	160385
3/5	3.00	5.00	92.00	150330
3/9	2.85	9.51	87.64	135147
3/10	3.00	10.00	87.00	122657
3/15	2.87	15.02	82.11	84900
3/18	2.71	18.07	79.22	125301
3/30	2.55	29.79	67.66	139722
3/9 E	2.86	9.52	87.61	141675
3/18 E	2.75	18.18	79.07	115416
3/33 E	2.48	33.34	64.18	84481
DF a)	0.00	0.00	100.00	15436

Tabelle 11: quantitative Röntgenfluoreszenzanalyse für Zr bei 22.55° und einer Aufnahmedauer von 10 sec

Pulverbezeichnung	Einwaagegehalte in mol %			Zählrate
	Y_2O_3	CeO_2	ZrO_2	
3/0	2.87	0.00	97.13	315911
3/5	3.00	5.00	92.00	288804
3/9	2.85	9.51	87.64	265234
3/10	3.00	10.00	87.00	244273
3/15	2.87	15.02	82.11	220115
3/18	2.71	18.07	79.22	224460
3/30	2.55	29.79	67.66	147293
3/9 E	2.86	9.52	87.61	245191
3/18 E	2.75	18.18	79.07	202847
3/33 E	2.48	33.34	64.18	144710
DF a)	0.00	0.00	100.00	316938

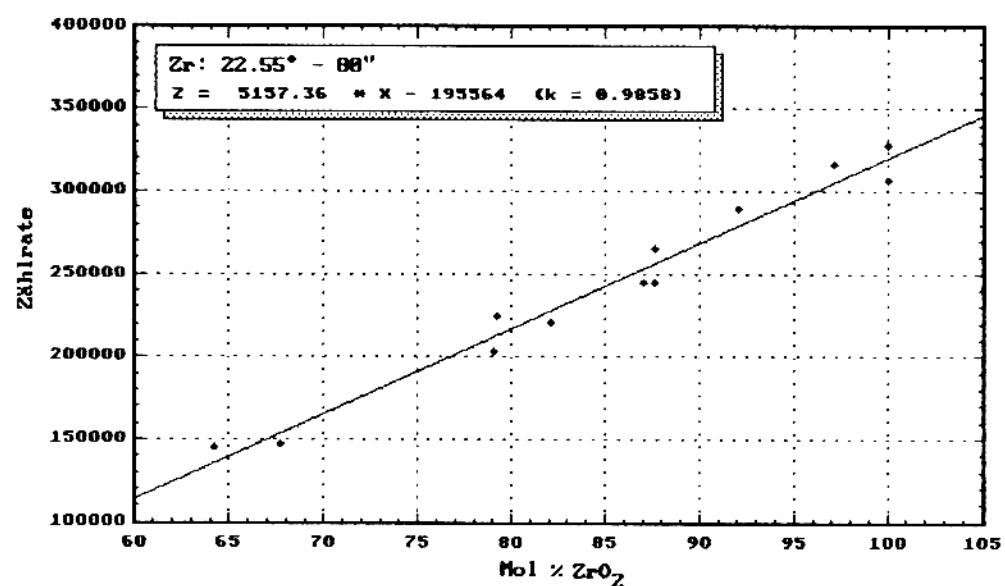


Abbildung 43: Darstellung der gemittelten Zählrate gegen die ZrO_2 -Konzentration

4.1.2. Qualitative Röntgendiffraktion

Abbildung 44 zeigt das Röntgendiffraktionsspektrum der Probe mit 3 Mol-% Y_2O_3 und 30 Mol-% CeO_2 vor (als Oxalat) und nach dem Kalzinieren (als Oxid). Abbildung 45 Spektren von kommerziellem Dynazirkon F und den Mischoxiden mit jeweils 3 Mol-% Y_2O_3 und 0, 9 sowie 30 Mol-% CeO_2 (von unten nach oben).

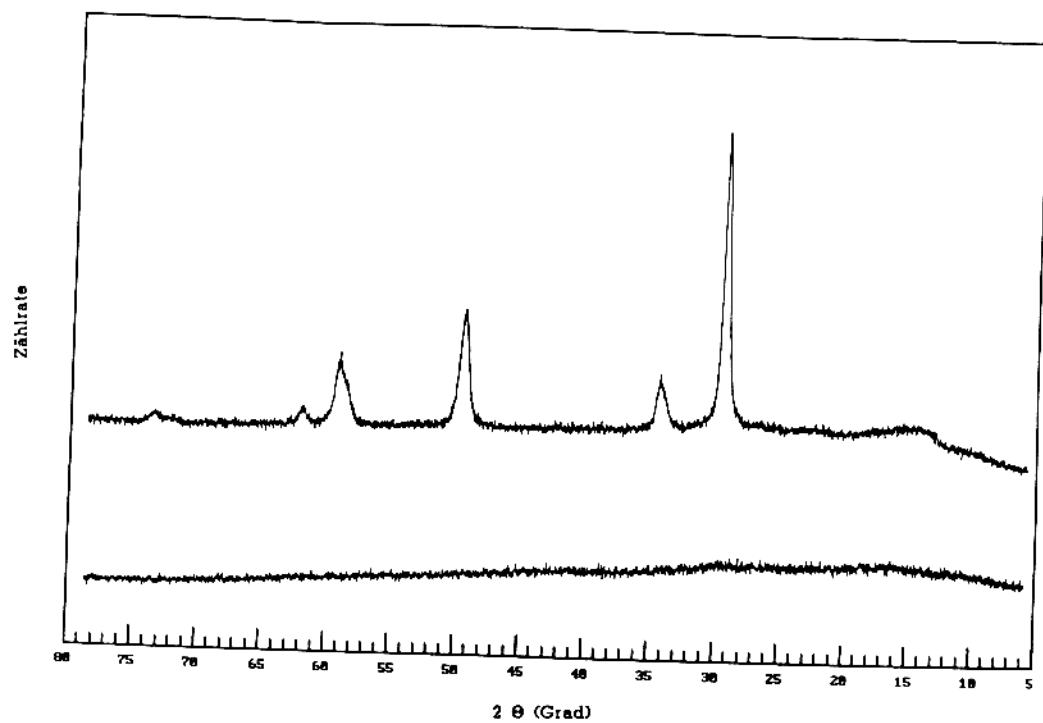


Abbildung 44: Röntgendiffraktionsspektrum der Probe mit 3 Mol-% Y_2O_3 und 30 Mol-% CeO_2 als Oxalat (unten) und nach dem Kalzinieren als Oxid (oben)

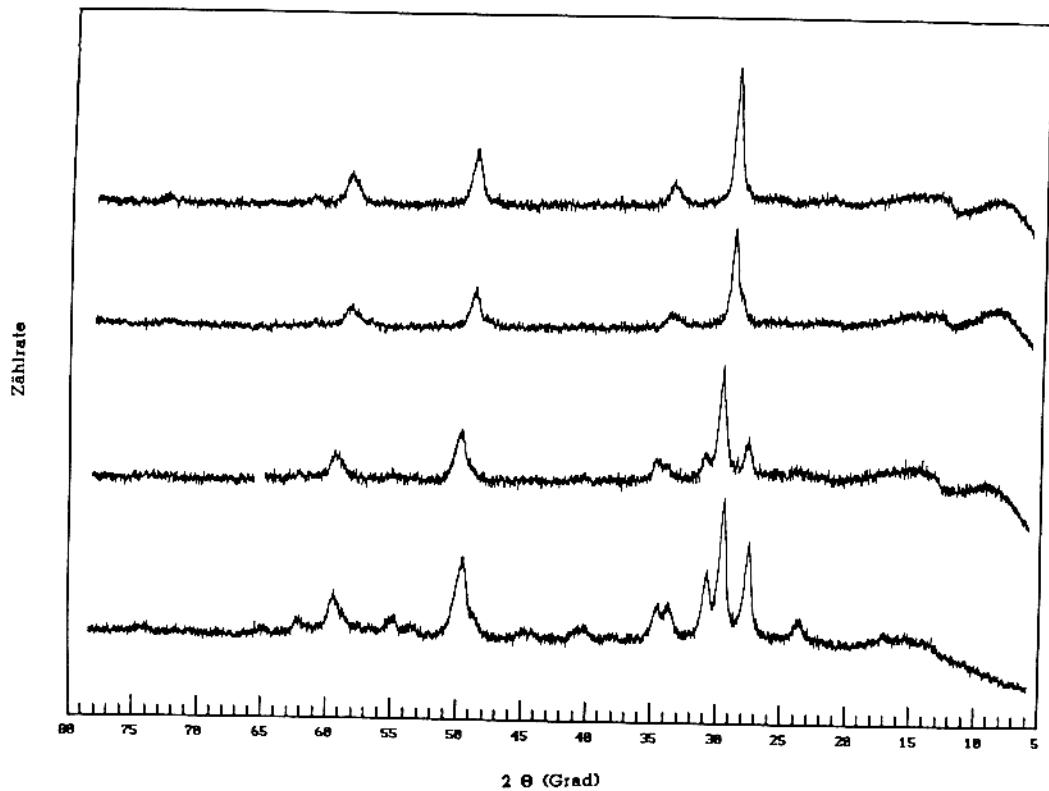


Abbildung 46: Röntgendiffraktionsspektren der Proben mit je 3 Mol-% Y_2O_3 und 30, 9 bzw. 0 Mol-% CeO_2 sowie von reinem Dynazirkon F (von oben nach unten)

4.1.3. Bestimmung der Schüttdichte

Die Ergebnisse der Schüttdichtenbestimmung der attruierten und nachkalzierten Mischoxide sind in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: Schüttdichte der eingesetzten Mischoxid-Pulver

Probenbezeichnung	mol % Y_2O_3	mol % CeO_2	Schüttdichte (g/cm ³)
3/0	2.87	0.0	0.65
3/5	3.00	5.5	0.66
3/9	2.85	9.5	0.66
3/10	3.00	10.0	0.65
3/15	2.87	15.0	0.66
3/18	2.71	18.1	0.70
3/30	2.55	28.8	0.68

4.1.4. Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Tabelle 13: Ergebnisse der BET-Analyse

a) ... Dynazirkon F der Fa. Dynamit Nobel

Probenbezeichnung	mol % Y_2O_3	mol % CeO_2	spez. Oberfläche (m ² /g)
3/0	2.87	0.0	36.74
3/5	3.00	5.5	36.54
3/9	2.85	9.5	31.42
3/10	3.00	10.0	34.26
3/15	2.87	15.0	30.13
3/18	2.71	18.1	33.86
3/30	2.55	29.8	38.53
DF a)	0.0	0.0	60.13

4.2. Analyse der gesinterten Zirkondioxidkeramik

Die Ergebnisse der Bestimmungen der Vorsinterdichte, der Sinterdichte, des linearen Sinterschwundes, der 3-Punkt-Biegefestigkeit, der Weibullstatistik, der Vickers-Härtemessung, der K_{IC} -Bestimmung sowie der ZrO_2 -Phasenanteile sind in den Tabellen 14 bis 19 und Abbildungen 46 bis 59 zusammengefaßt.

4.2.1. Bestimmung des Sinterschwundes

Tabelle 14: Linearer Sinterschwund beim Vorsintern und Sintern.
Die Probenbezeichnung versteht sich als Mol-% Y_2O_3 / Mol-% CeO_2

Probenbezeichnung	Sintertemp. in °C	Sinterschwund in %		
		Vorsintern	Sintern	gesamt
3/0	1400	4.70	22.82	26.44
	1500	4.15	23.12	26.31
	1600	4.76	22.85	26.52
3/5	1400	6.39	23.45	28.34
	1500	2.31	25.72	27.43
	1600	6.39	21.38	26.40
3/9	1400	0.14	26.32	26.42
	1500	3.33	19.60	22.28
	1600	3.33	19.93	22.60
3/10	1400	3.18	23.93	26.35
	1500	5.19	20.73	24.85
	1600	3.33	22.84	25.41
3/15	1400	3.18	23.20	25.65
	1500	2.87	23.97	26.16
	1600	3.18	23.10	25.55
3/18	1400	---	---	---
	1500	4.11	20.50	23.77
	1600	4.11	21.37	24.60
3/30	1400	6.92	23.13	28.45
	1500	6.92	23.61	28.90
	1600	6.25	23.29	28.08

4.2.2. Dichtebestimmungen

Tabelle 18: Vorsinter- und Sinterdichte von Y_2O_3 - CeO_2 dotiertem ZrO_2 .
Die Probenbezeichnung versteht sich als Mol-% Y_2O_3 / Mol-% CeO_2

Probenbezeichnung	Sintertemp. in °C	Dichte in g/cm³ vorgesintert	Dichte in g/cm³ gesintert	ρ_{th} in g/cm²	% der Theorie
3/0	1400	2.71	5.90	6.14	96.1
	1500	2.89	5.92	6.14	96.4
	1600	2.70	5.81	6.14	94.6
3/5	1400	2.55	6.03	6.20	97.3
	1500	2.81	5.94	6.20	95.8
	1600	2.87	5.88	6.20	94.8
3/9	1400	2.54	6.22	6.25	99.5
	1500	3.36	6.15	6.25	98.4
	1600	3.36	6.14	6.25	98.2
3/10	1400	2.56	6.08	6.26	97.1
	1500	2.56	6.08	6.26	97.1
	1600	2.62	5.97	6.26	95.4
3/15	1400	2.84	6.25	6.31	99.1
	1500	2.54	6.14	6.31	97.3
	1600	2.54	6.13	6.31	97.2
3/18	1400	---	---	6.34	---
	1500	3.36	6.15	6.34	97.0
	1600	---	6.08	6.34	95.9
3/30	1400	3.25	6.26	6.46	96.9
	1500	3.25	6.13	6.46	94.9
	1600	---	6.09	6.46	94.3

ρ_{th} ... theoretische Dichte, berechnet nach der Mischungsregel

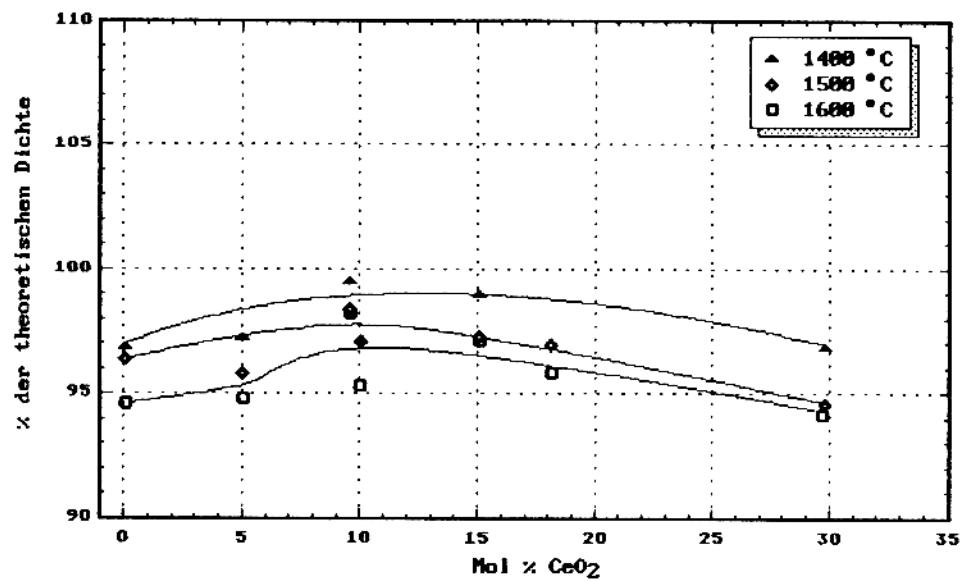


Abbildung 46: Darstellung der Dichte der Sinterkörper mit unterschiedlichen CeO₂-Gehalten bei verschiedenen Sintertemperaturen, als Prozent der theoretischen Dichte

4.2.3. Ermittlung der Biegebruchfestigkeit und des Weibull-Moduls

Von den gemessenen Biegebruchfestigkeiten sind in der nachfolgenden Tabelle sowohl die Mittelwerte mit den zugehörigen Fehlern, wie auch der Median der Meßserien angegeben. Letzterer ist, infolge seiner Unempfindlichkeit gegen Ausreißer, in diesem Zusammenhang aussagekräftiger.

Tabelle 16: Biegebruchfestigkeit in MPa von Y_2O_3 - CeO_2 stabilisiertem ZrO_2 .
Die Probenbezeichnung versteht sich als Mol-% Y_2O_3 / Mol-% CeO_2

Probenbe- zeichnung	Sintertemp. in °C	3-Punkt-Biegefestigkeit in MPa	
		Mittelwert	Median
3/0	1400	779 ± 50	768
	1500	673 ± 42	626
	1600	630 ± 34	630
	1400	468 ± 26	460
	1500	553 ± 43	556
	1600	540 ± 48	520
	1400	283 ± 17	284
	1500	273 ± 30	261
	1600	287 ± 31	324
3/10	1400	340 ± 23	335
	1500	444 ± 37	481
	1600	341 ± 49	315
3/15	1400	272 ± 13	262
	1500	468 ± 29	450
	1600	458 ± 30	476
3/18	1400	---	---
	1500	397 ± 17	314
	1600	320 ± 32	303
3/30	1400	339 ± 28	294
	1500	342 ± 35	324
	1600	421 ± 29	456

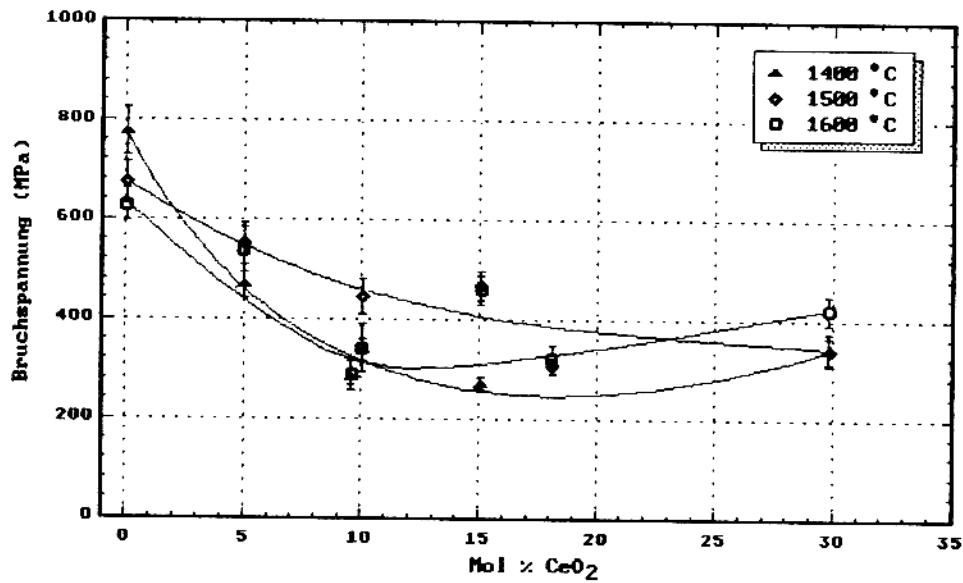


Abbildung 47: Darstellung der mittleren Biegebruchfestigkeiten in Abhängigkeit der CeO₂-Konzentration und der Sintertemperatur von Y₂O₃ (3 Mol-%) und CeO₂-dotiertem ZrO₂

Tabelle 17: Weibull-Modul von Y₂O₃-CeO₂ stabilisiertem ZrO₂. Die Probenbezeichnung versteht sich als Mol-% Y₂O₃ / Mol-% CeO₂

Probenbezeichnung	1400 °C	1500 °C	1600 °C
3/0	4.50 ± 0.24	4.00 ± 0.53	5.13 ± 0.20
3/5	5.08 ± 0.25	4.53 ± 0.53	2.93 ± 0.36
3/9	4.38 ± 0.15	2.87 ± 0.51	1.60 ± 0.39
3/10	3.89 ± 0.10	3.12 ± 0.23	2.63 ± 0.68
3/15	6.71 ± 1.03	5.28 ± 0.50	4.03 ± 0.57
3/18	---	5.13 ± 0.35	3.83 ± 1.05
3/30	3.67 ± 0.53	2.96 ± 0.30	3.97 ± 0.92

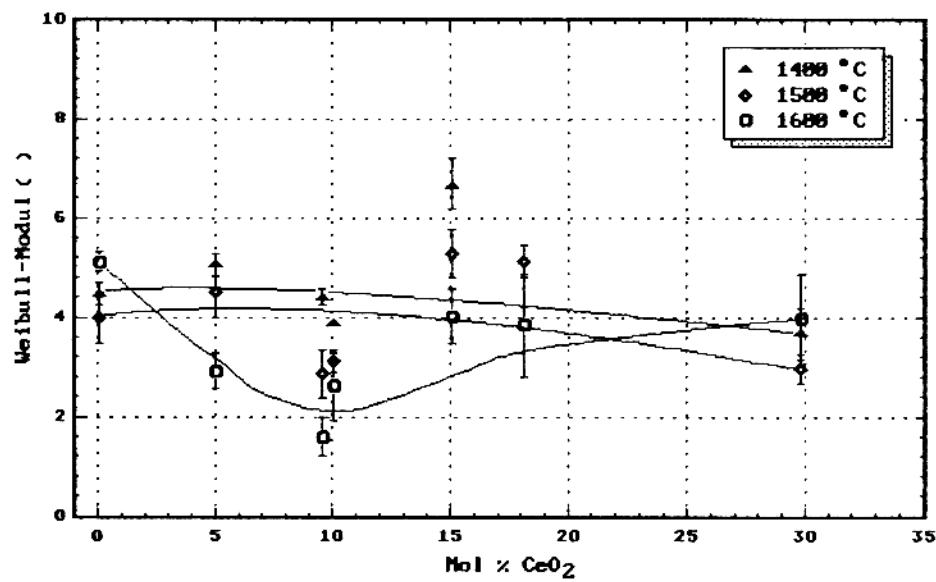


Abbildung 48: Darstellung des Weibull-Moduls von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ stabilisiertem ZrO_2 in Abhängigkeit von der CeO_2 -Konzentration und der Sintertemperatur

4.2.4. Bestimmung der Vickers-Härte

Tabelle 18: Vickers-Härte in GPa von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ stabilisiertem ZrO_2 . Die Probenbezeichnung versteht sich als Mol-% Y_2O_3 / Mol-% CeO_2

Probenbezeichnung	1400 °C	1500 °C	1600 °C
3/0	12.01	11.77	10.91
3/5	11.44	11.90	11.17
3/9	11.45	11.55	10.33
3/10	12.06	11.88	11.54
3/15	11.47	12.61	11.33
3/18	---	11.94	10.57
3/29	12.73	13.22	12.01

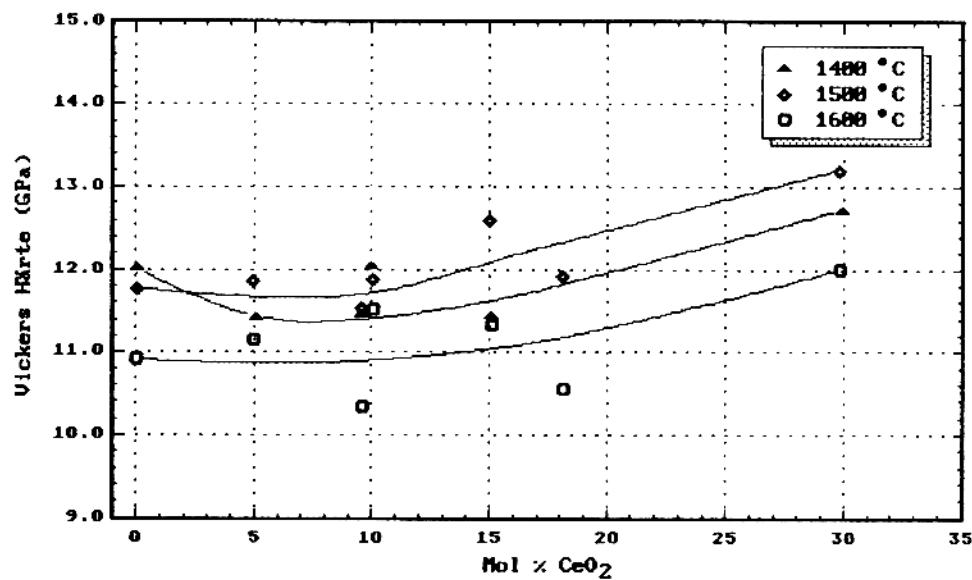


Abbildung 49: Darstellung der Vickers-Härte von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ stabilisiertem ZrO_2 , in Abhängigkeit von der CeO_2 -Konzentration und der Sintertemperatur

4.2.5. Bestimmung der K_{in} -Werte

Tabelle 19: K_{in} -Werte in $\text{MPa m}^{-0.5}$ von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ stabilisiertem ZrO_2
Die Probenbezeichnung versteht sich als Mol-% Y_2O_3 / Mol-% CeO_2

Probenbezeichnung	1400 °C	1500 °C	1600 °C
3/0	6.5	6.0	5.3
3/5	3.2	4.3	4.9
3/9	2.3	2.7	2.9
3/10	2.7	3.2	3.8
3/15	2.2	3.1	4.8
3/18	---	2.8	3.8
3/29	2.8	3.9	4.2

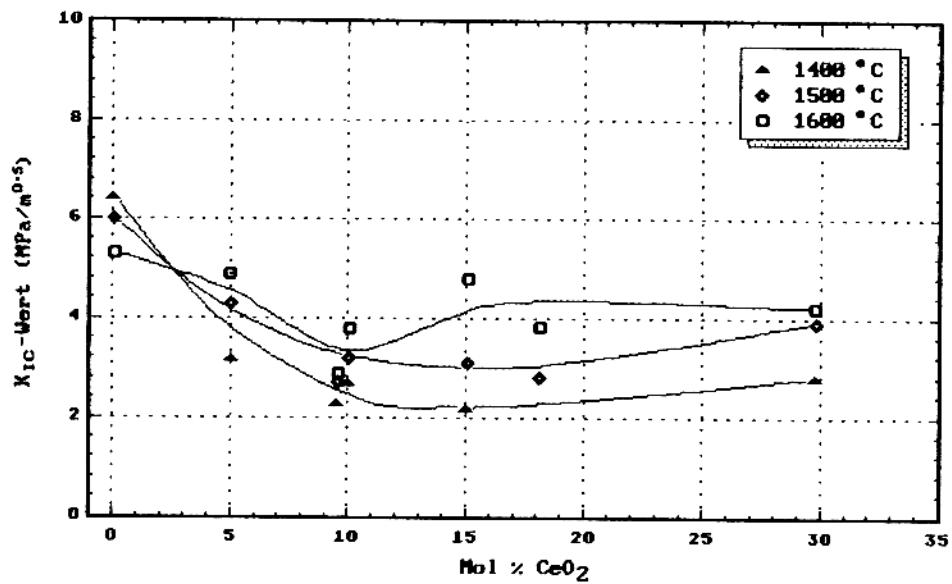
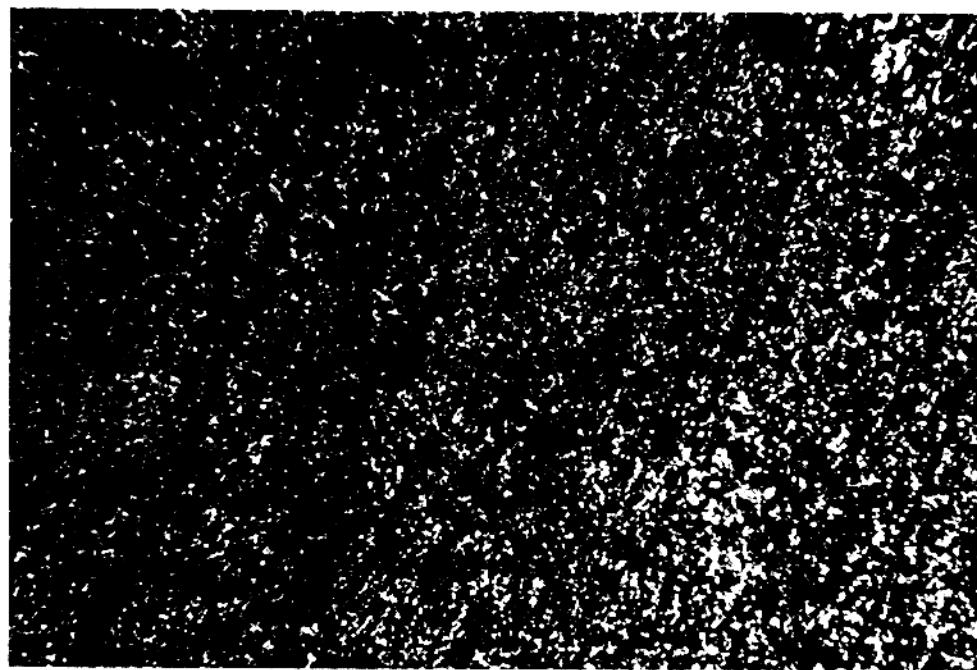


Abbildung 50: Darstellung der K_c-Werte von Y₂O₃-CeO₂ stabilisiertem ZrO₂, in Abhängigkeit von der CeO₂-Konzentration und der Sintertemperatur

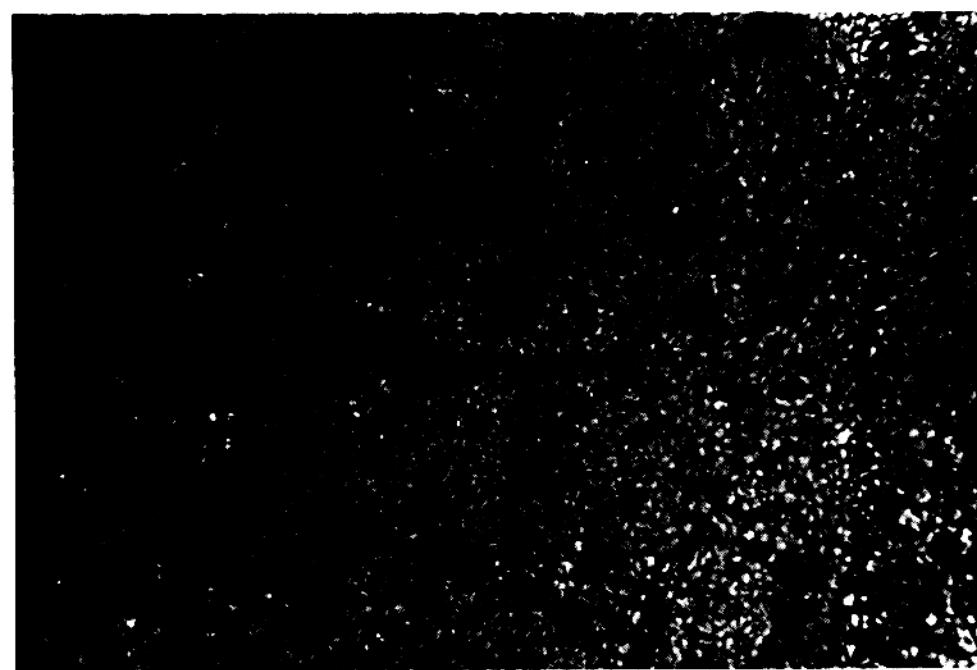
4.2.6. Licht- und Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen

Die auf den folgenden Seiten dargestellten Photographien zeigen licht- und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen einiger gätzter Proben sowie einer ungeätzten Probe.



210 x

— 100 µm



740 x

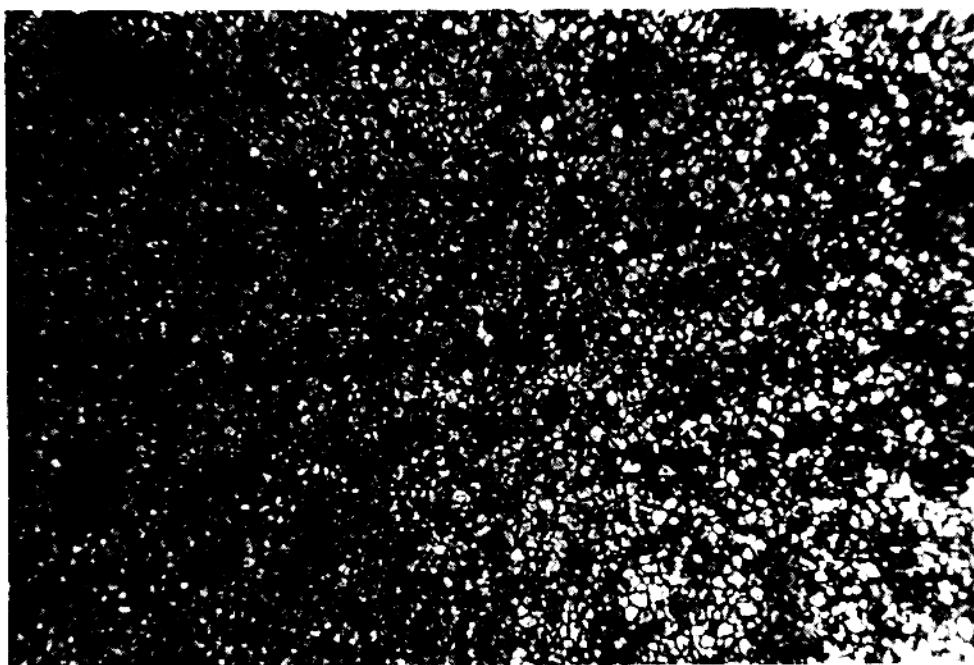
— 25 µm

Abbildung 51: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Probe mit 3 Mol-% Y_2O_3 und 9 Mol-% CeO_2 , gesintert bei 1600 °C, mit unterschiedlichen Vergrößerungen



210x

— 100 µm



740x

— 25 µm

Abbildung 52: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Probe mit 3 Mol-% Y_2O_3 und 15 Mol-% CeO_2 , gesintert bei 1500 °C, mit unterschiedlichen Vergrößerungen. Das obere Photo zeigt eine Ecke der Probe.

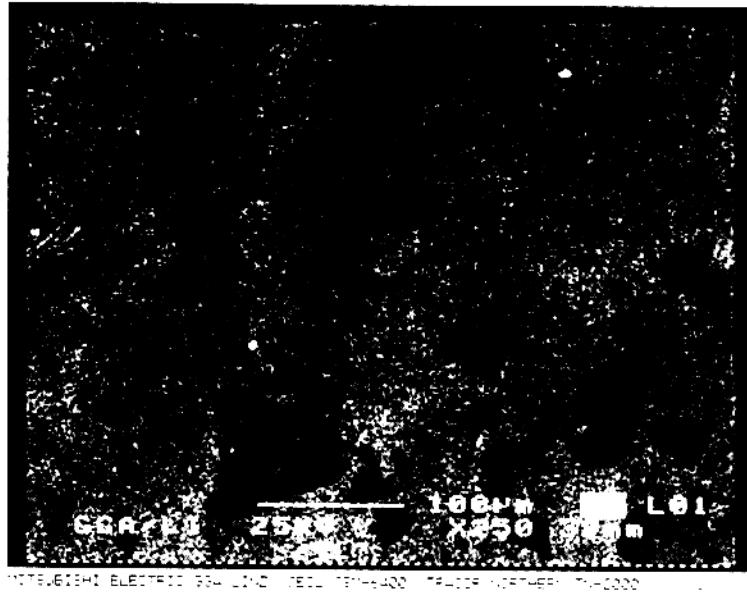


Abbildung 83: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe mit 3 Mol-% Y_2O_3 und 5 Mol-% CeO_2 , gesintert bei 1400 °C, bei 250-facher (oben) bzw. 1000-facher (unten) Vergrößerung.



MITSUBISHI ELECTRIC GIGA LINE TEOL 700-400 TRUSSIE NORTHERN TX-2000



MITSUBISHI ELECTRIC GIGA LINE TEOL 700-400 TRUSSIE NORTHERN TX-2000

Abbildung 54: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe mit 3 Mol-% Y_2O_3 und 15 Mol-% CeO_2 , gesintert bei 1500 °C, mit 2500-facher (oben) bzw. 10000-facher (unten) Vergrößerung und deutlich sichtbarem intergranularen Riß.

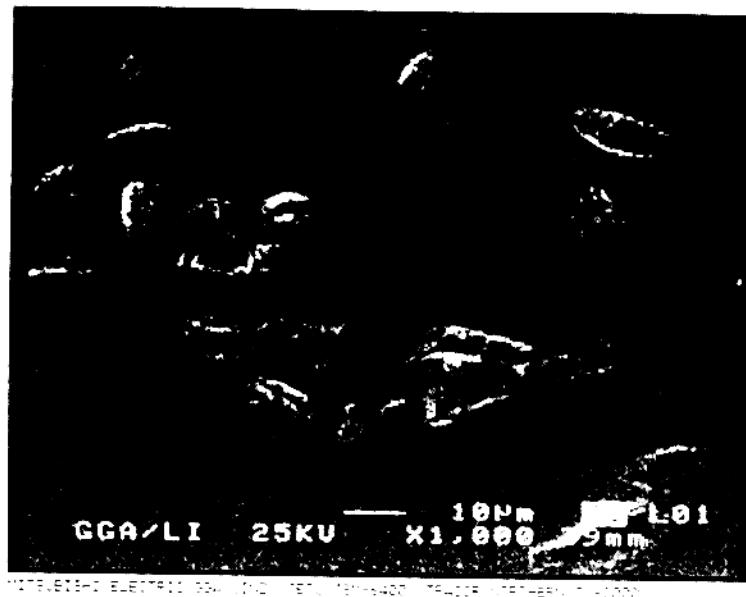


Abbildung 55: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der ungeätzten Probe mit 3 Mol-% Y_2O_3 und 5 Mol-% CeO_2 , gesintert bei 1400 °C.

4.2.7. Bestimmung der Phasenanteile der Zirkondioxidkeramik

Abbildungen 56 und 57 zeigen Röntgendiffraktionsspektren der Probe mit 3 Mol-% Y_2O_3 und 5 Mol-% CeO_2 sowie einer Sintertemperatur von 1600 °C. Abbildungen 58 und 59 zeigen jene der Probe mit 3 Mol-% Y_2O_3 und 9 Mol-% CeO_2 sowie einer Sintertemperatur von 1500 °C. Alle Spektren wurden im Winkelbereich von $2\theta = 26^\circ$ bis 33° aufgenommen. Aus diesen Spektren ergibt sich, daß kein monokliner Phasenanteil nachgewiesen werden konnte.

Bei der Probe 3/9 konnten bei allen drei Sintertemperaturen, auf der polierten Probenoberfläche, zwei sich überlappende Peaks identifiziert werden. Bei der mit 1500 °C gesinterten Probe trat dieser zweite Peak auch auf der Bruchfläche auf. Das gleiche Phänomen ergab sich auch bei der Oberfläche der Probe 3/10 mit der Sintertemperatur von 1500 °C.

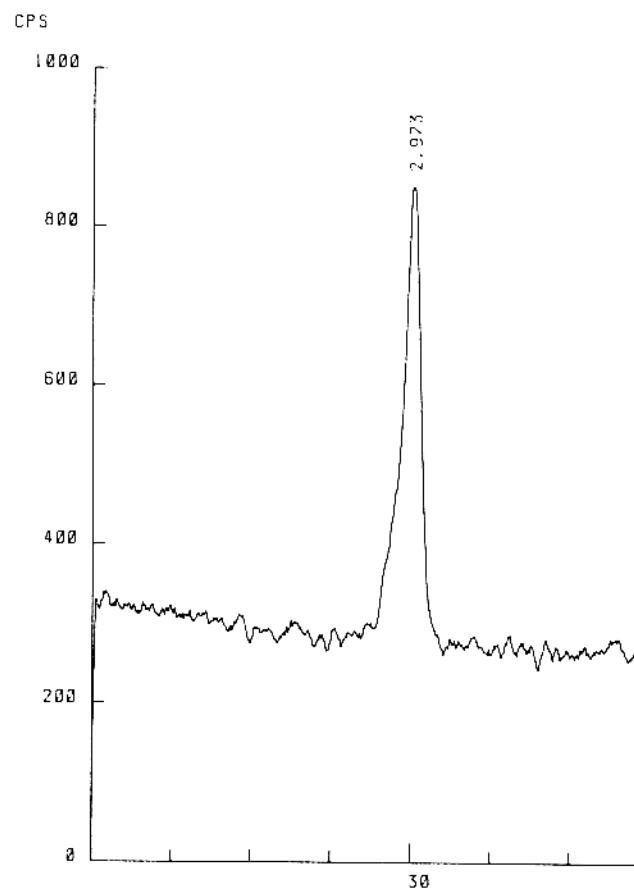


Abbildung 86: Röntgendiffraktionsspektrum der Bruchfläche der Probe mit 3 Mol-% Y_2O_3 und 5 Mol-% CeO_2

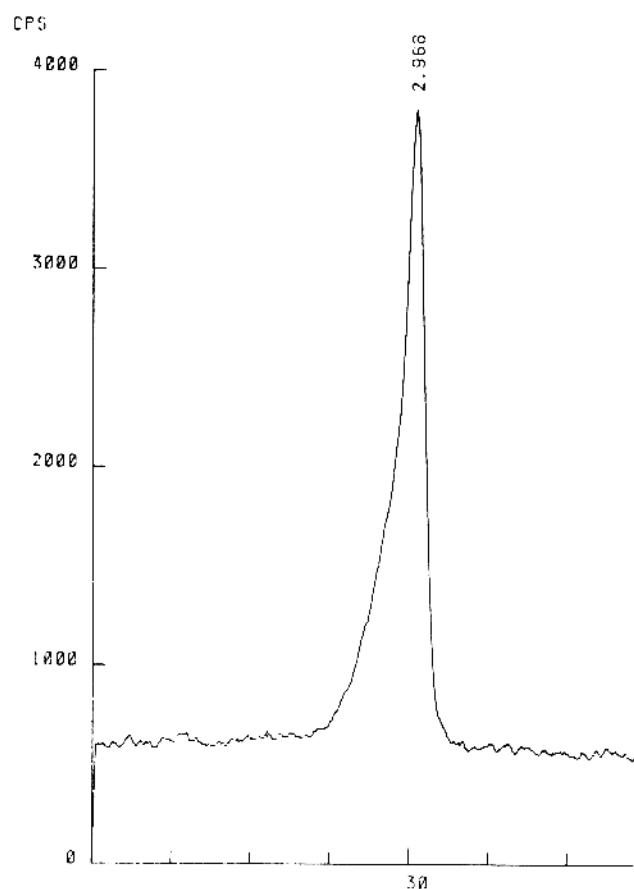


Abbildung 87: Röntgendiffraktionsspektrum der Oberfläche der Probe mit 3 Mol-% Y_2O_3 und 5 Mol-% CeO_2

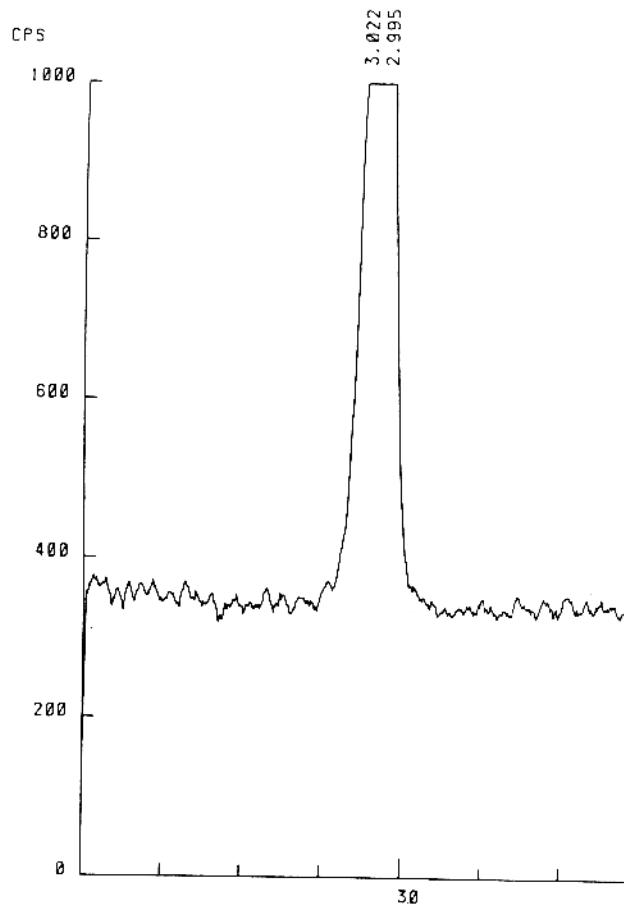


Abbildung 58: Röntgendiffraktionsspektrum der Bruchfläche der Probe mit 3 Mol-% Y_2O_3 und 9 Mol-% CeO_2

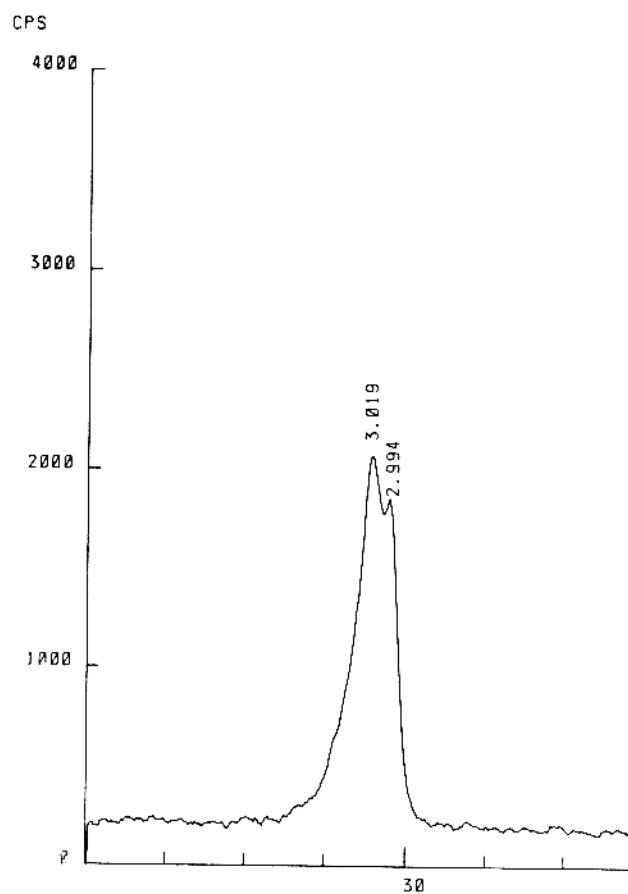


Abbildung 59: Röntgendiffraktionsspektrum der Oberfläche der Probe mit 3 Mol-% Y_2O_3 und 9 Mol-% CeO_2

5. DISKUSSION

Schüttdichte und spezifische Oberfläche

Die ermittelten Schüttdichten schwanken im Bereich von 0.65 und 0.70 und zeigen keine signifikante Abhängigkeit vom CeO_2 -Gehalt.

Diese Werte liegen somit im Bereich von kommerziell erhältlichen Pulver, wie z. B. Dynazirkon F oder Dynazirkon F-5V/C der Fa Dynamit Nobel, welche eine Schüttdichte von 0.55 und 0.65 besitzen^[58].

Auch die ermittelten spezifischen Oberflächen zeigen keine signifikante Abhängigkeit von der CeO_2 -Konzentration und schwanken von 30.13 g m^{-2} bis 38.53 g m^{-2} . Diese Werte liegen deutlich unter denen des Vergleichspulvers Dynazirkon F mit 60.13 g m^{-2} , jedoch über dem des Pulvers Dynazirkon F-5Y/C mit $12-15 \text{ g m}^{-2}$ ^[58].

Linearer Sinterschwund und Dichte

Bei allen hergestellten Mischoxiden zeigte sich keine signifikante Abhängigkeit des linearen Sinterschwundes von der Sintertemperatur oder dem CeO_2 -Gehalt. Die ermittelten Werte streuen im Bereich von 22.28 % bei der Probe 3/9-1500 °C und 28.90 % bei der Probe 3/30-1500 °C.

Die erreichten Dichten liegen im Bereich von 5.81 g cm^{-3} bei der Probe 3/0-1600 °C, und 6.26 g cm^{-3} bei der Probe 3/30-1400 °C. Der erste Wert repräsentiert gleichzeitig die niedrigste erreichte theoretische Dichte von 94.63 %. Die höchste theoretische Dichte von 99.52 % wurde mit der Probe 3/9-1400 °C erzielt. Aus Abbildung 46 erkennt man deutlich, daß die erreichten theoretischen Dichten deutlich von der Sintertemperatur abhängig sind, wobei die höchsten Werte bei der Sintertemperatur 1400 °C gemessen wurden. Dieser Umstand läßt auf eine hohe Sinteraktivität der hergestellten Pulver schließen. Zusätzlich erkennt man, daß die höchsten Werte im Bereich von 10 bis 15 mol % CeO_2 erreicht wurden.

Biegebruchfestigkeit und Weibull-Modul

Die Maximalwerte der 3-Punkt-Biegebruchfestigkeit zeigten die Proben ohne CeO₂ und erreichten den Wert von 779 ± 50 MPa im Mittel, bzw. als Median den Wert 768.

Das Minimum der gemittelten Werte lag zwar bei der Probe 3/15-1400 °C, doch dies dürfte auf einen Ausreißer zurückzuführen sein, da der minimale Median bei der Probe 3/9-1500 °C auftrat. Dies wird auch durch die niedrigen Werte bei 1400 °C und 1600 °C bestätigt. Bei diesen Proben fällt auf, daß sie alle theoretische Dichten von über 98 % besitzen.

Insgesamt streuten die Median-Werte von 261 bis 768 MPa und zeigten keine signifikante Abhängigkeit von der Sintertemperatur.

Der negative Zusammenhang zwischen CeO₂-Gehalt und Biegebruchfestigkeit wurde schon von anderen Autoren^[30] beobachtet und dürfte auf die Stabilisierung der kubischen ZrO₃-Phase zurückzuführen sein.

Die erzielten Weibull-Moduln schwankten von 1.60 ± 0.39 bei der Probe 3/9-1600 °C und 6.71 ± 1.03 bei der Probe 3/15-1400 °C, welche äußerst niedrige Werte darstellen und weit unter dem geforderten Wert von etwa 20 für Ingenieurskeramik liegen. Derart niedrige Werte deuten auf eine hohe Streuung in den Biegebruchfestigkeiten hin.

Härte

Aus Abbildung 49 erkennt man, daß die Härte der hergestellten Proben mit zunehmendem CeO₂-Gehalt langsam ansteigt, und seinen maximalen Wert von 13.22 GPa bei der Probe 3/30-1500 °C erreicht. Die minimale Härte von 10.33 GPa wies die Probe 3/9-1600 °C auf.

Bezüglich der Sintertemperatur ergab sich kein signifikanter Zusammenhang.

K_{IC}-Werte

Die ermittelten K_{IC}-Werte zeigten eine deutliche Parallelität zu den erreichten Biegebruchfestigkeiten. Den maximalen Wert von $6.5 \text{ MPa m}^{-0.5}$ erreichte wiederum die Probe 3/0-1400 °C. Die niedrigsten Werte zeigten sich erneut bei den Proben 3/15-1400 °C mit $2.2 \text{ MPa m}^{-0.5}$, bzw. bei 3/9-1400 °C mit $2.2 \text{ MPa m}^{-0.5}$. Diese Parallelität beweist den engen Zusammenhang zwischen kritischer Spannungsrißfestigkeit und Bruchfestigkeit einer Keramik.

Röntgendiffraktion

Die Diffraktionsspektren der gefällten und getrockneten Mischoxalate zeigten den amorphen Charakter des Niederschlages. Nach dem Kalzinieren zeigte sich nur beim Mischoxid mit 3 Mol-% Y_2O_3 und 0 Mol-% CeO_2 ein monokliner Phasenanteil.

Nach dem Sintern konnte weder an den polierten Probenoberflächen noch an den Bruchflächen der Proben ein monokliner Phasenanteil nachgewiesen werden. Bei den Proben mit 3 Mol-% Y_2O_3 und 9 Mol-% CeO_2 zeigten sich bei allen drei Sintertemperaturen, im Winkelbereich von $2\theta - 30^\circ$, zwei sich überlappende Röntgendiffraktionspeaks. Bei der mit 1500°C gesinterten Probe trat dieser zweite Peak auch auf der Bruchfläche auf. Das gleiche Phänomen ergab sich auch bei der Probe 3 Mol-% Y_2O_3 und 10 Mol-% CeO_2 und der Sintertemperatur von 1500°C . Die Lage dieser beiden Peaks lässt darauf schließen, daß es sich hierbei um den tetragonalen III ($I/I_0 = 100$) und den kubischen III ($I/I_0 = 100$) handeln könnte. Eine gesicherte Aussage lässt sich mangels geeigneter apparativer Ausrüstung nicht treffen, da die Unterscheidung zwischen kubischer und tetragonaler Phasen bei ZrO_2 nur mittels Neutronenbeugung möglich ist.

Mikroskopie

Die rasterelektronischen Aufnahmen zeigen deutlich, daß zwischen den einzelnen Körnern der ZrO_2 -Keramik ein relativ hoher Glasphasenanteil vorliegt. Dieser wurde durch das Ätzen herausgelöst. Abbildung 54 zeigt einen deutlich sichtbaren Mikroriß, der geradlinig durch einige Körner hindurchläuft, was auf eine gute Bindung zwischen Körnern und Glasphase, bei vergleichbaren mechanischen Eigenschaften hinweist.

6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Kofällungsverfahren entwickelt, welches, ausgehend von Zirkonoxichlorid, Cernitrat und Yttriumnitrat in methanolischer Lösung ein homogenes, röntgenographisch amorphes Mischoxalat liefert. Es konnte gezeigt werden, daß im Gegensatz zu den Kofällungsverfahren in wässriger Lösung, eine homogene Kofällung aller drei Kationen auch ohne puffernde Reagenzien möglich ist.

Die erhaltenen Mischoxalate konnten schon bei 600 °C vollständig zum korrespondierenden Mischoxid kalziniert werden und wurden durch Attritieren und Nachkalzinieren zu einem sinterfertigen Pulver weiterverarbeitet. Diese zeigten nur bei 0 mol % CeO₂ einen geringen monoklinen Phasenanteil, alle anderen waren rein tetragonal bzw. tetragonal-kubisch.

Die ermittelten Schüttdichten schwankten von 0.65 bis 0.70 g cm⁻³. Die hergestellten Pulver wiesen spezifische Oberflächen von 30.13 bis 38.35 m²/g auf.

Aus den hergestellten Mischoxidpulver mit je 3 Mol % Y₂O₃, und einem CeO₂-Gehalt von 0 bis 30 mol %, wurden durch isostatisches Verpressen Blöcke hergestellt, aus denen nach dem Vorsintern Biegebruchstäbchen geschnitten wurden. Diese wurde dann bei 1400, 1500 und 1600 °C fertiggesintert. Hierbei trat ein linearer Sinterschwund von 22.28 bis 28.90 % auf, während sich die Dichte auf 94.6 bis 99.5 % des theoretischen Wertes erhöhte.

Die ermittelten 3-Punkt-Biegebruchfestigkeiten zeigten die höchsten Werte bei 0 mol % CeO₂ von 768 MPa als Median der ermittelten Werte. Das Minimum lag bei 9 mol % CeO₂ und erreichte einen Median von 261 MPa.

Deutliche Parallelitäten, zu den Biegebruchfestigkeitswerte, ergaben sich bei den K_c-Werten. Den höchsten Wert wiesen wieder die Proben mit 0 Mol-% CeO₂ und die niedrigsten jene mit 9 bzw. 10 Mol-% CeO₂ auf. Als maximaler Wert wurde 6.5 und als minimaler 2.2 MPam^{-0.5} ermittelt.

Die Vickers-Härte der Proben schwankte im Bereich von 10.33 bis 13.22 GPa und zeigte eine positive Korrelation mit steigendem CeO₂-Gehalt.

Die erzielten Weibull-Moduln liegen zwischen 1.60 und 6.71.

Die hergestellten Y₂O₃-CeO₂ stabilisierten ZrO₂-Pulver zeichneten sich durch eine hohe Sinteraktivität aus, welche sich in den hohen relativen Dichten und den guten mechanischen Eigenschaften bei niedrigen Sintertemperaturen wiederspiegelte. Die höchsten relativen Dichten ergaben sich bei der Sintertemperatur von 1400 °C.

7. Literaturverzeichnis

- [1] D. Segal, Chemical synthesis of advanced ceramic materials, Cambridge Univ. Press 1989
- [2] Handbook of Chemistry and Physics, 64th Edition 1983-84, CRC-Press Boca Raton/Florida
- [3] J. B. Wachtman, in Engineering Applications of Ceramic Materials, Mel M. Schwartz, American Society for Metals, 1986, 140-44
- [4] Technische Keramik, Vulkan Verlag, Essen 1988, 42
- [5] H. L. Stadler, Ceramic Proceedings 5 (1984), 281
- [6] K. Winnacker, L. Küchler, Chemische Technologie, Carl Hanser Verlag München Wien 1982, Band 3, 195-200
- [7] B. North, Carbide and Tool Journal, 9-10 (1986), 23-28
- [8] H. Schüle, W. I. Ratzel, Kunststoffe 76 (1986), 35-41
- [9] R. J. Brook, F. L. Riley, Materials & Design 5 (1984), 208-11
- [10] G. Schuseil, cfi/Ber. DKG 64 (1987), 242-9
- [11] W. T. Adams, Cer. Bull. 68 (1989), 1024-7
- [12] W. H. Rhodes, S. Natanzohn, Cer. Bull. 68 (1989), 1804-12
- [13] JCPDS-Karteikarten von tetragonalem, monoklinem, kubischem und orthorhombischem ZrO₂
- [14] D. J. Clough, Ceramic Proceedings 6 (1985), 1244-60
- [15] Magnesium Elektron Limited, cfi/Ber. DKG 67 (1990), 213-5
- [16] C. Rüssel, cfi/Ber. DKG, 66 (1989), 29-31
- [17] D. S. Ramamurthi, Z. Xu, D. A. Payne, J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990), 2760-63
- [18] B. Dubois, D. Ruffier, P. Odier, J. Am. Ceram. Soc., 72 (1989), 713-5
- [19] W. Schintlmeister, In Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe, F. Benesovsky (Hrsg.), Metallwerk Plansee, Reutte 1980, 41-58
- [20] A. P. Druschitz, J. G. Schroth, J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989), 1591-7
- [21] T. Sato, T. Endo, M. Shimada, J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989), 761-4
- [22] Ax. Hesse, H. W. Heinicke, cfi/Ber. DKG, 66 (1990), 63-70
- [23] R. C. Garvie, R. H. Hannik, R. T. Pascoe, Nature, 258 (1975), 703-4
- [24] N. Claussen, Z. Werkstofftech., 13 (1982), 138-47 und 185-96
- [25] A. V. Virkar, R. L. K. Matsumoto, Adv. Cer., 24 (1988), 653-62
- [26] E. P. Butler, Mater. Sci. Technology 1 (1975), 417-32
- [27] F. F. Lange, J. Mater. Sci. 17 (1982), 225-34

- [28] C. A. Andersson, T. K. Gupta, *Ceram. Proc.*, 7 (1987), II58-68
- [29] L. J. Schioler, *Cer. Bull.* 64 (1985), 268-70
- [30] T. Sato, S. Ohtaki, T. Endo, M. Shimada, *Int. J. High. Technology Ceramics* 2 (1986), 167-177
- [31] T. Sato, S. Ohtaki, T. Endo, M. Shimada, *Science of Ceramics* 14 (1988), 843-8
- [32] Vogel's *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, 4. Auflage, Verlag Longman, London und New York 1978, 854-5
- [33] Stanton Redcroft, *Thermobalance TG 750*
- [34] W. J. Moore, D. O. Hummel, *Physikalische Chemie*, 4. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin - New York 1986, 1036ff
- [35] O. Brümmer, J. Heydenreich, K. H. Krebs, H. G. Schneider (Hrsg.), *Handbuch Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen*, Verlag F. Vieweg & Sohn, Braunschweig/Wiesbaden 1980, 40
- [36] Total Access Diffraktion Database TADD, User's Guide, II-4ff
- [37] P. A. Evans, R. Stevens, J. G. P. Binner, *Br. Ceram. Trans. J.* 83 (1984), 34-43
- [38] R. Jenkins, *Einführung in die Röntgenspektroskopie*, Verlag Heyden 1977
- [39] H. Willard, L. Merrit, J. A. Dean, *Instrumental Methods of Analysis*, 5th Edition, D. van Nostrand Comp., 277-288
- [40] Ullmanns *Enzyklopädie der Techn. Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie Weinheim 1973, Band 3, 66-68
- [41] C. B. Ponton, R. D. Rawlings, *Mat. Sci. Techn.* 5 (1989), 865-72
- [42] R. F. Cook, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990), 787-817
- [43] A. G. Evans, *Fracture Mechanics Applied to Brittle Materials*, ASTM STP 678, S. W. Freiman (Hrsg.), American Society for Testing Materials 1979, 112-34
- [44] W. Domke, *Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung*, Verlag W. Girardet, Essen, 8. Auflage 1979, 311-6
- [45] R. E. Medrano, *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1987), C230-2
- [46] R. Fleischmann, *Einführung in die Physik*, Physik Verlag-Verlag Chemie, Weinheim 1973, 441
- [47] Brockhaus der Naturwissenschaften und Technik, 7. Auflage, F. A. Brockhaus Wiesbaden 1972, 510-11
- [48] Ullmanns *Enzyklopädie der Techn. Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie Weinheim 1973, Band 5, 606-7
- [49] Ullmanns *Enzyklopädie der Techn. Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie Weinheim 1973, Band 5, 747-51

- [50] Bedienungsanleitung des Quantasorb Sorptions System, Quanta-chrome Corporation 9/1988, XI-1ff
- [51] K. Berhard, G. Gritzner, X. Z. Wang, D. Bäuerle, J. Solid. State. Chem. 86 (1990), 293-99
- [52] D. Schrotte, M. Osofsky, B. Bender, S. Lawrence, W. Lechter, V. Le Tourneau, E. Skelton, S. Qadri, S. Wolf, L. Toth, A. Sing, H. Hoff, L. Richards, S. Pande, Solid. State. Communications 67 (1988), 871-4
- [53] Y. Zhang, Z. Fang, M. Muhammed, K. Rao, V. Skumryev, H. Medelius, J. Costa, Physica C 157 (1989), 108-14
- [54] H. S. Gable, J. Am. Soc. 53 (1931), 1276-88
- [55] R. P. Ingel, D. Lewis III, J. Am. Ceram. Soc. 69 (1986), 325-32
- [56] W. Stadlbauer, Diplomarbeit - Universität Linz, 1987
- [57] H. Toraya, J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989), 662-4
- [58] Dynamit Nobel, Technical Data Sheet-Dynazirkon

8. Anhang

Tabelle 20: 3-Punkt-Biegebruchfestigkeit der bei 1400 °C gesinterten Y_2O_3 - CeO_2 stabilisierten ZrO_2 -Proben.

Breite, Höhe und Abstand jeweils in mm
 Wert ist die am Gerät abgelesene Bruchkraft in N
 BB-Fest. ist die korrigierte Biegebruchfestigkeit in MPa

Die Probenbezeichnung versteht sich als Mol-% Y_2O_3 / Mol-% CeO_2

Probe: 3/0 - 1400 °C

Nr.	Breite	Höhe	Abstand	Wert	BB-Fest.
1	2.968	1.555	9.70	257	1042.08
2	3.342	2.275	9.60	318	529.48
3	3.200	2.130	9.40	366	710.92
4	4.355	2.340	9.30	647	756.99
5	3.235	1.530	7.40	360	1055.35
6	3.235	2.400	7.30	540	634.66
7	3.150	2.435	10.00	580	931.62
8	2.970	2.200	9.60	340	681.19
9	3.525	1.940	7.20	478	778.25
10	3.350	1.540	7.90	278	829.29
11	3.022	1.435	8.60	206	854.06
12	3.470	1.920	7.00	334	548.32
Mittelwert: 779.35 Standardabw.: 165.34					

Probe: 3/9 - 1400 °C

Nr.	Breite	Höhe	Abstand	Wert	BB-Fest.
1	3.395	1.588	9.90	90	312.22
2	3.100	1.550	8.50	83	284.18
3	3.120	1.732	8.60	82	226.04
4	3.290	1.745	7.50	88	197.64
5	3.252	1.523	8.30	105	346.61
6	3.318	1.540	7.90	91	274.08
7	3.323	1.799	9.80	113	308.91
8	3.304	1.575	9.60	75	263.54
9	3.310	1.565	9.20	96	326.83
10	3.820	1.858	9.50	149	322.02
11	3.220	1.888	9.30	162	393.79
12	3.778	1.563	9.50	82	253.21
13	3.104	1.880	9.20	67	168.56
Mittelwert: 282.89 Standardabw.: 59.65					

Tabelle 21: 3-Punkt-Biegebruchfestigkeit der bei 1400 °C gesinterten Y_2O_3 - CeO_2 stabilisierten ZrO_2 -Proben (Fortsetzung).

Die Probenbezeichnung versteht sich als Mol-% Y_2O_3 / Mol-% CeO_2

Probe: 3/5 - 1400 °C

Nr.	Breite	Höhe	Abstand	Wert	BB-Fest.
1	3.062	1.945	8.60	189	420.96
2	2.860	2.265	9.40	331	636.17
3	3.305	2.250	8.60	300	462.60
4	2.968	2.130	9.10	240	486.58
5	3.215	2.060	9.20	160	323.68
6	2.925	1.930	9.10	173	433.48
7	2.890	2.210	10.00	261	554.73
8	2.670	2.102	8.40	249	531.89
9	3.461	2.052	7.00	239	344.40
10	3.365	2.608	8.90	392	457.30
11	3.175	1.900	9.10	234	557.35
12	3.480	2.230	10.00	232	402.18
Mittelwert:				467.61	
Standardabw.:				87.65	

Probe: 3/10 - 1400 °C

Nr.	Breite	Höhe	Abstand	Wert	BB-Fest.
1	4.011	2.100	8.30	266	374.45
2	2.370	2.380	7.60	160	271.74
3	4.100	2.200	8.60	340	442.05
4	3.350	2.990	8.10	235	190.67
5	3.172	2.300	9.30	195	324.23
6	2.911	2.130	10.00	140	318.02
7	2.610	2.380	9.50	238	458.80
8	4.495	2.158	6.60	308	291.33
9	3.255	2.280	7.40	194	254.53
10	4.220	2.185	9.00	350	469.05
11	3.250	2.348	9.30	259	403.30
12	3.011	2.100	9.00	170	345.67
13	3.350	2.088	9.40	200	386.17
14	3.222	2.020	6.00	173	236.86
Mittelwert:				340.49	
Standardabw.:				83.04	

Probe: 3/15 - 1400 °C

Nr.	Breite	Höhe	Abstand	Wert	BB-Fest.
1	2.941	2.201	9.50	131	262.05
2	3.113	2.193	10.00	120	240.46
3	3.420	2.210	9.70	150	261.32
4	3.205	2.201	9.30	185	332.44
5	3.520	2.140	8.80	140	229.28
6	3.055	2.205	8.40	190	322.35
7	3.431	2.245	9.30	175	282.35
8	2.980	2.233	8.70	140	245.91
Mittelwert:				272.02	
Standardabw.:				35.37	

Probe: 3/30 - 1400 °C

Nr.	Breite	Höhe	Abstand	Wert	BB-Fest.
1	2.853	1.980	9.10	156	380.76
2	3.080	2.010	7.80	152	285.84
3	3.863	2.130	8.60	190	279.70
4	3.690	2.160	7.00	192	234.20
5	2.925	2.112	9.70	230	512.99
6	3.059	2.210	7.00	193	271.28
7	3.860	1.858	9.60	193	417.13
8	3.940	1.835	8.60	143	278.09
9	3.925	1.748	10.00	170	425.25
10	3.210	2.015	8.60	153	302.87
Mittelwert:				308.01	
Standardabw.:				126.79	

Tabelle 22: 3-Punkt-Biegebruchfestigkeit der bei 1500 °C gesinterten Y_2O_3 -CeO₂ stabilisierten ZrO₂-Proben.
Die Probenbezeichnung versteht sich als Mol-% Y₂O₃ / Mol-% CeO₂

Probe: 3/0 - 1500 °C

Nr.	Breite	Höhe	Abstand	Wert	BB-Fest.
1	3.308	2.358	9.80	391	624.99
2	3.149	2.363	9.80	421	703.93
3	3.150	2.260	9.70	547	989.36
4	3.150	1.719	8.70	282	790.73
5	3.290	1.832	7.60	174	359.28
6	3.322	1.828	6.60	351	626.07
7	3.889	1.968	9.20	398	729.30
8	3.478	2.023	7.60	367	587.87
9	3.648	1.880	7.00	384	625.43
10	2.984	2.147	10.00	390	850.60
11	3.173	2.051	9.80	284	625.55
12	3.500	1.969	9.50	301	632.20
13	4.661	1.801	8.40	365	608.40
Mittelwert:				673.36	
Standardabw.:				144.15	

Probe: 3/9 - 1500 °C

Nr.	Breite	Höhe	Abstand	Wert	BB-Fest.
1	3.448	2.165	9.20	153	261.29
2	3.659	2.049	9.20	150	269.50
3	3.705	2.093	9.90	118	215.93
4	3.589	2.149	7.20	113	147.26
5	3.774	1.391	9.60	68	268.19
6	3.231	1.848	9.60	95	247.96
7	3.731	1.490	9.20	78	259.90
8	4.042	2.070	9.40	298	485.21
9	3.338	1.779	9.90	106	298.01
Mittelwert:				272.58	
Standardabw.:				85.44	

Probe: 3/5 - 1500 °C

Nr.	Breite	Höhe	Abstand	Wert	BB-Fest.
1	3.121	2.051	7.40	329	556.32
2	3.130	2.005	6.90	289	475.44
3	3.397	1.848	9.60	306	759.65
4	3.545	1.843	8.50	279	590.85
5	3.111	2.302	9.90	223	401.75
6	3.282	2.237	9.30	349	592.87
7	3.229	1.583	9.00	149	497.19
Mittelwert:				553.44	
Standardabw.:				105.39	

Probe: 3/10 - 1500 °C

Nr.	Breite	Höhe	Abstand	Wert	BB-Fest.
1	4.251	2.312	8.50	456	511.73
2	3.899	2.395	9.00	230	277.67
3	4.125	1.695	9.40	147	349.79
4	3.610	2.315	9.30	312	449.93
5	3.550	2.070	8.30	338	553.28
6	3.319	1.770	8.90	153	392.87
7	3.518	1.782	9.50	236	602.07
8	3.418	2.140	7.80	322	481.36
9	4.333	1.418	9.50	160	523.39
10	4.217	1.475	9.00	179	526.78
11	4.201	1.632	8.10	100	217.18
Mittelwert:				444.19	
Standardabw.:				117.03	

Tabelle 23: 3-Punkt-Biegebruchfestigkeit der bei 1500 °C gesinterten Y_2O_3 -CeO₂ stabilisierten ZrO₂-Proben (Fortsetzung).
Die Probenbezeichnung versteht sich als Mol-% Y₂O₃ / Mol-% CeO₂

Probe: 3/15 - 1500 °C

Nr.	Breite	Höhe	Abstand	Wert	BB-Fest.
1	3.110	1.853	9.60	167	450.40
2	3.232	1.981	9.10	192	413.26
3	3.602	2.230	9.10	337	513.62
4	3.195	2.070	6.70	230	337.69
5	3.201	2.149	9.60	326	635.11
6	3.270	1.895	7.90	203	409.71
7	3.367	2.059	9.50	220	439.25
8	3.437	1.848	9.60	196	480.91
9	3.305	1.804	9.40	203	531.23

Mittelwert: 468.02
Standardabw.: 80.84

Probe: 3/30 - 1500 °C % Ce = 29.79

Nr.	Breite	Höhe	Abstand	Wert	BB-Fest.
1	3.738	2.615	9.80	335	385.31
2	3.639	2.369	7.60	273	304.78
3	3.566	2.619	10.00	372	456.26
4	4.839	2.367	9.70	283	303.76
5	3.601	2.332	10.00	115	176.17
6	3.551	2.559	7.00	381	344.07
7	3.900	2.459	5.90	379	284.47
8	3.798	1.288	9.40	108	483.38

Mittelwert: 342.27
Standardabw.: 92.59

Probe: 3/18 - 1500 °C

Nr.	Breite	Höhe	Abstand	Wert	BB-Fest.
1	3.510	2.453	8.10	255	293.39
2	3.431	2.337	9.50	219	333.08
3	3.599	3.220	9.60	326	251.60
4	4.000	2.420	9.10	313	364.77
5	3.563	1.812	9.40	148	352.86
6	5.283	1.660	8.80	183	331.86
7	3.685	1.692	8.80	118	295.29
8	3.600	1.850	7.40	205	369.37
9	3.560	1.828	9.20	119	276.09
10	3.530	2.092	8.60	120	200.40

Mittelwert: 306.87
Standardabw.: 51.32

Tabelle 24: 3-Punkt-Biegebruchfestigkeit der bei 1600 °C gesinterten Y_2O_3 - CeO_2 stabilisierten ZrO_2 -Proben.
Die Probenbezeichnung versteht sich als Mol-% Y_2O_3 / Mol-% CeO_2

Probe: 3/0 - 1600 °C

Nr.	Breite	Höhe	Abstand	Wert	BB-Fest.
1	3.360	2.728	10.00	573	687.46
2	2.935	2.705	9.80	300	410.70
3	3.670	2.580	9.00	672	742.72
4	3.528	2.138	7.50	530	739.46
5	3.510	1.883	8.20	250	494.16
6	3.296	2.100	8.00	321	530.02
7	3.820	1.829	9.00	260	549.35
8	3.748	2.050	9.90	342	644.87
9	3.745	2.592	10.00	505	602.13
10	3.621	2.371	10.00	418	616.04
11	3.580	1.805	9.30	318	760.67
12	2.885	1.588	9.50	200	783.48

Mittelwert: 630.09
Standardabw.: 112.86

Probe: 3/9 - 1600 °C

Nr.	Breite	Höhe	Abstand	Wert	BB-Fest.
1	3.890	2.202	9.80	208	324.21
2	3.665	2.461	8.80	302	359.18
3	3.960	2.384	8.20	160	233.96
4	3.671	1.821	1.60	178	70.19
5	3.648	2.026	9.00	151	272.27
6	3.588	2.060	9.30	192	351.82
7	3.435	2.428	9.60	244	347.02
8	3.839	2.101	9.10	176	283.53
9	3.767	2.472	9.60	270	337.80

Mittelwert: 286.67
Standardabw.: 86.30

Probe: 3/5 - 1600 °C

Nr.	Breite	Höhe	Abstand	Wert	BB-Fest.
1	3.621	2.654	8.10	459	437.31
2	3.450	2.119	8.30	296	475.78
3	3.280	2.609	10.00	525	705.44
4	3.131	2.020	8.90	242	505.76
5	3.612	1.709	9.40	237	633.53
6	2.985	1.969	9.80	260	660.52
7	3.100	1.920	9.50	268	668.37
8	3.822	2.635	9.60	232	251.78
9	3.025	2.270	8.80	307	519.95

Mittelwert: 539.83
Standardabw.: 135.99

Probe: 3/10 - 1600 °C

Nr.	Breite	Höhe	Abstand	Wert	BB-Fest.
1	3.605	3.000	8.80	354	288.04
2	3.750	3.095	8.10	471	318.62
3	4.318	3.079	10.00	781	572.36
4	3.370	1.857	9.80	132	333.94
5	4.033	1.624	6.70	165	311.80
6	3.697	1.865	4.80	199	222.85

Mittelwert: 341.27
Standardabw.: 109.31

Tabelle 26: 3-Punkt-Biegebruchfestigkeit der bei 1600 °C gesinterten Y_2O_3 - CeO_2 stabilisierten ZrO_2 -Proben (Fortsetzung).
Die Probenbezeichnung versteht sich als Mol-% Y_2O_3 / Mol-% CeO_2

Probe: 3/15 - 1600 °C

Nr.	Breite	Höhe	Abstand	Wert	BB-Fest.
1	3.621	1.756	9.30	178	444.78
2	3.751	1.671	9.90	201	569.97
3	3.560	1.941	9.70	258	559.77
4	3.812	1.900	6.60	183	263.30
5	3.111	1.816	9.20	158	425.04
6	3.810	1.867	9.00	240	487.93
7	4.100	1.950	10.00	213	409.87
8	3.205	1.701	9.20	160	476.20
9	3.615	1.712	9.70	177	486.13

Mittelwert: 458.11
Standardabw.: 85.89

Probe: 3/30 - 1600 °C

Nr.	Breite	Höhe	Abstand	Wert	BB-Fest.
1	4.135	2.614	9.10	478	461.85
2	4.708	2.299	9.20	237	262.87
3	2.960	2.000	8.90	216	487.09
4	4.238	1.878	8.80	223	393.87
5	4.295	2.150	8.40	340	431.56
6	4.349	2.153	8.50	361	456.64
7	4.228	2.495	9.10	440	456.39

Mittelwert: 421.47
Standardabw.: 70.11

Probe: 3/18 - 1600 °C

Nr.	Breite	Höhe	Abstand	Wert	BB-Fest.
1	4.938	3.220	8.60	522	263.04
2	4.732	3.229	9.70	564	332.65
3	4.700	3.225	8.90	799	436.42
4	4.493	3.291	9.00	476	264.11
5	4.970	3.150	8.00	622	302.71

Mittelwert: 319.79
Standardabw.: 63.84

Tabelle 26: Härte und K_{IC} -Werte der bei 1400 °C gesinterten Y_2O_3 - CeO_2 stabilisierten ZrO_2 -Proben.
Die Probenbezeichnung versteht sich als Mol-% Y_2O_3 / Mol-% CeO_2

Probe Sintertemp.	HV-Last (N)	Diag. 1 (mm)	Diag. 2 (mm)	Länge 1 (mm)	Länge 2 (mm)	HV (GPa)	K_{IC} (MPa $\text{m}^{-1/2}$)
3/0 1400 °C	150	0.150	0.150	0.06	0.08	12.36	7.1
	150	0.152	0.154	0.08	0.07	11.88	6.6
	150	0.155	0.155	0.09	0.07	11.58	6.3
	150	0.150	0.152	0.08	0.09	12.20	6.1
						12.01	6.5
3/5 1400 °C	150	0.156	0.150	0.15	0.16	11.88	3.5
	150	0.150	0.150	0.16	0.16	12.36	3.4
	150	0.160	0.162	0.18	0.22	10.73	2.6 *
	150	0.161	0.160	0.17	0.18	10.80	3.0 *
						11.44	3.2
3/9 1400 °C	49	0.080	0.080	0.10	0.11	14.20	2.3 *
	49	0.090	0.091	0.10	0.09	11.09	2.4
	49	0.090	0.090	0.10	0.09	11.22	2.4 *
	49	0.100	0.098	0.09	0.13	9.27	2.0
						11.45	2.3
3/10 1400 °C	100	0.123	0.122	0.14	0.15	12.36	2.8
	100	0.125	0.123	0.12	0.09	12.06	3.8 *
	100	0.120	0.122	0.17	0.18	12.67	2.3 *
	100	0.130	0.128	0.20	0.19	11.14	2.0
						12.06	2.7
3/15 1400 °C	100	0.137	0.135	0.18	0.20	10.03	2.0 *
	100	0.115	0.110	0.14	0.15	14.65	2.9 *
	100	0.125	0.130	0.19	0.18	11.41	2.1 *
	49	0.101	0.100	0.11	0.10	9.00	2.1
	49	0.083	0.085	0.10	0.12	12.88	2.2 *
	49	0.090	0.093	0.12	0.12	10.85	1.9 *
						11.47	2.2
3/30 1400 °C	49	0.086	0.087	0.07	0.08	12.14	3.1 *
	49	0.080	0.082	0.10	0.11	13.85	2.3 *
	49	0.081	0.079	0.09	0.06	14.20	3.3 *
	49	0.091	0.093	0.09	0.09	10.74	2.5
						12.73	2.8

* ... es traten laterale Risse mit oberflächlichen Ausbrüchen auf

Tabelle 27: Härte und K_{IC} -Werte der bei 1500 °C gesinterten Y_2O_3 - CeO_2 stabilisierten ZrO_2 -Proben.
Die Probenbezeichnung versteht sich als Mol-% Y_2O_3 / Mol-% CeO_2

Probe	HV-Last (N)	Diag. 1 (mm)	Diag. 2 (mm)	Länge 1 (mm)	Länge 2 (mm)	HV (GPa)	KIC (MPa m ^{-1/2})
3/0 1500 °C	250	0.202	0.197	0.13	0.14	11.65	5.7
	250	0.200	0.202	0.11	0.14	11.47	6.1
	250	0.196	0.195	0.12	0.13	12.13	6.2
	250	0.200	0.202	0.13	0.11	11.47	6.3
	250	0.195	0.198	0.14	0.13	12.01	5.8
	250	0.195	0.200	0.14	0.12	11.89	6.0
						11.77	6.0
3/5 1500 °C	250	0.198	0.200	0.20	0.18	11.71	4.2
	250	0.197	0.197	0.22	0.22	11.95	3.6
	250	0.200	0.197	0.21	0.18	11.77	4.1
	250	0.190	0.200	0.14	0.15	12.19	5.5
						11.90	4.3
						11.55	2.7
3/9 1500 °C	100	0.125	0.125	0.13	0.19	11.87	2.5
	100	0.130	0.130	0.19	0.17	10.97	2.1
	100	0.120	0.128	0.12	0.12	12.06	3.4
	100	0.126	0.130	0.14	0.15	11.32	2.7 *
						11.55	2.7
3/10 1500 °C	250	0.198	0.200	0.21	0.27	11.71	3.3
	250	0.195	0.195	0.24	0.28	12.19	3.0
	150	0.145	0.160	0.18	0.17	11.96	3.1 *
	150	0.148	0.150	0.15	0.17	12.53	3.4
	150	0.165	0.170	0.15	0.17	9.91	3.2 *
	150	0.143	0.150	0.17	0.16	12.96	3.4 *
						11.88	3.2
3/15 1500 °C	150	0.148	0.130	0.21	0.19	14.40	2.8
	150	0.150	0.150	0.22	0.25	12.36	2.3
	150	0.150	0.150	0.24	0.19	12.36	2.5
	100	0.125	0.125	0.09	0.13	11.87	3.6 *
	100	0.125	0.132	0.13	0.12	11.23	3.2
	100	0.120	0.113	0.11	0.09	13.66	4.1 *
	100	0.120	0.125	0.14	0.13	12.36	3.0 *
						12.61	3.1

* ... es traten laterale Risse mit oberflächlichen Ausbrüchen auf

Tabelle 28: Härte und K_{IC} -Werte der bei 1500 °C gesinterten Y_2O_3 - CeO_2 stabilisierten ZrO_2 -Proben (Fortsetzung).
Die Probenbezeichnung versteht sich als Mol-% Y_2O_3 / Mol-% CeO_2

Probe	HV-Last (N)	Diag. 1 (mm)	Diag. 2 (mm)	Länge 1 (mm)	Länge 2 (mm)	HV (GPa)	K_{IC} (MPa $\text{m}^{-1/2}$)
3/18 1500 °C	100	0.122	0.130	---	---	11.68	---
	100	0.128	0.130	0.10	0.11	11.14	3.7
	100	0.122	0.125	0.15	0.17	12.16	2.5
	100	0.128	0.140	0.18	0.14	10.33	2.4 *
	100	0.115	0.112	0.18	0.13	14.40	2.7 *
						11.94	2.8
3/30 1500 °C	100	0.120	0.105	0.10	0.10	14.65	4.2 *
	100	0.120	0.110	0.13	0.11	14.02	3.5
	100	0.127	0.123	0.10	0.10	11.87	4.0
	100	0.130	0.115	0.10	0.11	12.36	3.8 *
						13.22	3.9

* ... es traten laterale Risse mit oberflächlichen Ausbrüchen auf

Tabelle 29: Härte und K_{IC}-Werte der bei 1600 °C gesinterten Y₂O₃-CeO₂ stabilisierten ZrO₂-Proben.
Die Probenbezeichnung versteht sich als Mol-% Y₂O₃ / Mol-% CeO₂

Probe	HV-Last (N)	Diag. 1 (mm)	Diag. 2 (mm)	Länge 1 (mm)	Länge 2 (mm)	HV (GPa)	KIC (MPa m ^{-1/2})
3/0 1600 °C	250	0.200	0.200	0.20	0.13	11.59	4.8
	250	0.218	0.220	0.17	0.19	9.67	4.2
	250	0.202	0.208	0.09	0.12	11.03	6.9 *
	250	0.202	0.202	0.10	0.20	11.36	5.2
						10.91	5.3
3/5 1600 °C	250	0.198	0.198	0.17	0.17	11.83	4.7
	250	0.199	0.195	0.18	0.18	11.95	4.4
	250	0.204	0.190	0.16	0.13	11.95	5.4
	250	0.225	0.230	0.14	0.14	8.96	5.1 *
						11.17	4.9
3/9 1600 °C	100	0.132	0.137	0.14	0.11	10.25	3.1
	100	0.132	0.134	0.17	0.13	10.48	2.6
	100	0.129	0.140	0.13	0.12	10.25	3.1
						10.33	2.9
3/10 1600 °C	250	0.190	0.200	0.19	0.26	12.19	3.6 *
	250	0.205	0.210	0.16	0.18	10.77	4.5 *
	250	0.205	0.196	0.25	0.23	11.53	3.3
	150	0.153	0.155	0.14	0.15	11.73	3.7
	150	0.158	0.150	0.13	0.16	11.73	3.7
	150	0.160	0.160	0.15	0.16	10.87	3.4
	150	0.155	0.150	0.14	0.13	11.96	4.0
						11.54	3.8
3/15-IV-V 1600 °C	100	0.132	0.125	0.08	0.07	11.23	5.0
	100	0.135	0.110	0.08	0.09	12.36	4.7 *
	100	0.138	0.130	0.08	0.08	10.33	4.6 *
	100	0.125	0.130	0.08	0.07	11.41	5.0
						11.33	4.8

* ... es traten laterale Risse mit oberflächlichen Ausbrüchen auf

Tabelle 30: Härte und K_{IC} -Werte der bei 1600 °C gesinterten Y_2O_3 - CeO_2 stabilisierten ZrO_2 -Proben (Fortsetzung).

Die Probenbezeichnung versteht sich als Mol-% Y_2O_3 / Mol-% CeO_2

Probe	HV-Last (N)	Diag. 1 (mm)	Diag. 2 (mm)	Länge 1 (mm)	Länge 2 (mm)	HV (GPa)	KIC (MPa m ^{-1/2})
3/18 1600 °C	100	0.123	0.132	0.14	0.10	11.41	3.3
	100	0.133	0.135	0.13	0.11	10.33	3.2
	100	0.133	0.143	0.08	0.08	9.74	4.5
	100	0.132	0.130	0.11	0.08	10.81	4.1
	100	0.132	0.133	---	---	10.56	---
						10.57	3.8
3/30 1600 °C	100	0.120	0.120	0.07	0.10	12.88	4.7 *
	100	0.125	0.125	0.10	0.07	11.87	4.6 *
	100	0.126	0.132	0.11	0.11	11.14	3.6
	100	0.125	0.122	0.10	0.10	12.16	4.0
						12.01	4.2

* ... es traten laterale Risse mit oberflächlichen Ausbrüchen auf

Tabelle 31: Einwaagen der einzelnen Kofällungsversuche sowie der Eichpulverherstellung.

Die Probenbezeichnung versteht sich als Mol-% Y_2O_3 / Mol-% CeO_2

Pulverbezeichnung	Einwaagen:			in Mol:			Mol% (bezogen auf CeO_2)			Mol% (bezogen auf Ce_2O_3)		
	ZrOCl_2	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$	Zr	Ce	Y	Zr	Ce	Y	Zr	Ce	Y
3/9-I	162.83	23.81	12.01	0.51	0.05	0.03	92.01	4.99	3.00	87.64	9.51	2.85
3/9-II	162.88	23.84	12.00	0.51	0.05	0.03	92.01	5.00	2.99	87.63	9.52	2.85
3/18-I	144.24	44.35	11.18	0.45	0.10	0.03	87.08	9.94	2.98	79.21	18.08	2.71
3/18-II	144.34	44.34	11.19	0.45	0.10	0.03	87.09	9.93	2.98	79.23	18.06	2.71
3/30-I	118.46	70.29	10.12	0.37	0.16	0.03	79.50	17.50	3.00	67.66	29.79	2.55
3/30-II	118.46	70.29	10.12	0.37	0.16	0.03	79.50	17.50	3.00	67.66	29.79	2.55
3/5-I	172.70	12.65	13.35	0.54	0.03	0.03	94.37	2.56	3.07	92.01	5.00	2.99
3/5-II	172.70	12.65	13.38	0.54	0.03	0.03	94.36	2.56	3.08	92.00	5.00	3.00
3/10-I	160.26	24.87	13.16	0.50	0.06	0.03	91.56	5.27	3.16	86.98	10.02	3.00
3/10-II	160.27	24.80	13.17	0.50	0.06	0.03	91.58	5.26	3.17	87.00	9.99	3.01
3/15-I	148.29	36.56	12.30	0.46	0.08	0.03	88.78	8.12	3.10	82.11	15.02	2.87
3/15-II	148.29	36.57	12.29	0.46	0.08	0.03	88.78	8.12	3.10	82.11	15.03	2.86
3/0-I	185.60	13.04	0.58	0.03	0.03	0.03	97.13	2.87	97.13	2.87	2.87	
3/0-II	185.60	13.01	0.58	0.03	0.03	0.03	97.14	2.86	97.14	2.86	2.86	
Pulver	DP ^{a)}	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	Y_2O_3									
3/5-E	12.45	4.77	0.75	0.10	0.01	0.00	91.99	5.00	3.01	87.61	9.52	2.86
3/10-E	10.95	8.87	0.70	0.09	0.02	0.00	86.98	10.00	3.02	79.07	18.18	2.75
3/15-E	9.65	12.44	0.65	0.08	0.03	0.00	81.99	15.00	3.01	71.30	26.09	2.61
3/20-E	8.51	15.57	0.60	0.07	0.04	0.00	77.02	20.00	2.98	64.18	33.34	2.48

a) DP Dynazirkon F der Firma Dynamit Nobel