



KfK 4769

Juli 1990

Herstellung, Degradation und Ermüdung von umwandlungsverstärkten Y-TZP(A) und Ce-TZP Werkstoffen

T. Liu

Institut für Material- und Festkörperforschung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Material- und Festkörperforschung

KfK 4769

**Herstellung, Degradation und Ermüdung
von umwandlungsverstärkten
Y-TZP(A) und Ce-TZP Werkstoffen**

T. Liu

**von der Fakultät für Maschinenbau der
Universität (TH) Karlsruhe genehmigte
Dissertation**

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Herstellung, Degradation und Ermüdung von umwandlungsverstärkten Y-TZP(A) und Ce-TZP Werkstoffen

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Entwicklung und Optimierung sowie der Degradation der mechanischen Eigenschaften von umwandlungsverstärkten Keramiken unter langzeitiger thermischer oder mechanischer Beanspruchung.

Nach einem umfassenden Literaturstudium und daraus erhaltenen Erkenntnissen wurden die Systeme Y-TZP(A) (Yttrium stabilisierte Tetragonal Zirconia Polycrystal mit/ohne Al_2O_3 -Zugabe) und Ce-TZP (Cer stabilisierte Tetragonal Zirconia Polycrystal) für die Untersuchungen ausgewählt. Um Gefügeparameter wie Korngröße, Fehlergröße, deren Verteilung und vor allem die spannungsinduzierte t-m Umwandlung (Ausmaß sowie Form und Größe der Umwandlungszone) systematisch einstellen zu können, wurden einerseits die Art und Menge der Stabilisatoren Y_2O_3 und CeO_2 sowie des Al_2O_3 -Gehaltes variiert und andererseits die Herstellungsbedingungen wie z.B. die Sinter- und HIP-Bedingungen verändert. Alle hier ausgewählten ultrafeinen Pulver lassen sich bei Temperaturen zwischen 1400°C und 1600°C zu einer Dichte von über 97% TD sintern. Durch HIPen (Sinter-HIP und Nach-HIP) wurde fast die theoretische Dichte erreicht.

Die hergestellten Materialien wurden bzgl. ihrer Gefüge, der Phasenzusammensetzungen und der mechanischen Eigenschaften umfassend charakterisiert. Während die Y-TZP(A) Werkstoffe allgemein eine sehr hohe kritische Spannung für die spannungsinduzierte t-m Umwandlung ($\sigma_{\text{C,t-m}} \geq \sigma_{\text{B}}$) und dadurch eine sehr kleine Umwandlungszone ($< 5 \mu\text{m}$) aufweisen, zeigen die Ce-TZP Werkstoffe eine niedrigere kritische Spannung für die spannungsinduzierte t-m Umwandlung ($\sigma_{\text{C,t-m}} < \sigma_{\text{B}}$) und dementsprechend eine größere Umwandlungszone (10-200 μm). Aufgrund dieser kleinen Umwandlungszone wurden bei den Y-TZP(A) Werkstoffen relativ niedrige Reißzähigkeit (3-5,2 $\text{MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ nach Brücken-Methode) und höhere Festigkeit (550-1550 MPa beim Vierpunkt-Biegeversuch) festgestellt, wobei letztere auf die kleine Ausgangsfehlergröße zurückzuführen ist. Bei den Ce-TZP Werkstoffen dagegen wurden allgemein höhere Reißzähigkeit (9-15 $\text{MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ nach Brücken-Methode) und niedrigere Festigkeit (340-570

MPa beim Vierpunkt-Biegeversuch) gemessen. Außerdem weisen die Ce-TZP Werkstoffe ein sehr ausgeprägtes R-Kurven-Verhalten sowohl vor als auch nach dem Beginn der Rißausbreitung auf.

Untersuchungen über das thermische Degradationsverhalten der Y-TZP(A) Werkstoffe nach 200 Stunden Glühungen bei 250°C, 750°C und 1000°C zeigen deutlich, daß die Korngröße, die Y₂O₃-Konzentration in der t-ZrO₂-Phase sowie die Menge der Verunreinigungen (SiO₂) entscheidend für die thermische Degradation sind. Zugabe von Al₂O₃ (20-40 Gew.-%) konnte die thermische Stabilität der Y-TZP erhöhen und die Eigenschaftsdegradation verhindern.

An einigen ausgewählten Y-TZP(A) und Ce-TZP Materialien wurde auch das Ermüdungsverhalten unter statischer, dynamischer sowie zyklischer Beanspruchung untersucht. Dabei wurden bei allen untersuchten Materialien sowohl eine sehr ausgeprägte, durch die Feuchtigkeit bedingte unterkritische Rißausbreitung als auch ein zusätzlicher zyklischer Ermüdungseffekt festgestellt; letzterer manifestiert sich in der stark verkürzten Lebensdauer sowie der Erniedrigung der Schwellwerte $K_{I0,z}$ unter zyklischer Belastung gegenüber der statischen Belastung. Neben den statischen und zyklischen Ermüdungseffekten wurde auch ein Verfestigungseffekt der Durchläufer der zyklisch belasteten Y-TZP(A) Werkstoffe festgestellt.

Alle Ergebnisse wurden anhand der Thermodynamik der spannungsinduzierten t-m Umwandlung des ZrO₂, der Theorie über die Umwandlungsverstärkung sowie der Wechselwirkungen zwischen der spannungsinduzierten t-m Umwandlung und verschiedenen Arten der Belastung und nicht zuletzt ihrer Gefügeeinflüsse diskutiert.

Fabrication, Aging Behavior and Fatigue of Transformation Toughened Y-TZP(A) and Ce-TZP Materials

Abstract

Two central points were studied in this work, i.e. the development and the optimization as well as the aging behavior and the fatigue properties of the transformation toughened ZrO₂ ceramics.

Based on the results in the literature concerning transformation toughening, the systems Y-TZP(A) and Ce-TZP were chosen for the investigations. Both the chemical composition such as the Y₂O₃ (2-3 mol %), CeO₂ (9 mol %) as well as Al₂O₃ (20-40 wt %) contents and the processing parameters (sintering and HIPing) were systematically varied in order to control the microstructures of the sintered products. Particularly the effects of the grain size, the critical flaw size, and their distributions and the stress induced phase transformation of ZrO₂ were investigated. Densities above 97% TD could be obtained for all the starting powders when they were sintered at temperatures between 1400°C and 1600°C for 0.2-2 h. Near theoretical densities could be achieved for all specimens after HIPing at 1300°C for 0.5 h at a pressure of 150 MPa.

The microstructure, the phase composition and the mechanical properties were characterized. While the Y-TZP(A) materials exhibit a higher critical stress for the stress induced t-m phase transformation ($\sigma_{C,t-m} \geq \sigma_B$), which leads to a very small transformation zone, the Ce-TZP materials showed a lower critical stress for the stress induced phase transformation ($\sigma_{C,t-m} < \sigma_B$) and therefore a large transformation zone (10-200 μm). Because of the very small transformation zone of the Y-TZP(A) materials a relative low fracture toughness (3-5.2 MPa $\cdot\sqrt{\text{m}}$, by bridge method) but a high fracture strength (550-1500 MPa by four point bending) were measured, the latter being due to the very small critical flaw size. In contrast to this the Ce-TZP materials showed higher fracture toughness (9-15 MPa $\cdot\sqrt{\text{m}}$, by bridge method) and lower fracture strength (340-570 MPa by four point bending). The Ce-TZP materials also exhibit a marked increasing R-curve behavior both before and after the onset of the crack growth.

Results on the thermal aging behavior of the Y-TZP(A) materials after 200 h aging at 250°C, 750°C and 1000°C showed clearly the dominant role of the grain size, the Y₂O₃-concentration in the t-ZrO₂-phase and the impurities (SiO₂) on the aging behavior. Al₂O₃-additions (20-40 wt.-%) increased the thermal stability of the Y-TZP and prevented the degradation of the mechanical properties.

Static, dynamic and cyclic fatigue of several selected Y-TZP(A) and Ce-TZP materials were also investigated. All the investigated materials showed both a marked subcritical crack growth due to stress corrosion and an additional cyclic fatigue effect, the latter is to be seen in the reduced lifetime as well as in the decreased threshold $K_{I0,C}$ -values under cyclic loadings compared with that under static loading. Besides these static and cyclic fatigue effects a strengthening effect was also found under the survivors of the Y-TZP(A) materials after cyclic loading.

All the experimental results were discussed on the basis of the thermodynamics of the stress induced t-m phase transformation of ZrO₂, the theory of toughening mechanisms, the interactions between the stress induced t-m phase transformation and the different types of loading and not least the influence of the microstructure on these effects.

	Inhaltsverzeichnis	Seite
1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Literaturübersicht	3
2.1	<u>Grundlagen zum Umwandlungsverhalten und zur Stabilisierung der t-ZrO₂-Phase</u>	3
2.1.1	Umwandlungsverhalten	3
2.1.2	Stabilisierung der t-ZrO ₂ -Phase	7
2.2	<u>Umwandlungsverstärkung und R-Kurven-Verhalten</u>	9
2.2.1	Mechanismen der Umwandlungsverstärkung	9
2.2.2	R-Kurven-Verhalten	11
2.3	<u>Entwicklung und Optimierung von ZrO₂-haltigen umwandlungsverstärkten Keramiken</u>	13
2.4	<u>Thermische Degradation von Y-TZP(A) Werkstoffen</u>	15
2.5	<u>Ermüdungsverhalten</u>	18
2.5.1	Unterkritische Rißausbreitung	20
2.5.2	Zyklische Ermüdung	22
3	Experimentelle Durchführung	25
3.1	<u>Probenherstellung</u>	25
3.1.1	Pulveraufbereitung und Charakterisierung	25
3.1.1.1	Chemische Zusammensetzung	25
3.1.1.2	Pulveraufbereitung	26
3.1.1.3	Pulvercharakterisierung	27
3.1.2	Pressen und Grünbearbeitung	28
3.1.3	Sintern	29
3.1.3.1	Sinterversuch am Dilatometer	29
3.1.3.2	Sintern der großen Platten	29
3.1.4	Sinter-HIP und Nach-HIP von Y-TZP(A) Materialien	30
3.1.5	Probenvorbehandlung	31
3.2	<u>Charakterisierung der hergestellten Materialien</u>	31
3.2.1	Gefügeuntersuchung und Phasenanalyse	32
3.2.1.1	Phasenanalyse	32
3.2.1.2	Gefügeuntersuchung	33
3.2.1.3	Dichtebestimmung	33
3.2.2	Untersuchung des spannungsinduzierten t-m Umwandlungsverhaltens	34

3.2.3	Mechanische Eigenschaften	34
3.2.3.1	E-Modul und Vickers Härte	34
3.2.3.2	Rißzähigkeit K_{IC}	34
3.2.3.3	Biegebruchfestigkeit	36
3.3	<u>Rißwiderstand und Bruchverhalten</u>	36
3.3.1	Erzeugung langer natürlich scharfer Anrisse	37
3.3.2	Messung des Rißwachstums	39
3.3.3	Messung der Rißzähigkeit, der R-Kurve und der J_R -Kurve	41
3.3.3.1	Ausgangszustand nach der Anrißerzeugung	41
3.3.3.2	Messung der Rißzähigkeit K_{IC}	42
3.3.3.3	Messung der R-Kurve und der J_R -Kurve	44
3.4	<u>Thermische Degradation</u>	46
3.4.1	Langzeitige Glühversuche	46
3.4.2	Nachuntersuchungen	46
3.5	<u>Ermüdungsversuche</u>	47
3.5.1	Statische Ermüdungsversuche	47
3.5.2	Dynamische Ermüdungsversuche	49
3.5.3	Zyklische Ermüdungsversuche	49
4	Versuchsergebnisse	51
4.1	<u>Probenherstellung</u>	51
4.1.1	Charakterisierung der Ausgangspulver und der Grünlinge	51
4.1.1.1	Phasenzusammensetzung der Ausgangspulver	51
4.1.1.2	Spezifische Oberfläche und Teilchengrößen- verteilung	52
4.1.1.3	REM- und TEM-Untersuchungen der Ausgangspulver und der Grünlinge	53
4.1.1.4	Gründichte und Dichteverteilung	55
4.1.2	Sinterverhalten	56
4.1.2.1	Schwindungskurven aus Dilatometerversuchen	56
4.1.2.2	Herstellung der Biegeproben durch Sintern und HIPen	59
4.2	<u>Charakterisierung der hergestellten Materialien</u>	60
4.2.1	Gefüge und Phasenanalyse	60
4.2.1.1	Gefügeuntersuchung am REM	60
4.2.1.2	Mikroanalytische Untersuchungen	66

4.2.1.3	Phasenzusammensetzung und spannungsinduzierte t-m Phasenumwandlung	67
4.2.2	Mechanische Eigenschaften	72
4.2.2.1	E-Modul und Vickers Härte	72
4.2.2.2	Eigenspannungen	74
4.2.2.3	Rißzähigkeit	74
4.2.2.4	Biegebruchfestigkeit	79
4.3	<u>Rißwiderstand und Bruchverhalten</u>	83
4.3.1	Kontrollierte Rißausbreitung und Bruchverhalten	83
4.3.1.1	Rißausbreitung und Bruchverhalten von Y-TZP(A) Materialien	83
4.3.1.2	Rißausbreitung und Bruchverhalten von Ce-TZP Materialien	86
4.3.2	K_{I} - und R-Kurven von Y-TZP(A) Materialien	89
4.3.2.1	K_{I} -Kurven mit unterschiedlicher Belastungs- geschwindigkeit	89
4.3.2.2	K_{I} -Kurven unter Vakuum	91
4.3.2.3	Vergleich der R- und G-Kurven	92
4.3.3	K_{I} - und J_{R} -Kurven von Ce-TZP Materialien	95
4.4	<u>Thermische Degradation</u>	99
4.4.1	Gefüge- und Phasenänderung nach langzeitiger Glühung	99
4.4.1.1	Phasenänderung nach langzeitiger Glühung	99
4.4.1.2	Gefügeänderung nach langzeitiger Glühung	100
4.4.1.3	Mikrosondenuntersuchung	103
4.4.2	Mechanische Eigenschaften	105
4.5	<u>Ermüdungsverhalten der Y-TZP(A) und Ce-TZP Keramiken</u>	107
4.5.1	Dynamische Ermüdung der ZN-100 Proben (Y-TZP)	107
4.5.2	Statische und zyklische Ermüdung	109
4.5.2.1	Statische und zyklische Ermüdung der Y-TZP(A) Keramiken	109
4.5.2.2	Statische und zyklische Ermüdung von Ce-TZP Keramiken	119
4.5.3	Vergleich der Dauerfestigkeit bzw. der Schwellwerte K_{I0} unter statischer und zyklischer Belastung	124
4.5.3.1	Bestimmung der Schwellwerte K_{I0} unter statischer und zyklischer Belastung	124
4.5.3.2	Vergleich der Schwellwerte K_{I0} unter statischer und zyklischer Belastung	125

5	Diskussion	127
5.1	<u>Entwicklung und Optimierung von umwandlungs- verstärkten Keramiken</u>	127
5.1.1	Sinterverhalten und Gefügeentwicklung von Y-TZP(A) und Ce-TZP Werkstoffen	128
5.1.1.1	Sinterverhalten im System $ZrO_2(Y)-Al_2O_3$	128
5.1.1.2	Gefügeentwicklung und Einfluß der Agglomerate bzw. Aggregate und Sinterbedingung in Y-TZP(A) Werkstoffen	128
5.1.1.3	Spannungsinduzierte t-m Phasenumwandlung	129
5.1.2	Mechanische Eigenschaften	133
5.1.2.1	Y-TZP(A) Werkstoffe	133
5.1.2.2	Ce-TZP Werkstoffe	137
5.2	<u>Degradation der Eigenschaften unter langzeitiger Beanspruchung</u>	140
5.2.1	Thermische Degradation von Y-TZP(A) Werkstoffen	140
5.2.1.1	Phasen- und Gefügeänderung	140
5.2.1.2	Eigenschaftsdegradation	143
5.2.2	Ermüdungsverhalten	143
5.2.2.1	Ermüdungsmechanismen unter statischer und dynamischer Belastung	144
5.2.2.2	Ermüdungsmechanismen unter zyklischer Belastung	147
5.2.2.3	Schwellwerte K_{I0} und Verfestigungseffekt	149
6	Zusammenfassung und Schlußfolgerung	151
7	Literaturverzeichnis	155
8	Anhang	167

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Entdeckung der spannungsinduzierten t-m Umwandlungsverstärkung /1,2/ in feinen t-Ausscheidungen, Partikeln oder Körnern in der Umgebung der Rißspitze in ZrO₂-Werkstoffen hat dazu geführt, daß eine neue Klasse von festeren, zähen und relativ fehlertoleranten Keramiken entwickelt werden konnte. Diese Umwandlungsverstärkung hat die Festigkeit und Rißzähigkeit von ZrO₂ Keramiken so stark verbessert, daß sie Anwendungen gefunden haben, die vor 20 Jahren unvorstellbar waren. Beispiele hierfür sind verschleißfeste, korrosionbeständige Teile wie Messer, Schere und Hammer /3,4/. Die bisherige Forschungsaktivität auf dem Gebiet der umwandlungsverstärkten, ZrO₂-haltigen Keramiken konzentriert sich auf zwei zentrale Punkte:

- 1 Entwicklung und Optimierung der umwandlungsverstärkten Keramiken.
- 2 Degradation der Eigenschaften unter langzeitiger, thermischer und/oder mechanischer Beanspruchung.

In Abb.1 sind diese beiden Punkte mit einzelnen Kenngrößen, Prozessen und Werkstoffeigenschaften sowie deren Verknüpfungen schematisch dargestellt, wobei die obere Hälfte der Entwicklung und Optimierung und die untere Hälfte der Degradation der Eigenschaften zuzuordnen ist. Bei der Entwicklung und Optimierung handelt es sich darum, wie man durch Variation der chemischen Zusammensetzungen, Qualität der Ausgangspulver sowie Herstellungsprozesse die Gefügeparameter wie Korngröße, Fehlergröße und deren Verteilung sowie Form und Größe der spannungsinduzierten t-m Umwandlungszone kontrollieren kann, und wie die mechanischen Eigenschaften durch solche Gefügeparameter beeinflußt sind. Daraus ergibt sich das Potential der umwandlungsverstärkten Keramiken. Bei der Degradation der Eigenschaften geht es darum, wie sich die optimierten Gefüge und daraus die optimierten mechanischen Eigenschaften durch langzeitige, äußere Beanspruchung (mechanisch und/oder thermisch) ändern, was letztendlich eines der Kriterien für die Anwendung von umwandlungsverstärkten Keramiken darstellt.

Die Degradation der mechanischen Eigenschaften von Y-TZP(A) (Y₂O₃ stabilisiertes ZrO₂, Tetragonal Zirconia Polycrystals mit/ohne

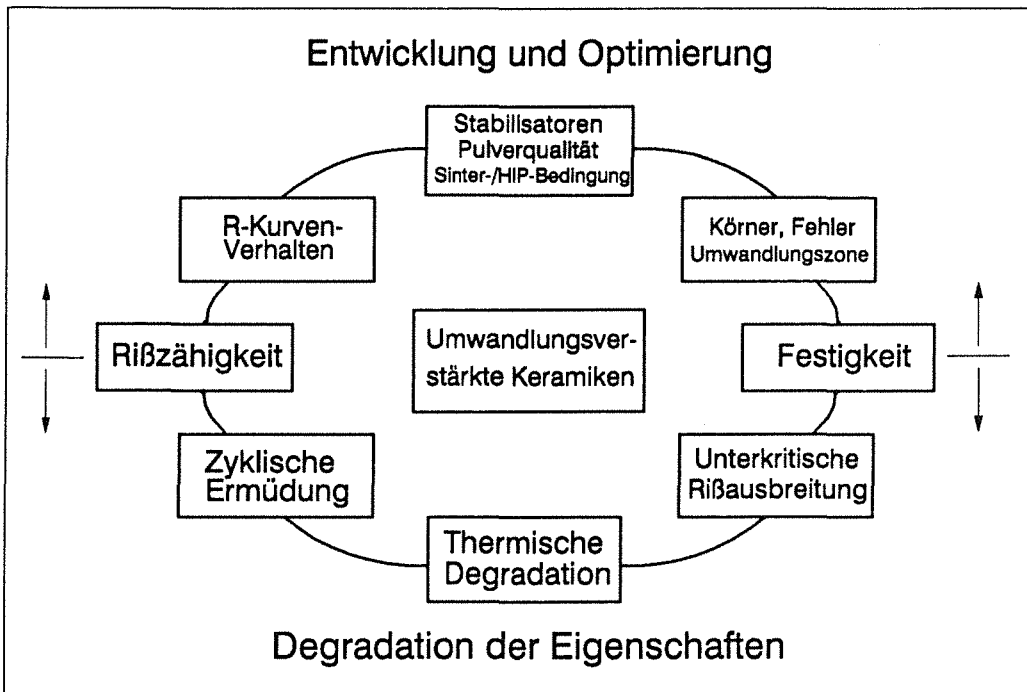


Abb.1 Entwicklung, Optimierung und Degradation der Eigenschaften von umwandlungsverstärkten Keramiken

Al_2O_3 -Zugabe) bzw. Ce-TZP (CeO_2 stabilisiertes ZrO_2 , Tetragonal Zirconia Polycrystals) Werkstoffen unter langzeitiger mechanischer Beanspruchung ist bisher nur unzureichend untersucht. Es ist deswegen eine der Zielsetzungen dieser Arbeit, die Degradation der mechanischen Eigenschaften der Y-TZP(A) bzw. Ce-TZP Werkstoffe systematisch zu untersuchen. Voraussetzungen für diese systematische Untersuchungen sind die kontrollierte Einstellung der Gefügeparameter wie z.B. der Korngröße, Fehlergröße, deren Verteilung sowie der Form und Größe der spannungsinduzierten t-m Umwandlungszone und die Untersuchungen über die Verstärkungsmechanismen der zwei ausgewählten Werkstoffsysteme, die gleichzeitig weitere Zielsetzungen dieser Arbeit darstellen.

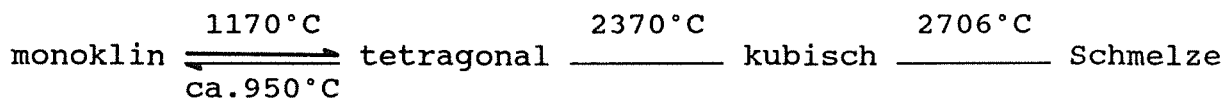
2 Literaturübersicht

2.1 Grundlagen zum Umwandlungsverhalten und zur Stabilisierung der t-ZrO₂ Phase

2.1.1 Umwandlungsverhalten

(a) Modifikationen und Phasendiagramm

ZrO₂ liegt in drei Modifikationen vor: die monokline, die tetragonale und die kubische ZrO₂-Phase /5/. Folgende Phasenumwandlungen sind bei ZrO₂ vorhanden:

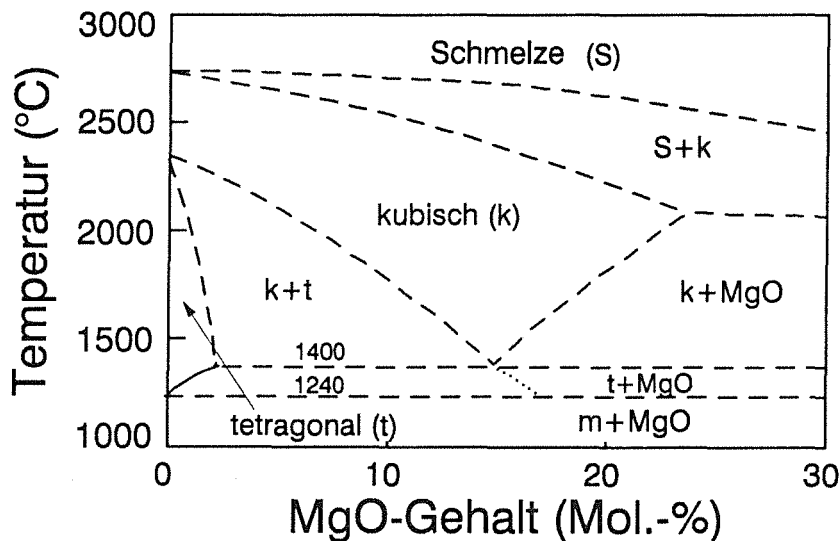


Die t-m Umwandlung ist martensitisch und hat große technische Bedeutung, weil sie mit einer Volumenvergrößerung von 3-5% verbunden ist. Die große Volumenzunahme kann bei der Herstellung großer ZrO₂ Körper zur Makrorißbildung führen. Sie kann jedoch gezielt für die Verstärkung der Werkstoffe ausgenutzt werden. Beispiele hierfür sind die Verstärkung durch kontrollierte Mikrorißbildung und die spannungsinduzierte t-m Umwandlungsverstärkung.

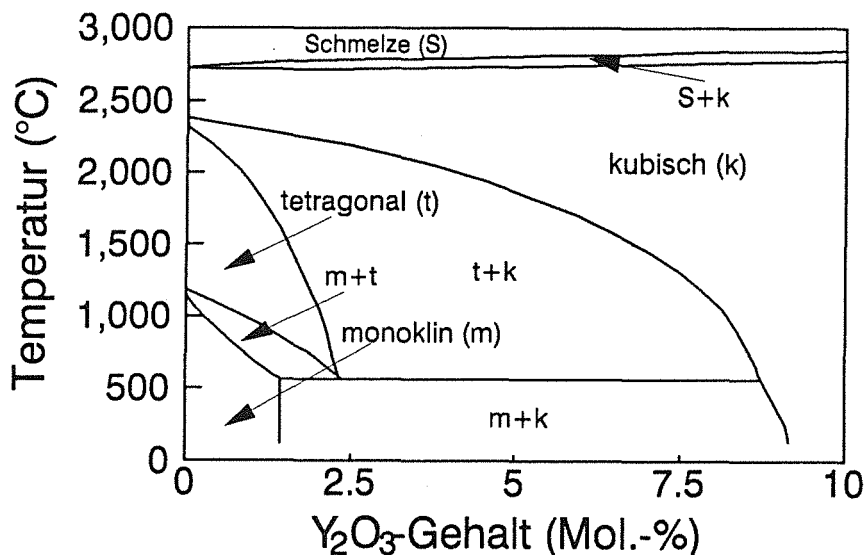
Die wichtigsten ZrO₂-Systeme sind ZrO₂-MgO, ZrO₂-Y₂O₃ und ZrO₂-CeO₂. In Abb.2 sind die Phasendiagramme dieser drei Systeme /6,7,8/ dargestellt. Vergleicht man die Phasendiagramme der Systeme ZrO₂-Y₂O₃ und ZrO₂-CeO₂ mit dem des Systems ZrO₂-MgO, dann erkennt man zwei Vorteile /9/ der Systeme ZrO₂-Y₂O₃ und ZrO₂-CeO₂ im Hinblick auf die Einstellung der TZP-Gefüge:

Einer der Vorteile besteht in der größeren Löslichkeit der Y₂O₃ und CeO₂ in ZrO₂, die jeweils von 2-3 Mol.-% Y₂O₃ und 12 Mol.-% CeO₂ in der Sintertemperatur beträgt. Dies ermöglicht gewisse Flexibilität bei der Einstellung der Y-TZP und Ce-TZP Gefügen, nicht zuletzt im Hinblick auf die Kontrolle des Ausmasses der t-m Umwandlung und auf die thermische Degradation.

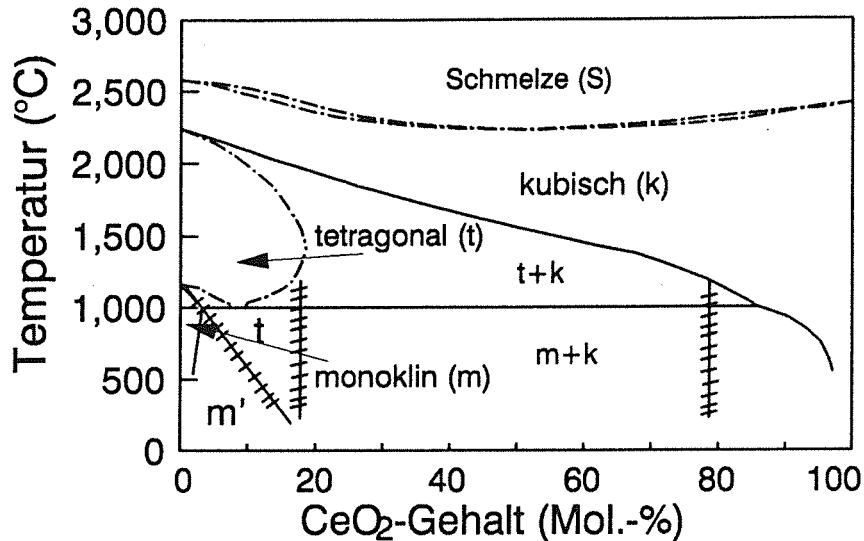
Ein weiterer Vorteil besteht in der Zersetzung der tetragonalen ZrO_2 -Phase während der Abkühlung aus der Sintertemperatur. Bei den Y-TZP und Ce-TZP ist dies nicht problematisch, da die eutektoidische Temperatur bei ca. $550^\circ C$ für das System $ZrO_2-Y_2O_3$ und $1050^\circ C$ für das System ZrO_2-CeO_2 vergleichmäßig niedrig liegt. Deswegen ist die durch Diffusion bedingte Zersetzungsgeschwindigkeit der t- ZrO_2 -Phase so niedrig, daß sie im Hinblick auf die Kinetik vernachlässigbar ist. Im Unterschied dazu liegt die eutektoidische Temperatur des Systems ZrO_2-MgO bei $1400^\circ C$, dadurch ist die Kontrolle der durch die Diffusion bedingten Zersetzung bei der Herstellung wesentlich schwieriger.



(a) Phasendiagramm des Systems ZrO_2-MgO /6/



(b) Phasendiagramm des Systems $ZrO_2-Y_2O_3$ /7/



(c) Phasendiagramm des Systems ZrO₂-CeO₂ /8/
 ##### metastabile Phasengrenze

Abb.2 Phasendiagramme der Systeme ZrO₂-MgO, ZrO₂-Y₂O₃ und ZrO₂-CeO₂

(b) t-m Umwandlung

Die t-m Umwandlung wurde zuerst von Ruff und Eberst /10/ im Jahr 1929 mithilfe der Röntgenbeugung untersucht. Seitdem, und besonders in den letzten 30 Jahren ist diese Umwandlung sehr intensiv untersucht worden. Die Umwandlung verläuft martensitisch und ist durch folgende Charakteristik gekennzeichnet /11/:

- (1) Die t-m Umwandlung ist athermisch, d.h. sie findet nicht bei konstanter Temperatur statt, sondern über einen Temperaturbereich. Das Ausmaß der Umwandlung ändert sich mit der Variation der Temperatur, nicht jedoch mit der Zeit bei konstanter Temperatur /12/.
- (2) Die Geschwindigkeit der Umwandlung kann bis zu Schallgeschwindigkeit im Festkörper erreichen /13/. Die DTA-Untersuchung /14/ zeigt einen für martensitische Umwandlung typischen Reaktionsverlauf ("burst-like") bei der Abkühlung.
- (3) Die Umwandlung ist mit einer sehr starken thermischen Hysterese verbunden /11,14/. Die m-t Umwandlung beginnt bei 1170°C, während die t-m Umwandlung zwischen 850°C und 1000°C stattfindet.

(4) Röntgenuntersuchungen an Einkristallen zeigen die diffusionslose Umwandlung durch Abscherung, wobei die Atome ihre Nachbarnatome in beiden Phasen beibehalten /15/. Die Verschiebung der Atome ist kleiner als der Zwischenatomabstand mit hauptsächlich 0-Verschiebung und sehr kleiner Zr-Verschiebung /16,17/.

(5) Folgende Orientierungsbeziehungen zwischen t- und m-Phasen wurden festgestellt /17,18,19/:

$$(100)_m // (110)_{fct} \quad \text{und} \quad [010]_m // [001]_{fct}$$

bei Temperaturen über 1000°C, und

$$(100)_m // (100)_{fct} \quad \text{und} \quad [001]_m // [001]_{fct}$$

bei Temperaturen unter 1000°C /20,21/.

(6) Folgende Habitusebenen und invariante Gitterbeziehungen wurden bestimmt /18,19/:

	Habitusebene	Invariante Gitterbeziehung
Lamellenförmiger Martensit:	$(671)_m, (761)_m$	(110) [001]
Plattenförmiger Martensit.	$(100)_m$	(110) [110]

Die Thermodynamik der t-m Umwandlung ist sehr weitgehend untersucht worden /22-24/. Die Änderung der freien Energie bei der t-m Umwandlung ΔG_{t-m} eines Teilchens in einer Matrix, die auch als treibende Kraft für die t-m Umwandlung betrachtet werden kann, läßt sich durch folgende Formel beschreiben:

$$\Delta G_{t-m} = - \Delta G_C + \Delta U_d + \Delta U_S \quad (1)$$

wobei die ΔG_C , ΔU_d und ΔU_S jeweils die Änderung der chemischen Energie, der Verzerrungsenergie und der Oberflächenenergie darstellen. Die chemische Energie ΔG_C ist im wesentlichen von der Temperatur und der chemischen Zusammensetzung wie z.B. dem Gehalt der Stabilisatoren (Y_2O_3 , CeO_2 , MgO u.s.w.) abhängig. Im Unterschied dazu ist die Verzerrungsenergie ΔU_d weniger empfindlich gegen die Temperatur und die chemische Zusammensetzung, sondern stark von den elastischen Eigenschaften der m-ZrO₂ Phase und der umgebenden Matrix abhängig. Außerdem haben Eigenspannungen in der t-ZrO₂ Phase bzw. die äußere Spannung einen großen Einfluß auf die Verzerrungsenergie. Die Oberflächenenergie ΔU_S ist von der Teilchengröße abhängig, woher eine kritische Teilchengröße existiert, oberhalb der die t-m Umwandlung spontan stattfindet.

Bzgl. der Kinetik, d.h. der Keimbildung und des Fortschritts der martensitischen t-m Umwandlung sind zwei widersprüchliche Theorien in der Diskussion: Die klassische Theorie nach Chen und Chiao /25-27/ und die nichtklassische Theorie nach Heuer und Rühle /28/. Beide Theorien stimmen überein, daß die Umwandlung durch die Keimbildung kontrolliert ist, und die Eigenspannungen bzw. äußere Spannungen, solange sie das gleiche Vorzeichen wie die Komponenten des Umwandlungstensors ϵ_{ij} haben, die Keimbildung begünstigen. Der Unterschied zwischen beiden Theorien besteht darin, daß die Keimbildung nach der klassischen Theorie ein heterogener Prozeß ist, d.h. die Keimbildung findet an Gefügefehlern wie z.B. an Gitterfehlern, Mikrorissen sowie an den Stellen, wo der Gehalt der Stabilisatoren (Y_2O_3 , CeO_2 u.s.w.) niedriger als der mittlere Wert ist, statt. Nach nichtklassischer Theorie soll die Keimbildung ein homogener Prozeß sein.

2.1.2 Stabilisierung der t-ZrO₂-Phase

Wie in der Gleichung (1) dargestellt ist, kann die t-m Umwandlung durch die Variation der Stabilisatoren, der Korngröße sowie der elastischen Eigenschaften der Matrix kontrolliert werden. Gao et al /29/ und F.F.Lange /30/ haben in ihren Darstellungen des Zusammenhangs zwischen der Teilchengröße bzw. der Korngröße, des Y_2O_3 -Gehaltes und der Phasenzusammensetzung im System ZrO_2 - Y_2O_3 deut-

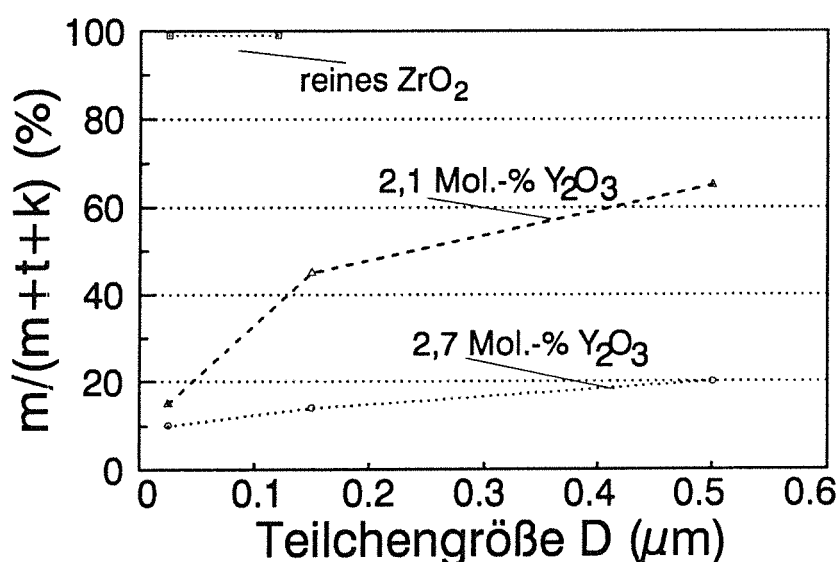


Abb.3 Anteil der m-ZrO₂ Phase in Abhängigkeit von der Teilchengröße im Ausgangspulver /29/

lich gezeigt (Abb.3 und 4), daß die t-ZrO₂-Phase mit abnehmender Teilchengröße bzw. Korngröße (ΔU_S -Effekt) und zunehmendem Y₂O₃-Gehalt (ΔG_C -Effekt) stabilisiert werden kann. Im Sinterkörper spielt zusätzlich die physikalische Stabilisierung durch die Ver-

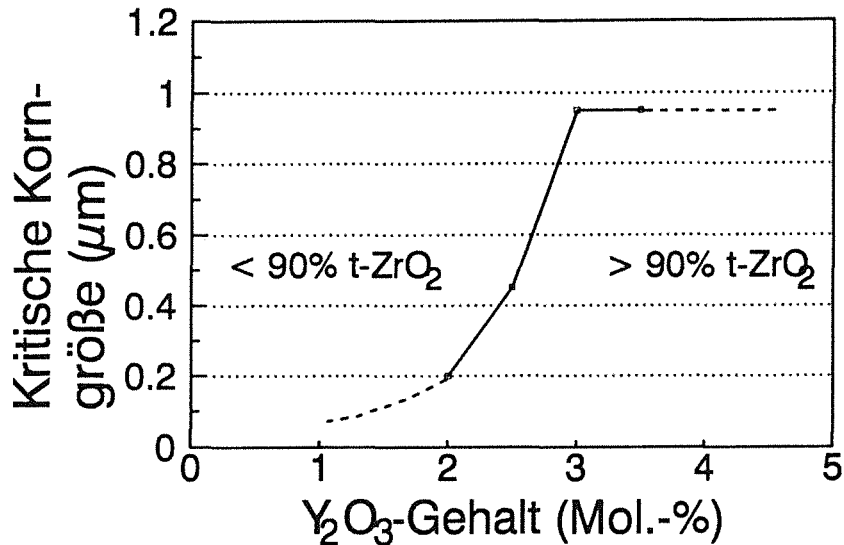


Abb.4 Kritische Korngröße in Abhängigkeit vom Y₂O₃-Gehalt für die Stabilisierung der t-ZrO₂ Phase im Sinterkörper /30/

zerrungsenergie ΔU_d eine Rolle, was sich in der unterschiedlichen kritischen Teilchen- bzw. Korngröße der Pulver und der Sinterkörper widerspiegelt.

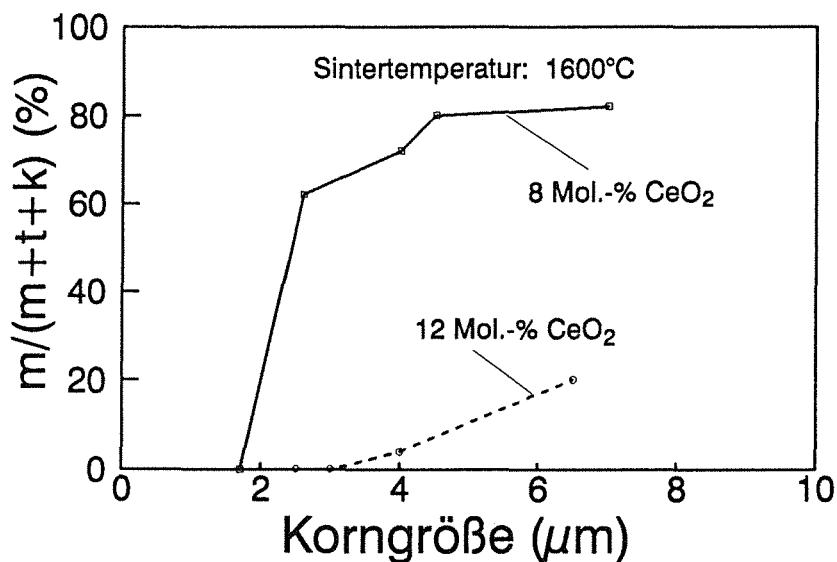


Abb.5 Anteil der m-ZrO₂ Phase in Abhängigkeit von der Korngröße und dem CeO₂-Gehalt im Sinterkörper /31/

Ähnliche Zusammenhänge zwischen dem Anteil der t-ZrO₂-Phase, der kritischen Korngröße und dem Gehalt der Stabilisatoren sind auch im System ZrO₂-CeO₂ zu beobachten. Wie in Abb.5 /31/ dargestellt ist, liegen die kritische Korngrößen für 8 und 12 Mol.-% CeO₂ jeweils bei 3 und 4 μm. Diese größere kritische Korngröße für die Stabilisierung der t-ZrO₂-Phase im Vergleich zu der des Systems ZrO₂-Y₂O₃ liegt in der ΔG_c begründet.

2.2 Umwandlungsverstärkung und R-Kurven-Verhalten

2.2.1 Mechanismen der Umwandlungsverstärkung

Eine Vielzahl von Mechanismen ist verantwortlich für die außergewöhnlich guten Eigenschaften umwandlungsverstärkter Keramiken. Der Argumentation von Evans /32/ folgend kann man prinzipiell drei Hauptverstärkungsmechanismen benennen: die Verstärkung durch t-m Phasenumwandlung, die Verstärkung durch Mikrorisse und die Verstärkung durch Rißwechselwirkung. Da in vorliegender Arbeit nur Y-TZP(A) und Ce-TZP Werkstoffe untersucht wurden, für die die Umwandlungsverstärkung eine wesentliche Rolle spielt, wird im folgendem nur die Wirkungsweise der Umwandlungsverstärkung dargestellt.

Theoretische Modelle über die Umwandlungsverstärkung wurden von Evans et al und Mc.Meeking et al /32-36/ aufgestellt. Sie haben die Mechanismen der Umwandlungsverstärkung sowohl unter dem Aspekt der Mechanik als auch der Thermodynamik und Energie-Bilanz analysiert. Unter dem Aspekt der Mechanik betrachten sie die Umwandlungsverstärkung als Behinderung der Rißausbreitung (Abb.6), die auf die Nichtlinearität der σ-ε-Kurve bei der kritischen Spannung für die t-m Umwandlung $\sigma_{c,t-m}$ zurückzuführen ist (Abb.6-b). Aufgrund der t-m Umwandlung tritt eine Diskontinuität in Form der Umwandlungsdehnung e_{ij} auf (die Scherung wird hier nicht berücksichtigt), die zur Erniedrigung der Spannung (Abb.6-c) vor der Rißspitze innerhalb der Umwandlungszone (Abb.6-a) und dadurch zur Rißbehinderung führt. Unter dieser Annahme wurde anhand zweier Konfigurationen der Umwandlungszone die Umwandlungsverstärkung analysiert und abgeleitet, daß die spannungsinduzierte t-m Umwandlung bzw. die Umwandlungszone vor der Rißspitze allein (Abb.7-c) zu keiner Erhöhung der Rißzähigkeit führt. Die Erhöhung der Rißzähigkeit ist erst dann zu erwarten, wenn sich der Riß in die Umwandlungszone

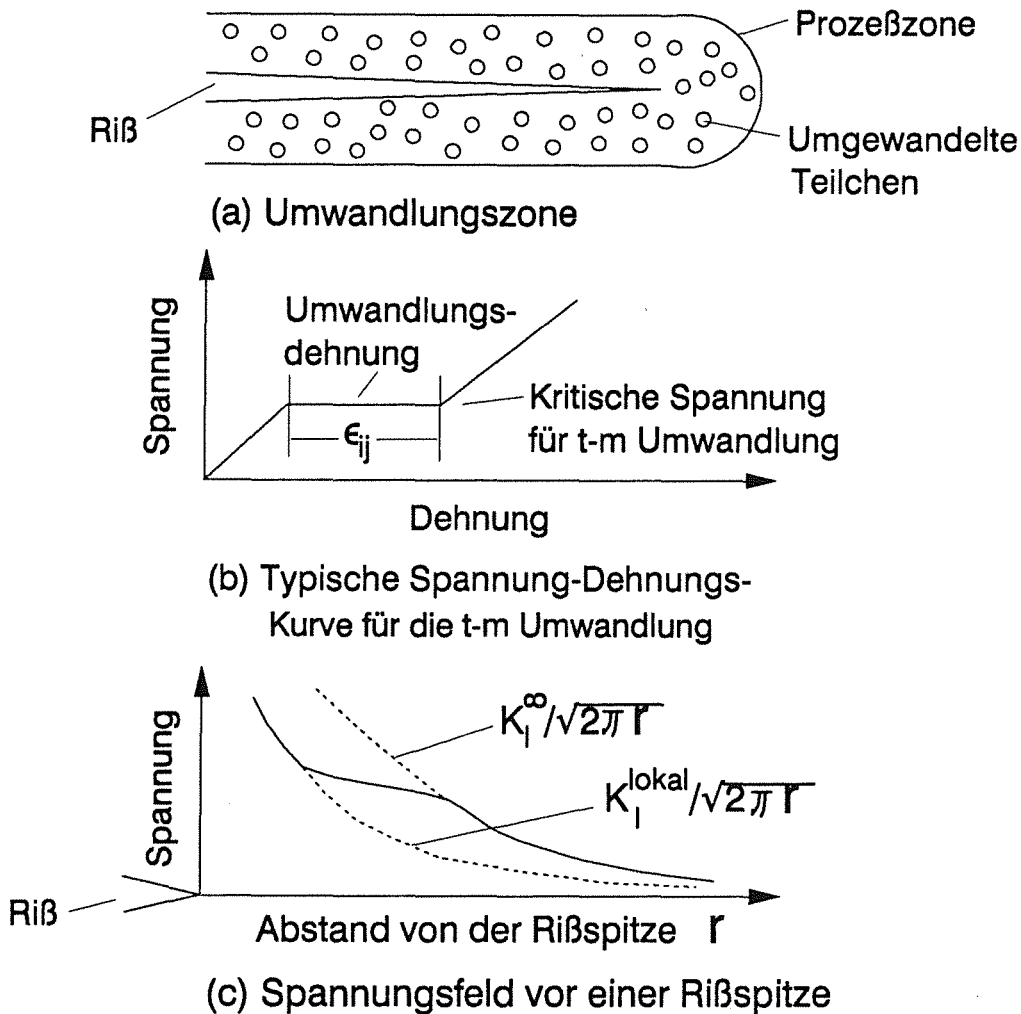


Abb.6 Schematische Darstellung der Umwandlungsverstärkung nach Evans /32/

hinein ausbreitet, d.h. daß die Umwandlungszone sowohl vor als auch hinter der Rißspitze vorhanden ist (Abb.7-a). Im diesem Fall ist ein (ansteigendes) R-Kurven-Verhalten zu erwarten (Abb.7-b). Der Plateauwert wird erst nach einer Rißausbreitung von etwa 5 facher Dicke der Umwandlungszone erreicht, der durch die folgende Formel angegeben wird:

$$\Delta K = \Gamma(\Delta a/h, \nu) \cdot E \cdot e^T \cdot V_f \cdot \sqrt{h} / (1 - \nu) \quad (2)$$

wobei ΔK , $\Gamma(\Delta a/h, \nu)$, E , e^T , V_f , h und ν jeweils die Erhöhung der Rißzähigkeit gegenüber der Rißzähigkeit der Matrix, ein von der Rißausbreitung Δa bzw. der Entwicklung der Umwandlungszone h sowie der Poisson Zahl abhängiger Faktor, der E-Modul, die Umwandlungsdehnung, der Anteil der t-m Umwandlung, die Dicke der Umwandlungszone und die Poisson Zahl bedeuten.

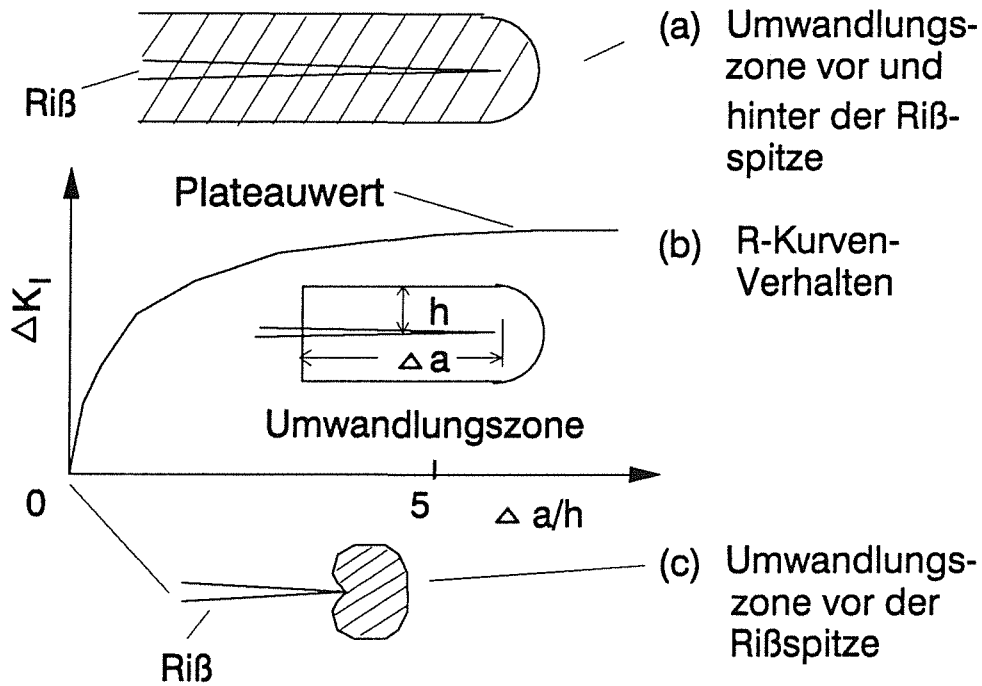


Abb.7 Schematische Darstellung der Umwandlungszone und des R-Kurven-Verhaltens nach Evans /32/

Nach Evans et al nimmt der $\Gamma(\Delta a/h, \nu)$ Faktor mit der Rißausbreitung bzw. der Entwicklung der Umwandlungszone zu und nähert sich nach einer Rißausbreitung von etwa 5 facher Dicke der Umwandlungszone h einem asymptotischen Wert; dieser Wert liegt bei 0,21, wenn nur die mit der Umwandlung verbundene Dehnung berücksichtigt wird.

Thermodynamische Überlegungen nach dem Griffith-Konzept /35,36/ oder über das Energie-Bilanz-Integral /37/ konnten Gleichung (2) nachvollziehen und bestätigen.

2.2.2 R-Kurven-Verhalten

Aus der theoretischen Betrachtung nach Gleichung (2) ist ersichtlich, daß das R-Kurven-Verhalten eine wesentliche, charakteristische Folgerung der Umwandlungsverstärkung darstellt. Die wichtige Bedeutung des R-Kurven-Verhaltens besteht u.a. darin, daß es die theoretischen Grundlagen der Umwandlungsverstärkung mit ihren Auswirkungen auf die komplizierte Festigkeit-Rißzähigkeit-Beziehung (siehe Kapitel 2.3) sowie auf das Ermüdungsverhalten (siehe Kapitel 2.5) verknüpft hat.

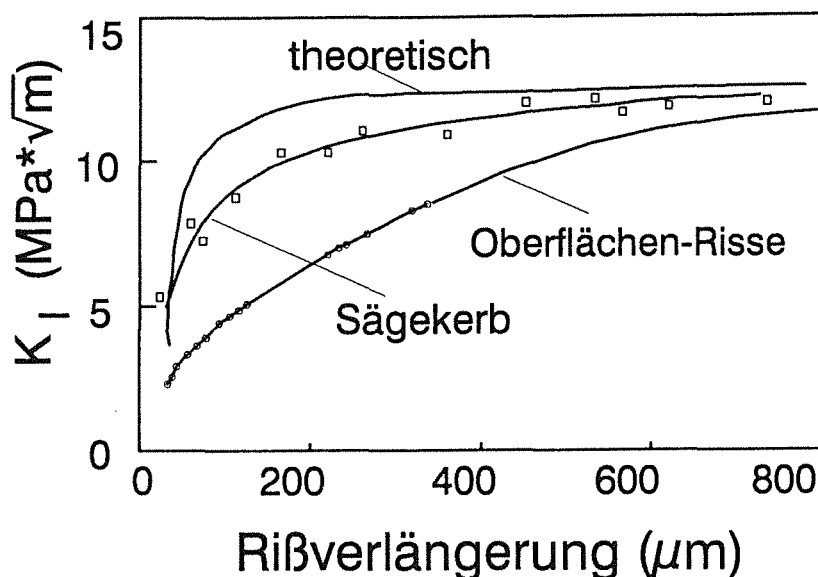


Abb.8 R-Kurven-Verhalten von umwandlungsverstärkten Mg-PSZ Keramiken; Theoretischer Verlauf nach Evans /32/ und gemessener Verlauf nach Swain /41/

M.V. Swain et al /38-41/ und Steinbrech et al /42/ haben die R-Kurven von Mg-PSZ sowohl mit Sägekerb als auch mit Oberflächenrissen gemessen und dies mit der theoretischen Vorhersage verglichen. Wie in Abb.8 dargestellt ist, stimmt die theoretische R-Kurve mit den gemessenen R-Kurven qualitativ überein. Der quantitative Unterschied bzgl. der Steigung zwischen den theoretischen und den gemessenen R-Kurven wurde damit begründet, daß die Herleitung der theoretischen R-Kurve davon ausgeht, daß sich der Riß aus einem umwandlungsfreien Ausgangszustand, bei einer konstanten Spannungsintensität K_I ausbreitet. In Wirklichkeit kann der Riß jedoch nur bei ansteigenden K_I -Werten wachsen, was zur erniedrigten Steigung der R-Kurve führen kann. Von großer Bedeutung ist hier auch die Erniedrigung der R-Kurve, wenn sie an Oberflächenrissen anstatt an Rissen, die von Sägekerben ausgehen, gemessen wird. Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Methoden besteht darin, daß bei der R-Kurven-Messung mit Oberflächenrissen die spannungsinduzierte t-m Umwandlung an der Zugseite der Biegeprobe lokal, d.h. nicht homogen stattfindet, während sie bei Proben mit Sägekerb an der Kerbspitze homogen erfolgt. Diese lokalisierte t-m Umwandlungszone muß von der gut definierten Umwandlungszone um einen Makroriß in der Modellbeschreibung (siehe Abb.6-a) unterschieden werden, wonach die Erhöhung der Rißzähigkeit und damit verbunden die Rißbehinderung durch die Umwandlungsdehnung verursacht und in der

Gleichung (2) beschrieben wird. Im Unterschied dazu spielen die Eigenspannungen bei der lokalisierten t-m Umwandlungszone eine zusätzliche Rolle für die Spannungsintensität an der Zugseite der Biegeprobe (die Eigenspannung bei einem Makroriß mit Sägekerb ist unter äußerer Belastung gleich Null). Nach M.V.Swain et al /41/ und Cook et al /43/ begünstigt die Zugeigenspannung im lokalen Bereich der t-m Umwandlungszone die Rißinitiierung und die Rißausbreitung in der Anfangsphase der Rißausbreitung, ihre Auswirkung nimmt jedoch mit zunehmender Rißlänge ab. M.V.Swain et al und Cook et al haben diese Zugeigenspannung im lokalen Bereich als mikroskopische Triebkraft für die Rißinitiierung und Ausbreitung definiert. Der Unterschied zwischen den R-Kurven mit Oberflächenrissen und mit Makrorissen (Sägekerb) wird durch diese mikroskopische Triebkraft verursacht. Diese R-Kurve mit Oberflächenrissen hat gegenüber den konventionell gemessenen R-Kurven aus Makrorissen (z.B. Sägekerb) vor allem den Vorteil, daß sie die bruchmechanische Beschreibung des Werkstoffverhaltens näher mit den Gefügeparametern (in diesem Fall der t-m Umwandlung) verbindet.

2.3 Entwicklung und Optimierung von ZrO₂-haltigen umwandlungsverstärkten Keramiken

Die Gefüge der ZrO₂-haltigen, umwandlungsverstärkten Keramiken können nach N.Claussen /44/ in verschiedenen Typen klassifiziert werden. Davon haben drei technische Bedeutung erlangt:

ZTC (Zirconia Toughened Ceramics): ZrO₂ ist in einer keramischen Matrix dispergiert und dessen Wechselwirkungen mit der Matrix werden ausgenutzt für die Verstärkung der Matrix /45-50/. Die größte technische Bedeutung hat das ZTA (Zirconia Toughened Alumina) erlangt, das vor allem als Schneidwerkstoff eingesetzt wird. Optimale mechanische Eigenschaften wurden bei 15 Vol.-% intergranularen ZrO₂ Einlagerungen mit Festigkeiten bis 1300 MPa (4 PB nach /44/) und Rißzähigkeiten /51/ bis $10 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ durch heißisostatisches Pressen erzielt, was mehr als eine Verdoppelung der Eigenschaftswerte im Vergleich zu reinem Al₂O₃ bedeutet.

PSZ (Partially Stabilized Zirconia): PSZ gehört zu den teilstabilisierten ZrO₂-Keramiken und kann im System ZrO₂-MgO, ZrO₂-CaO und

ZrO_2 - Y_2O_3 hergestellt werden. Durch Sintern bei hohen Temperaturen (ca. $1700^\circ C$) im kubischen Homogenitätsbereich entstehen große kubische Körner (ca. $60 \mu m$). Durch eine Wärmebehandlung im tetragonal-kubischen Zweiphasengebiet werden kohärente, tetragonale Ausscheidungen durch eine Diffusionsreaktion erzeugt /52,53/. Durch Optimierung der Wärmebehandlung bzw. der Größe der tetragonalen Ausscheidungen kann man die Festigkeit zwischen 300 und 700 MPa und die Reißzähigkeit zwischen $4-18 MPa*\sqrt{m}$ variieren /54-57/.

TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystal): Das TZP Gefüge besteht nur aus tetragonalen, stabilisierten Körner und wird durch Sintern im tetragonalen Homogenitätsbereich hergestellt. In der Praxis werden TZP Gefüge oft mit Ausgangspulver unterschiedlicher Homogenität hergestellt; deswegen sind häufig auch kubische ZrO_2 Phasenanteile von weniger als 20% vorhanden. TZP läßt sich in den Systemen ZrO_2 - Y_2O_3 (Y-TZP) und ZrO_2 - CeO_2 (Ce-TZP) herstellen und weist sehr hohe Energiedissipation durch die spannungsinduzierte t-m Phasenumwandlung auf. Im System Y-TZP sind durch Variation des Y_2O_3 -Gehaltes, Zugabe von Al_2O_3 (Y-TZPA) und HIP-Verfahren Festigkeitswerte zwischen 1000 und 2400 MPa (3 Punkt Biegung) und Reißzähigkeitswerte von $5-15 MPa*\sqrt{m}$ erreicht worden /58-64/. Im Unterschied zum Y-TZP(A) sind die Ce-TZP(A) Werkstoffe durch ihre ausgeprägte Umwandlungsplastizität /65-68/ und dadurch die höchste Reißzähigkeit gekennzeichnet. Die Festigkeits- und Reißzähigkeitswerte lassen sich jeweils zwischen 300-1000 MPa und $5-18 MPa*\sqrt{m}$ einstellen /69-72/.

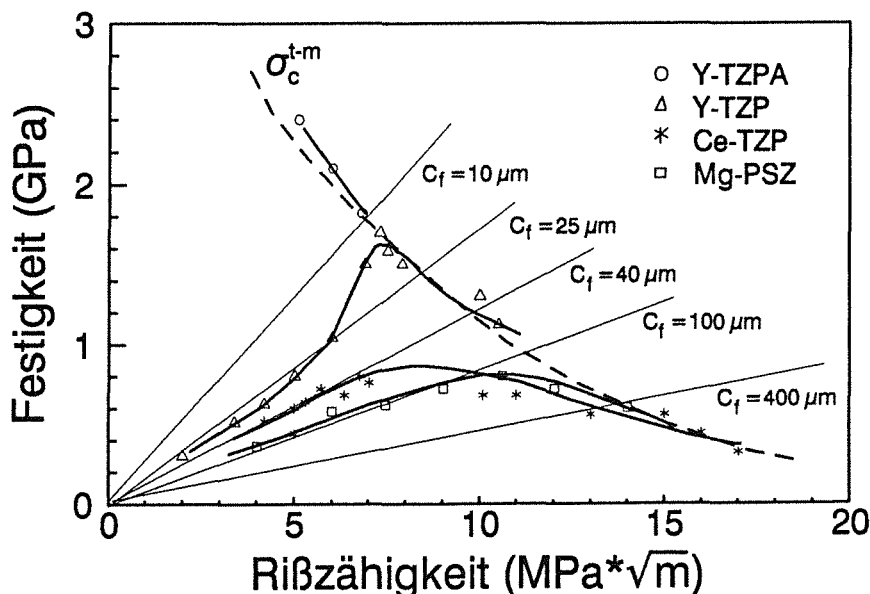


Abb.9 Zusammenhang zwischen der Festigkeit und der Reißzähigkeit von umwandlungsverstärkten Keramiken /73-75/

Die charakteristischen Merkmale der umwandlungsverstärkten Keramiken können anhand der Beziehung zwischen der Festigkeit und der Reißfähigkeit dargestellt werden. M.V. Swain et al /73-75/ haben die Beziehung zwischen der Festigkeit und der Reißfähigkeit von umwandlungsverstärkten Keramiken verschiedener Hersteller zusammenfassend behandelt. In Abb.9 ist die Festigkeit über der Reißfähigkeit verschiedener umwandlungsverstärkten Keramiken aufgetragen. Ein Maximum der Festigkeit über der Reißfähigkeit ist hier zu erkennen, was der linearen Beziehung zwischen der Festigkeit und der Reißfähigkeit nach LEBM widerspricht. Nach M.V. Swain läßt sich der Grund für diesen Tatbestand durch zwei Argumente erklären: (1) Bei Y-TZP(A) mit allgemein relativ niedrigen Reißfähigkeitswerten ist das Maximum durch den Übergang der durch die Ausgangsfehler bedingten Festigkeit (K_{IC} links vom Maximum) zur umwandlungsbedingten, d.h. durch die kritische Spannung für die spannungsinduzierte t-m Umwandlung $\sigma_{C,t-m}$ bedingten Festigkeit bestimmt. (2) Die Festigkeit bei den "zäheren" Werkstoffen wie z.B. den Mg-PSZ und Ce-TZP Werkstoffen ist durch das R-Kurven-Verhalten und damit verbunden die Größe der Umwandlungszone bestimmt. Nach theoretischer Herleitung existiert eine bestimmte Größe der Umwandlungszone, bei der das Maximum der Festigkeit auftritt.

2.4 Thermische Degradation von Y-TZP(A) Werkstoffen

Die thermische Degradation von Y-TZP Werkstoffen wurde zuerst von Kobayashi et al /76/ untersucht. Seitdem ist dieses Thema sehr intensiv und umfangreich bearbeitet worden. Matsui et al /77/ und Watanabe et al /78/ haben festgestellt, daß die thermische Degradation bzw. der Festigkeitsabfall von Y-TZP nach langzeitiger Glühung nur in einem sehr engen Temperaturintervall von 150°C bis 300°C stattfindet (Abb.10), was auf die Zunahme der m-ZrO₂ Phase während der langzeitigen Auslagerung in diesem Temperaturbereich zurückzuführen ist. Watanabe et al /78/ haben auch festgestellt, daß diese Zunahme der m-ZrO₂ Phase sehr stark von der Korngröße und dem Y₂O₃-Gehalt abhängig ist. Wie in Abb.11 dargestellt ist, existiert eine kritische Korngröße für jeden Y₂O₃-Gehalt, unterhalb derer die t-ZrO₂ Phase stabil bleibt. Es wurde auch festgestellt, daß die thermische Degradation durch die Feuchtigkeit der Atmosphäre sehr stark verstärkt wird, während die thermische De-

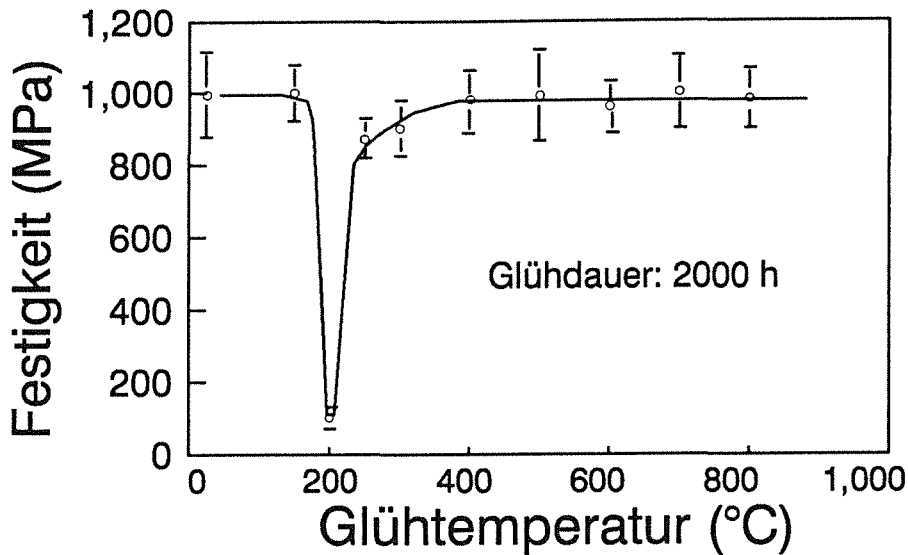


Abb.10 Festigkeit in Abhängigkeit von der Glühtemperatur der Y-TZP (3 Mol.-% Y_2O_3) Keramiken /77/

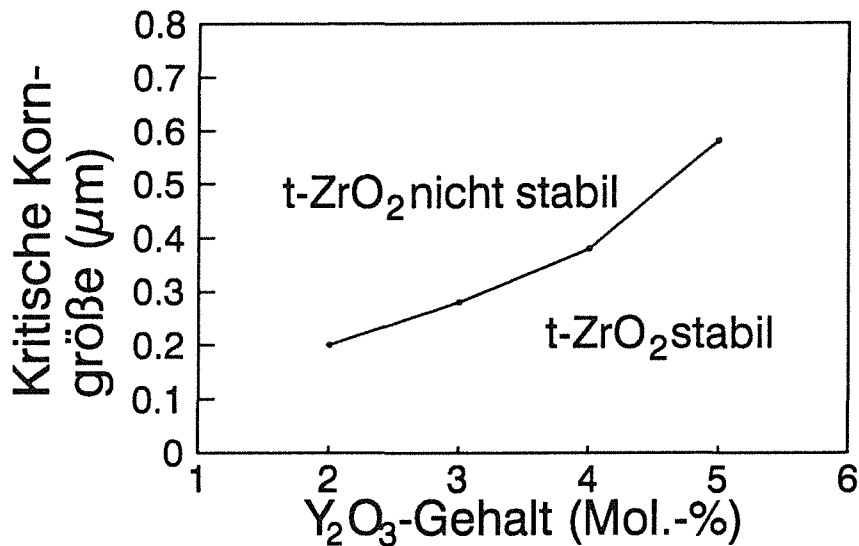


Abb.11 Kritische Korngröße in Abhängigkeit vom Y_2O_3 -Gehalt für die Stabilisierung der t-ZrO₂ Phase nach langzeitiger Glühung bei 250°C /78/

gradation bzw. die t-m Umwandlung unter Vakuum nicht stattfindet /79-83/. Untersuchungen über die Eindringtiefe der t-m Umwandlung zeigen deutlich, daß die t-m Umwandlung von Oberfläche einsetzt und mit zunehmender Glühdauer in das Probeninnere hinein fortschreitet /84/.

Kriechexperimente an Biegeproben /77/ haben gezeigt, daß die Kriechdehnung im Temperaturbereich von 175°C und 275°C ein Maximum durchläuft (Abb.12) und an der Zugseite der Probe ein höherer m-

ZrO₂ Phasenanteil als an der Druckseite auftritt. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß die thermische Degradation durch äußere Spannung verstärkt wird. Aus Abb.12 ist auch ein autokatalytischer Effekt der t-m Umwandlung bei Temperaturen unterhalb 250°C dadurch zu erkennen, daß die Kriechrate mit zunehmender Zeit zunimmt. Der autokatalytische Effekt ist bei der martensitischen Umwandlung

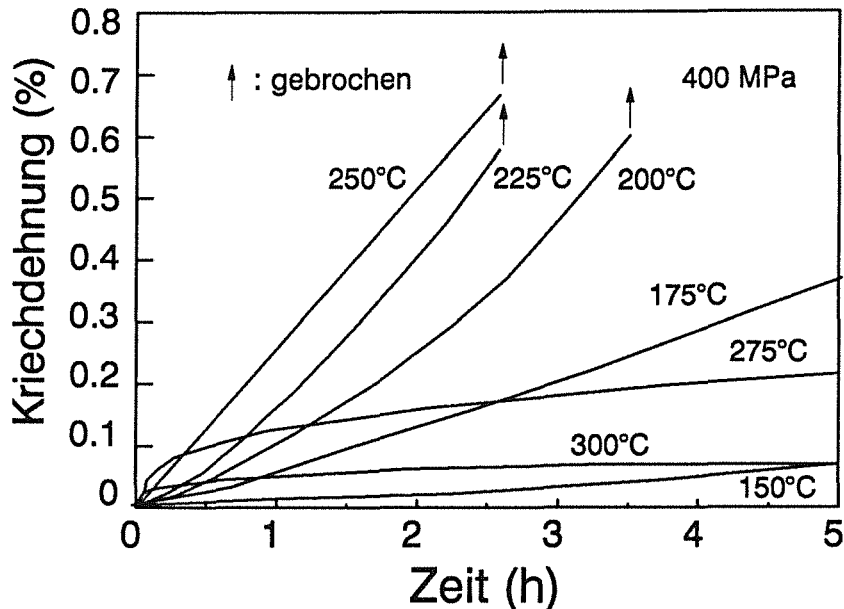


Abb.12 Kriechdehnung von Y-TZP (3 Mol.-% Y₂O₃) in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur /77/

von metallischen Werkstoffen bekannt /85,86/; er ist dadurch gekennzeichnet, daß die spätere Keimbildung der m-ZrO₂ Phase durch das Spannungsfeld in der Umgebung der schon umgewandelten m-ZrO₂ Phase induziert wird. Nach Schubert et al /87,88/ spielen Eigenspannungen wegen der Anisotropie der thermischen Ausdehnung eine wesentliche Rolle für die thermische Degradation. Es wird angenommen, daß die thermische Degradation durch Spannungskorrosion verursacht wird, was sich jedoch nicht auf die Spannungskorrosion der Glasphase bezieht.

Neben den obengenannten Untersuchungen über die Einflüsse auf das thermische Degradationsverhalten sind zahlreiche Entwicklungsarbeiten bekannt geworden, die das Ziel der Verhinderung der thermischen Degradation verfolgen. Es hat sich gezeigt /89-91/, daß die t-m Umwandlung bzw. die thermische Degradation von Y-TZP Werkstoffen durch den zusätzlichen Einbau verschiedener Oxide wie z.B. MgO, CaO, CeO₂ und Al₂O₃ verhindert werden kann (Abb.13).

Auf der Basis dieser phänomenologischen Untersuchungen haben F.F. Lange et al /92/ und M.Yoshimura et al /93/ versucht, die Mechanismen der thermischen Degradation zu untersuchen. Es wurde postuliert, daß der Wasserangriff bei der thermischen Degradation mit der Bildung von Yttriumhydroxid verbunden ist, wobei die Y^{3+} -Ionen aus dem t-Gitter herausdiffundieren. Dadurch werden Bereiche mit

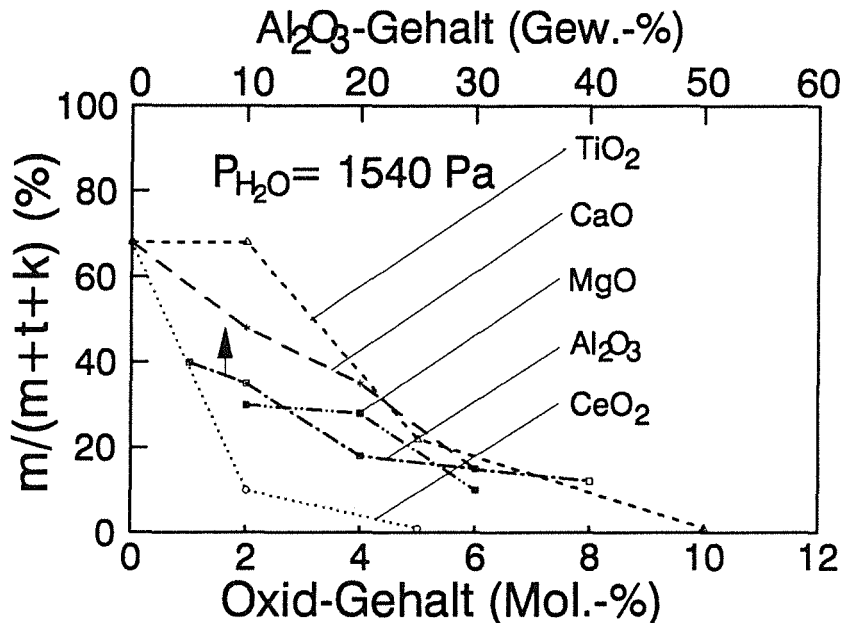


Abb.13 Verhinderung der thermischen Degradation durch Zugabe verschiedener Oxide nach 50 h Glühung bei 200°C /91/

weniger Yttrium hinterlassen, wo die t-m Umwandlung spontan stattfinden kann. Wenn die Korngröße einen kritischen Wert überschreitet, führt diese t-m Umwandlung zur Bildung von Mikrorissen; Wasser kann infolgedessen ins Innere des Werkstoffs vordringen, was zur weiteren Destabilisierung der t- ZrO_2 Phase führt. Neben dieser Theorie wurde auch festgestellt /94/, daß das Wasser die Energiebarriere für die Keimbildung der t-m Umwandlung erniedrigt und dadurch die thermische Degradation beschleunigen kann. In /95/ wurde festgestellt, daß Wasser das Kristallitwachstum der t- und m- ZrO_2 Phasen beschleunigt.

2.5 Ermüdungsverhalten

Die Ermüdung keramischer Werkstoffe und vor allem der umwandlungsverstärkten Keramiken unter statischer und zyklischer Beanspruchung hat in den letzten Jahren zunehmendes Interesse gefunden.

Nach G.Grathwohl /96/ orientieren sich die Untersuchungen an zwei zentralen Punkten:

1. Statistische Absicherung des Ermüdungseffekts. Die Notwendigkeit der statistischen Vorgehensweise ergibt sich direkt aus der immer vorhandenen und letztlich durch die Sprödigkeit bedingten Streuung der Festigkeitseigenschaften keramischer Werkstoffe. Die Absicherung des Ermüdungseffekts beinhaltet zwei wesentliche Punkte: die Identifizierung eines spezifisch-zyklischen Ermüdungseffekts bzw. seine Absetzung gegen die durch Korrosion bedingte statische Ermüdung sowie die Bestimmung der Dauerfestigkeit und/oder der Lebensdauer unter statischer und zyklischer Beanspruchung, die letztendlich das Kriterium für die technische Anwendung der Keramiken darstellt.

2. Charakterisierung des belastungs- und umgebungsspezifischen Rißwachstumsverhaltens. Hier wird entsprechend den üblichen bruchmechanischen Ansätzen die Ermüdung vor allem als Wachstumsmöglichkeit eines zuvor eingebrachten diskreten Makrorisses betrachtet und studiert. Die hauptsächlich interessierenden Aussagen sind dabei vor allem die aus den $v-K_I$ Kurven (Abb.14) bzw. $da/dN - \Delta K$ Kurven bei zyklischer Beanspruchung erhältlichen Schwellwerte K_{I0} sowie die n -Werte aus dem Potenzgesetz in Abhängigkeit von der Spannungsfunktion und den Umgebungsmedien.

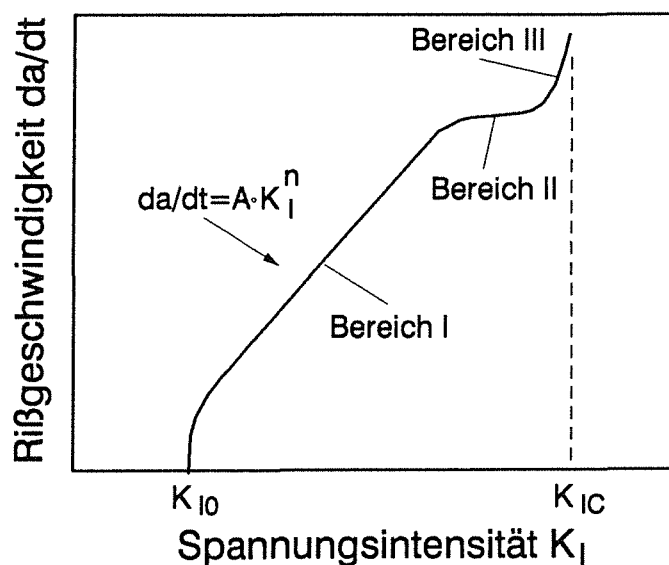


Abb.14 Schematische Darstellung der $v-K_I$ -Kurve für die unterkritische Rißausbreitung /97/

Neben diesen beiden Punkten sind die Mechanismen der Ermüdung (besonders unter zyklischer Beanspruchung) und der Einfluß der Gefügeparameter, vor allem der spannungsinduzierten t-m Umwandlung auf das Ermüdungsverhalten Gegenstand vieler Untersuchungen.

2.5.1 Unterkritische Rißausbreitung von umwandlungsverstärkten Keramiken

Die unterkritische Rißausbreitung von umwandlungsverstärkten Keramiken ist bisher nur ansatzweise untersucht worden. Pabst et al /98/ haben bei ihren DT- und dynamischen Ermüdungsversuchen festgestellt, daß bei umwandlungsfähigen Mg-PSZ (15 und 35 % t-ZrO₂) Keramiken das Potenzgesetz nur bei K_I -Werten von 80 bis 90 % der K_{IC} -Werten gültig ist. Bei höheren K_I -Werten (>90% K_{IC}) bleiben die Rißgeschwindigkeiten konstant (Abb.15). In Abb.15 ist ersichtlich,

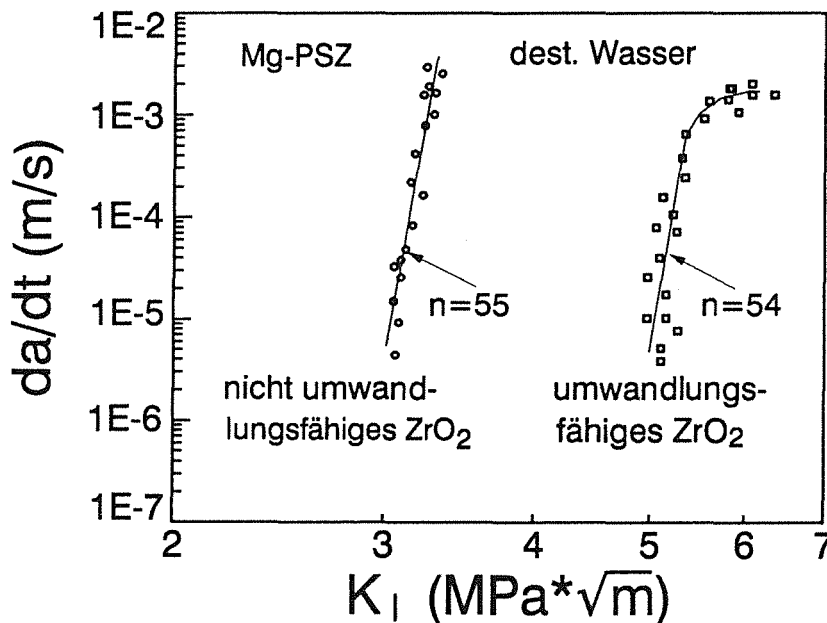


Abb.15 Einfluß der t-m Umwandlung auf die unterkritische Rißausbreitung bei Mg-PSZ /98/

daß bei Mg-PSZ nach 1500°C, 5h Glühung (nicht mehr umwandlungsfähig) die v - K_I Kurve nach links verschoben wird und kein Plateau der Rißgeschwindigkeit mehr auftritt. Interessant ist hier auch zu bemerken, daß die n -Werte in beiden Materialzuständen bei 54 unverändert bleiben. Nach Pabst et al ist das Plateau und die Verschiebung der v - K_I -Kurve auf die t-m Umwandlung bzw. die dadurch entstandene Druckeigenspannung in der Prozeßzone zurückzuführen. Die-

se Umwandlung hat jedoch keinen Einfluß auf den n-Wert für die unterkritische Rißausbreitung. Messung der Festigkeit in Abhängigkeit von der Belastungsgeschwindigkeit (dynamische Ermüdung) bei Pabst et al liefert etwa den gleichen n-Wert von 51 für die unterkritische Rißausbreitung. Auch J.D.Helfinstine et al /99/ haben dynamische Ermüdungsversuche an drei Mg-PSZ Keramiken durchgeführt und dabei n-Werte von 46 bis 68 bestimmt. Hecht et al /100/ haben dynamische Ermüdungsversuche sowohl an Luft mit 10% H₂O als auch in trockenen N₂ durchgeführt und konnten zeigen, daß die Festigkeitswerte der untersuchten Mg-PSZ Keramiken an Luft mit 10% H₂O ca. 10 % niedriger sind als die in trockenen N₂, wobei die Festigkeitswerte mit höherer Belastungsgeschwindigkeit in beiden Umgebungen höher sind als die mit niedrigerer Belastungsgeschwindigkeit. Die n-Werte betragen jeweils 71 in N₂ und 40 an Luft mit 10 % H₂O.

Im Unterschied zu den Mg-PSZ Keramiken sind die n-Werte für Y-TZP Keramiken bei verschiedenen Autoren sehr unterschiedlich. So ergeben sich n-Werte für Y-TZP mit jeweils 2, 3 und 4 Mol.-% Y₂O₃ nach Ashizuka et al /101/ aus dynamischen Ermüdungsversuchen bei Raumtemperatur mit 67, 41 und 45, während die n-Werte von zwei Y-TZP (Z-191 mit 5 Gew.-% Y₂O₃ und Z-201 mit 5,4 Gew.-% Y₂O₃) nach Hecht et al /100/ bei Raumtemperatur in trockenem N₂ jeweils 25 und -400 betragen. An Luft mit 10% H₂O-Feuchtigkeit zeigt der Z-191 Werkstoff einen n-Wert von 640. Hecht et al /100/ haben auch bei Ce-TZP Keramiken die n-Werte von 155 und 42 in trockenen N₂ und an Luft mit 10% H₂O-Feuchtigkeit bestimmt.

Negative n-Werte wurden auch an ZTA Keramiken von Hecht et al /100/ (Al₂O₃ mit 19 % ZrO₂) und Pabst et al /102/ (Al₂O₃ mit 15 Vol.-% ZrO₂) bei ihren dynamischen Ermüdungsversuchen festgestellt. Nach Pabst et al /102/ ergeben DT-Messungen aus der "konstanten Last-Methode" keinerlei Hinweis auf eine unterkritische Rißausbreitung. In beiden Literaturquellen wurde der negative n-Wert als Folge der t-m Umwandlung und dadurch entstandener Druckeigenspannung diskutiert. P.F.Becher /103/ hat das Verhalten der unterkritischen Rißausbreitung von ZTA(Y) (ZrO₂ mit jeweils 1 und 3 Mol.-% Y₂O₃ stabilisiert) mit DC Proben untersucht und dabei festgestellt, daß, ähnlich wie bei Mg-PSZ, die spannungsinduzierte t-m Umwandlung die v-K_I-Kurve zu höheren K_I-Werten verschoben hat,

ohne dabei die Steigung, d.h. den n-Wert zu ändern (Abb.16). Nach Becher kann die t-m Umwandlung, die zur Erhöhung der RiBzähigkeit K_{IC} führt, ebenfalls den Materialwiderstand gegen die unterkritische RiBausbreitung erhöhen.

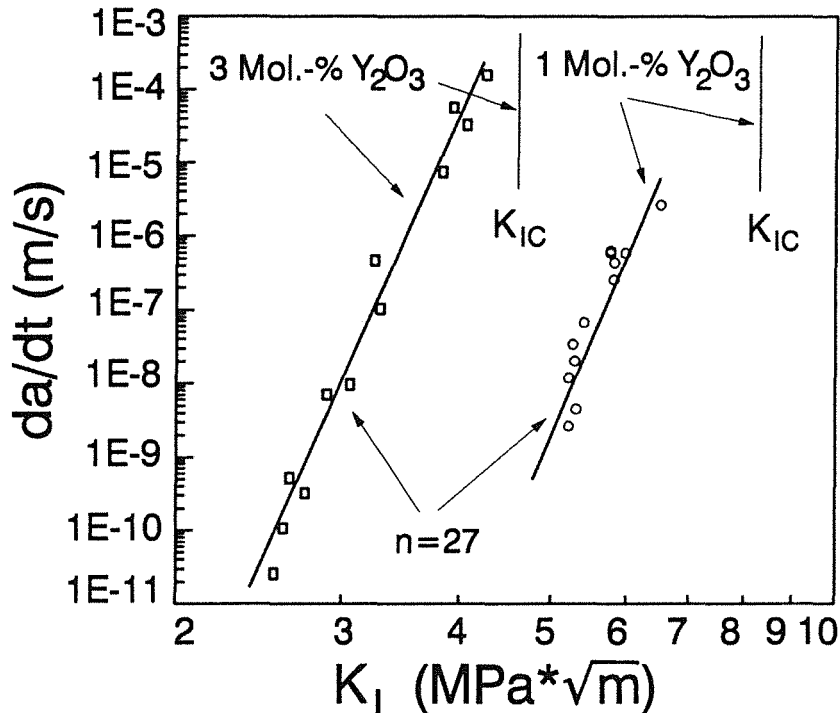


Abb.16 Einfluß der t-m Umwandlung auf die unterkritische RiBausbreitung bei ZTA(Y) /103/

2.5.2 Zyklische Ermüdung

Die Untersuchungen über die zyklische Ermüdung der umwandlungsverstärkten Keramiken beschränken sich bisher fast ausschließlich auf die Mg-PSZ Keramiken. M.V.Swain et al /104/ haben sowohl statische (4 Punktbiegung) als auch zyklische (4 Punktbiegung und Umlaufbiegung) Ermüdungsversuche an zwei Mg-PSZ (Typ MS und TS) durchgeführt, und dabei festgestellt, daß die Dauerfestigkeitswerte unter statischer Belastung jeweils bei 70% und 90% der Kurzzeitfestigkeit und die n-Werte jeweils bei 103 und 108 für MS und TS liegen. Bei ihren Vierpunkt-Biegeschwellversuchen ($R=0$ und $0,6$) haben sie n-Werte von 70-100 und 120 für MS und TS bestimmt, die Dauerfestigkeit konnte jedoch wegen der geringen Anzahl der Proben nicht angegeben werden. Im Unterschied dazu haben sie in ihren Biegeumlaufversuchen die Dauerfestigkeit jeweils von 46%(MS) und 64% (TS) und n-Werte von 36 (MS) und 34 (TS) bestimmt. Gefügeuntersuchungen

an vorher polierten Zug- und Druckseiten von Biegeschwellproben zeigten deutlich, daß lokale Gefügeschädigung bzw. Umwandlungsverformung an beiden Seiten auftreten. M.V.Swain erklärt diese Gefügeschädigung unter Druckspannung als Ursache für den zusätzlichen zyklischen Ermüdungseffekt, weist aber gleichzeitig darauf hin, daß die Mechanismen dafür weiter untersucht werden sollen.

Diese Gefügeschädigung unter zyklischer Druckbeanspruchung haben S.Suresh et al /105,106/ intensiv untersucht. Sie haben Druckschwellversuche an Mg-PSZ, Al_2O_3 , Y-TZP und Si_3N_4 mit Sägekerb durchgeführt und konnten Ribinitiation und RiBAusbreitung unter zyklischer Druckspannung, die weit unterhalb der Druckfestigkeit liegt, beobachten. Voraussetzungen und Ursachen dieser Ermüdungsprozesse sind Spannungskonzentrationen im Gefüge, Phasenumwandlungen und andere Gefügereaktionen, die zumindest teilweise irreversiblen Charakter haben. S.Suresh et al /107/ haben auch Biegeschwellversuche mit Biegeproben mit Sägekerb an Mg-PSZ und Y-TZP durchgeführt und dabei einen Selbststop-Effekt der unterkritischen RiBAusbreitung festgestellt. Beispielsweise setzt die RiBAusbreitung schon ab einer Spannungsintensität von $K_{\text{I}}=4 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ ($\Delta K=3,4 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$) ein, hört jedoch nach einer RiBAusbreitung von 10-40 μm auf. Zyklieren bis $N=100000$ bei unveränderter äußerer Spannung führt zu keiner weiteren RiBAusbreitung. Nur durch weitere Erhöhung der äußeren Last läßt sich der RiB weiter ausbreiten. Nach S.Suresh et al hängt dies mit der Umwandlungsverstärkung bzw. dem R-Kurven-Verhalten zusammen, die jedoch unter zyklischer Belastung weiter untersucht werden sollten.

Mit CT-Proben haben Ritchie et al /108,109/ statische und zyklische (Biegeschwellversuch mit $R=0,1-0,5$) Ermüdungsversuche an Mg-PSZ Keramiken nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen und dadurch unterschiedlichen K_{IC} -Werten sowohl an Luft als auch in N_2 -Atmosphäre und H_2O durchgeführt. Wie in Abb.17 dargestellt ist, liegen die Schwellwerte $K_{\text{I}0}$ unter zyklischer Beanspruchung bei 40% des K_{IC} -wertes, während sie bei der statischen Belastung in N_2 und H_2O jeweils 78% und 63% des K_{IC} -wertes betragen. Auch die RiBgeschwindigkeit ist unter zyklischer Belastung 7-8 Größenordnungen höher als die unter statischer Belastung bei gleichen K_{I} -Werten. In Abb.18 sind v - K_{I} Kurven verschiedener Mg-PSZ Keramiken dargestellt. Man erkennt hier deutlich, daß die Umwandlungsverstärkung

nicht nur die K_{IC} -Werte, sondern auch den Widerstand gegen die unterkritische Rißausbreitung erhöht. Die $K_{IO,z}$ -Werte liegen interessanterweise bei allen PSZ Keramiken bei etwa 45-50% der Plateau K_{IC} -Werte. Die Untersuchungen der zyklischen Ermüdung in H_2O , Luft und N_2 -Atmosphären haben auch gezeigt, daß, ähnlich wie bei statischer Belastung, die $K_{IO,z}$ -Werte in H_2O am niedrigsten und in N_2 -Atmosphäre am höchsten sind.

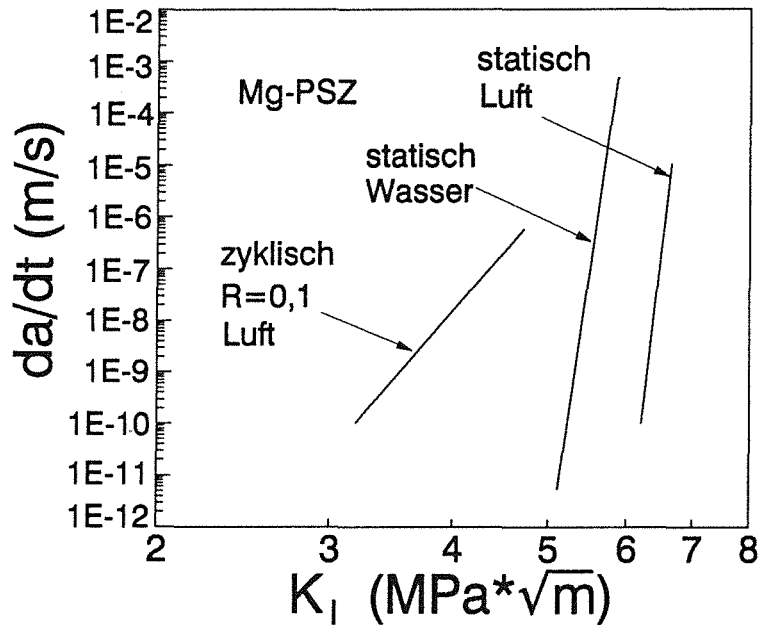


Abb.17 v - K_I -Kurven von Mg-PSZ in Abhängigkeit von der Umgebungsatmosphäre und Art der Belastung /109/

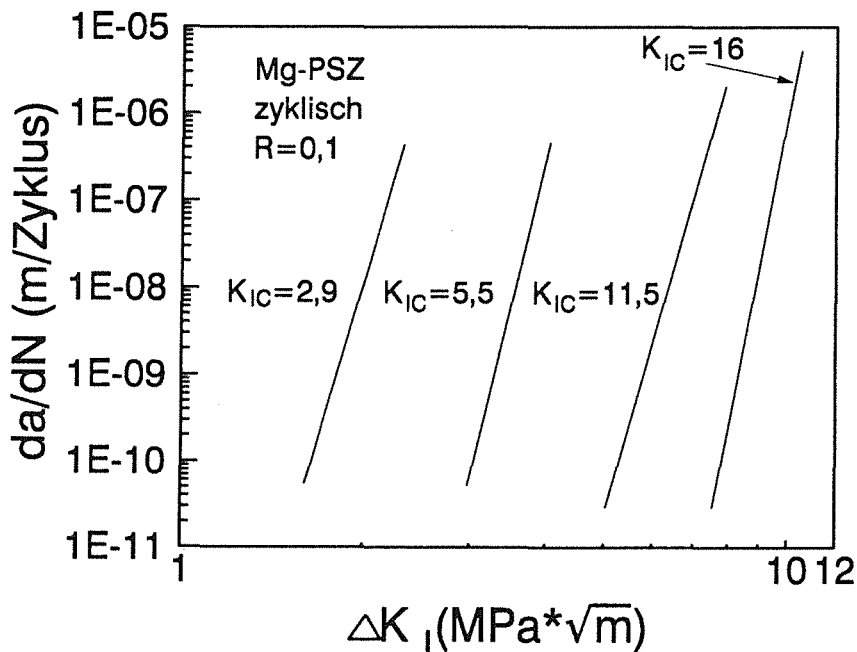


Abb.18 da/dN - ΔK_I -Kurven verschiedener Mg-PSZ unter zyklischer Belastung /108/

3 Experimentelle Durchführung

3.1 Probenherstellung

Die Herstellungsstudien sollten dazu dienen, Probenmaterialien mit systematischer Gefügevariation für Untersuchungen z.B. der mechanischen Eigenschaften, der thermischen Degradation und mechanischen Ermüdung zu erhalten. Die Gefügevariation bezieht sich u.a. auf die Variation der spannungsinduzierten t-m Umwandlung bzw. der Größe der Umwandlungszone, sowie die Veränderung der Korngröße bzw. der Fehlergröße. Dies wurde erreicht, indem einerseits die Art und Menge der Stabilisatoren wie z.B. Y_2O_3 und CeO_2 sowie des Al_2O_3 -Gehaltes variiert, und andererseits die Herstellungsbedingungen wie z.B. die Sinter- und HIP-Bedingungen verändert wurden. Als Vergleich wurden auch zwei Industriematerialien (Z-191 und ZN-100) in die Untersuchung einbezogen. Die hergestellten bzw. untersuchten Werkstoffe sind in Tabelle 5, 6 und 7 aufgelistet.

3.1.1 Pulveraufbereitung und Charakterisierung

3.1.1.1 Chemische Zusammensetzung

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der Ausgangspulver

Probenbe- zeichnung	ZrO ₂ Gew%	Al ₂ O ₃ Gew%	CeO ₂ Gew%	Y ₂ O ₃ Gew%	HfO ₂ Gew%	SiO ₂ Gew%	Fe ₂ O ₃ Gew%	Na ₂ O Gew%	Herstel- ler-Firma
TZ-2Y	96,1	0,066	—	3,74	—	0,091	0,029	0,004	Tosoh
TZ-3Y	94,7	0,088	—	5,22	—	0,007	0,005	0,005	Tosoh
TZ-3Y20A	74,8	20	—	5,22	—	0,007	0,004	0,009	Tosoh
DN-ZrO ₂	93,5	0,16	—	4,8	1,45	0,037	0,039	0,059	Dynamit-
DN-Al ₂ O ₃	—	99,5	—	—	—	0,04	0,02	0,3	Nobel
Ce-TZP	85,6	0,02	12,7	—	1,47	0,15	0,05	—	Unitec

Verschiedene Ausgangspulver von drei Firmen wurden für die Probenherstellung ausgewählt. In Tabelle 1 sind die chemischen Zusammensetzungen nach Firmen-Angaben wiedergegeben. Die Variation der Stabilisatoren wie z.B. CeO_2 (9 Mol.-%) und Y_2O_3 (2 und 3 Mol.-%) sowie der Anteil von Al_2O_3 bis zu 20 Gew.-% bieten schon vom Ausgangspulver her eine breite Basis für das unterschiedliche t-m Umwandlungsverhalten. Neben dieser gezielten Variation ist der Gehalt an Verunreinigungen sehr unterschiedlich. Beispielsweise ist der Verunreinigungsgrad bzgl. SiO_2 , Fe_2O_3 und Na_2O bei den Tosoh Pulvern sehr niedrig, mit der Ausnahme, daß der SiO_2 -Gehalt bei TZ-2Y Pulver auffällig hoch ist. Im Unterschied dazu ist der Verunreinigungsgrad von DN- und Unitec-Pulver fast eine Größenordnung höher als der von Tosoh-Pulver.

3.1.1.2 Pulveraufbereitung

Während bei Tosoh-Pulver alle Komponenten chemisch cogefällt vorliegen, mußten ZrO_2 und Al_2O_3 Pulver der Firma Dynamit Nobel mechanisch gemischt werden, um Zusammensetzungen mit jeweils 20 und 40-Gew.-% Al_2O_3 zu erhalten. Eine intensive und vor allem eine homogene Mischung dieser Zusammensetzungen wurde durch eine zwei-stündige Atrittormahlung in Isopropanol erreicht. Das reine DN- ZrO_2 Pulver wurde ebenfalls mischgemahlen, um eine einheitliche Ausgangsbedingung für das Sintern der DN-Pulver zu schaffen. Der Mahlbehälter, die Mahlkugeln und die drei rotierenden Scheiben bestehen aus Al_2O_3 der Firma Netzsch, die Antriebsachse des Rührwerks besteht dagegen aus einem Edelstahl. Bei jedem Atrittor-Mischmahlvorgang wurden 150 g Pulver, 200 g Al_2O_3 Mahlkugeln und ca. 200 ml Isopropanol in den Mahlbehälter gefüllt. Die Umdrehungsgeschwindigkeit betrug 1500 U/Min. Die mischgemahlene Pulver wurden mit den Mahlkugeln und Isopropanol zusammen 20 Stunden in einem Behälter stillgelegt. Das Pulver und die Mahlkugeln setzten sich dabei ab, so daß das Isopropanol sich absaugen ließ. Danach wurde das Pulver und die Mahlkugeln zusammen in einem Luftofen bei 130°C , 2 Stunden getrocknet. Durch Sieben kann dann das Pulver von den Mahlkugeln getrennt werden. Vor dem Atrittor-Mischmahlen wurde das Gewicht der Al_2O_3 Mahlkugeln genau bestimmt. Nach dem Sieben wurden die Mahlkugeln im Ultraschallbad mit Isopropanol gewaschen, wieder getrocknet und erneut gewogen. Die Differenz des Gewichts vor und nach dem Mischmahlen ergibt die Abriebmenge der Mahlku-

geln. Bei den Tosoh- und Unitec-Pulvern wurde keine Pulveraufbereitung vorgenommen.

3.1.1.3 Pulvercharakterisierung

(a) Teilchengrößenverteilung

Die Teilchengrößenverteilung der Pulver wurde mit der Laserbeugungsmethode gemessen. Vor der Messung wurde das Pulver in destilliertem Wasser 2 Minuten durch Ultraschall dispergiert, damit die großen, locker verbundenen Agglomerate aufgelöst werden. Die dann gemessene Teilchengrößenverteilung stellt einen relativen Vergleich dar, wie fest bzw. wie groß die Aggregate sind, die bei der Ultraschallvorbehandlung nicht aufzulösen waren.

(b) Spezifische Oberfläche

Zur Messung der spezifischen Oberfläche kam das dynamische Sorptionsverfahren zur Anwendung, das mit der BET-Gleichung ausgewertet wurde. Der Vorteil des Sorptionsverfahrens liegt dabei in der weitgehenden Unabhängigkeit von der Agglomerat- und Aggregatbildung. Aus der spezifischen Oberfläche läßt sich dann die äquivalente Teilchengröße berechnen, die der mittleren Kristallitgröße entspricht. Die Berechnung erfolgte nach folgender Formel:

$$D_a = \frac{6}{\rho * S} \quad (\mu\text{m}) \quad (3)$$

wobei ρ die Dichte in g/cm^3 , S die spezifische Oberfläche in m^2/g und D_a die äquivalente Teilchengröße in μm ist. Bei der Umrechnung wurde sphärische Form der Kristallite angenommen.

(c) REM- und TEM-Aufnahmen

Die Form, die Größe und die Größenverteilung der Agglomerate, Aggregate und Kristallite wurden am REM und TEM charakterisiert. Für die Untersuchung der Agglomerate am REM wurde das Pulver auf einen Aluminiumträger gelegt und eine leitende 0,01-0,02 μm dicke Goldschicht aufgesputtert. Vor der Untersuchung der Kristallite am TEM wurde das Pulver mit Isopropanol im Ultraschallbad 10 Minuten di-

spergiert, um die Aggregate aufzulösen. Das dispergierte Pulver wurde mit einem Kupfergitter aufgenommen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels blieb eine dünne Schicht der Kristallite auf dem Träger zurück, die sich mit dem Elektronenstrahl durchstrahlen läßt. Die Aggregate wurden an der Bruchfläche der Grünlinge am REM untersucht.

(d) Phasenanalyse

Die Phasenzusammensetzung der Ausgangspulver wurde röntgenographisch an einem Röntgen-Diffraktometer der Firma Siemens Modell D 500 untersucht. Die genaue Auswertung ist Kapitel 3.2.1.1 beschrieben.

3.1.2 Pressen und Grünbearbeitung

Zum Beginn der Arbeit stand kein großes Matrizen-Preßwerkzeug für die Herstellung der Biegeproben zur Verfügung; deswegen wurden Gummiformen aus Vulkollan mit Abmessungen von 40*50*200 mm, 5mm Wandstärke durch Eingießen angefertigt. Y-TZP und Y-TZPA Pulver wurden in die Gummiform eingefüllt und danach die Form von beiden Seiten mit Gummistopfen abgedichtet. Diese mit Pulver gefüllte, abgedichtete Gummiform wurde dann bei 400 MPa kalt isostatisch gepreßt. Die Abmessungen der Grünlinge betragen danach 20*30*60 mm³. Daraus wurden kleine Proben mit den Abmessungen 8*8*15 mm³ für den Dilatometerversuch gesägt und trocken geschliffen. Für die Herstellung von Biegeproben wurden die großen Grünlinge mit SiC Schleifpapier geschliffen, um eine bessere Planparallelität zu erhalten. Bei der Herstellung von Ce-TZP Materialien zu einem späteren Zeitpunkt stand ein großes Matrizen-Preßwerkzeug zur Verfügung. Damit wurde das Ce-TZP Pulver der Firma Unitec zuerst auf einer hydraulischen Presse bei einem Druck von 6 MPa zweiseitig zu einer Platte von 7*45*65 mm³ gepreßt und dann in einer Plastikfolie eingeschweißt und leicht evakuiert. Danach wurden die Preßlinge bei 200 MPa kalt isostatisch gepreßt. Die Abmessungen der Grünlinge betragen 6,3*52*57 mm³ nach dem kaltisostatischen Pressen. Dilatometerproben wurden nach derselben Herstellprozedur aus einer etwas dickeren Platte mit einer Form von 8*8*15 mm³ gesägt und geschliffen.

3.1.3 Sintern

3.1.3.1 Sinterversuch am Dilatometer

Das Schwindungsverhalten der verschiedenen Ausgangspulver wurde am Dilatometer (Netzsch Modell 402 E) untersucht. Damit sollte die Sinterfähigkeit der verschiedenen Ausgangspulvern untersucht bzw. verglichen sowie der Einfluß der Al_2O_3 -Zugaben auf das Sinterverhalten von ZrO_2 bestimmt werden. Weiter läßt sich der Temperatur-Zeit Zyklus für die verschiedenen Ausgangspulver bzgl. der Enddichte und der Korngröße optimieren. Bei allen Dilatometerversuchen wurde die Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit bei $5^\circ\text{C}/\text{min}$. konstant gehalten, die Endtemperatur jedoch zwischen 1300°C und 1550°C variiert. Die Sinterdauer betrug dabei 0,5 bis 2 Stunden. Die Versuche wurden an strömender Luft durchgeführt. Die Temperaturgenauigkeit betrug $\pm 1^\circ\text{C}$.

3.1.3.2 Sintern der großen Platten

Die Sinterung der großen Platten wurde in einem Luftofen durchgeführt. Dabei traten zusätzliche Probleme auf, die bei den Dilatometerversuchen nicht gegeben waren. So ist der Temperaturgradient

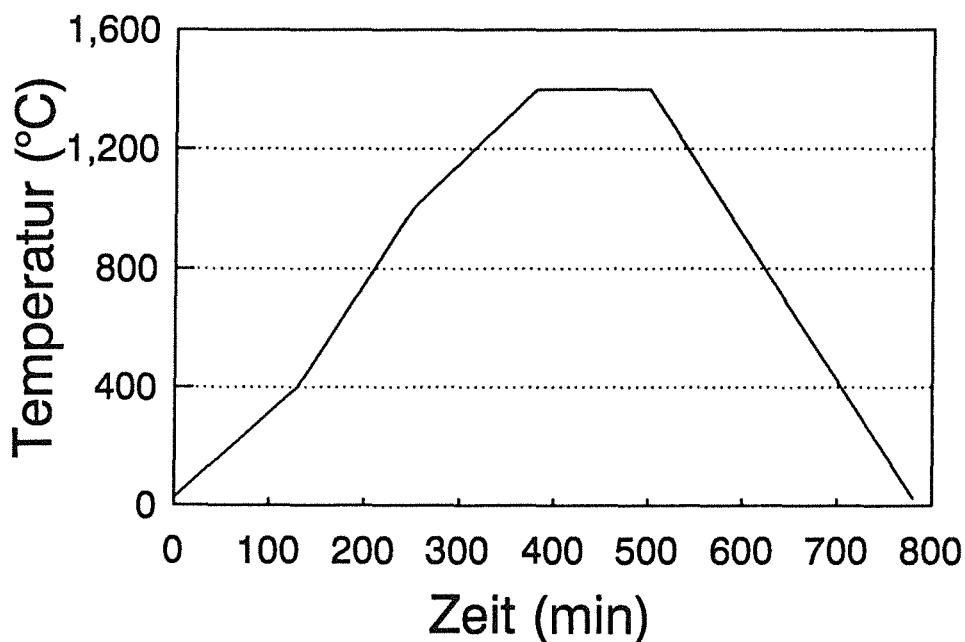
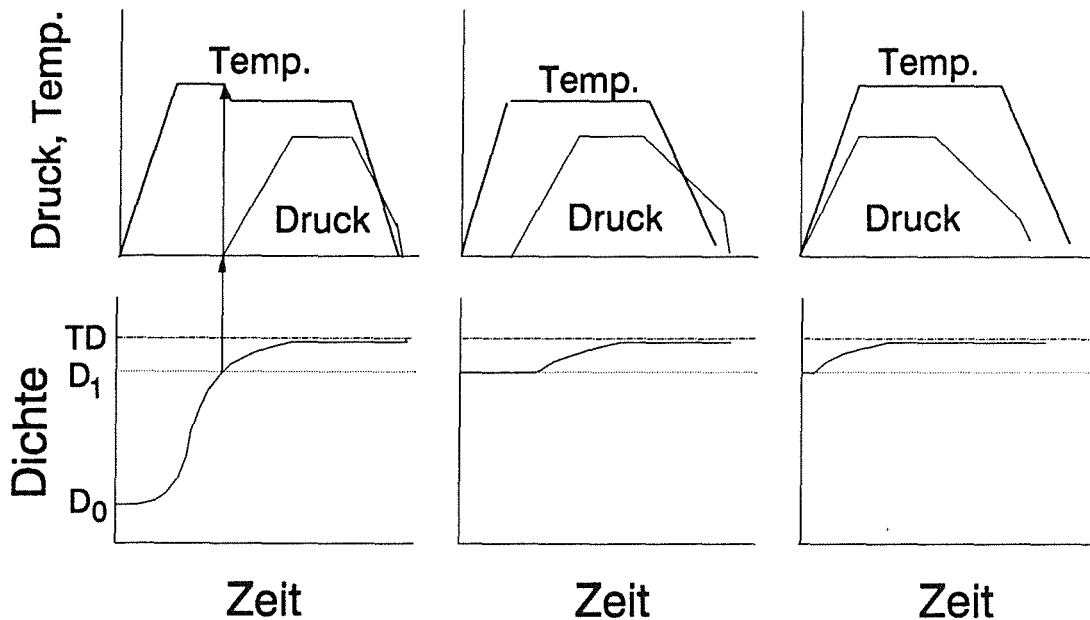


Abb.19 Typischer Temperatur-Zeit Zyklus für die Sinterung der großen Platten

in der Probe wegen des größeren Volumens und der schlechten Wärmeleitfähigkeit des ZrO_2 viel größer als in der kleinen Dilatometerprobe. Eine zu schnelle Aufheizgeschwindigkeit kann wegen des dadurch bedingten größeren Temperaturgradienten zu stark unterschiedlicher Schwindung zwischen Probenrand und Probenmitte führen, was sogar Makrorißbildung zur Folge haben kann. Deswegen wurde die große Probe dementsprechend langsam aufgeheizt. Wie in Abb.19 dargestellt, ist die Aufheizgeschwindigkeit von Raumtemperatur bis zu etwa $400^\circ C$ mit $2^\circ C/Min.$ sehr langsam, da eine schnellere Aufheizgeschwindigkeit in diesem Temperaturbereich zu einer starken Schwankung der Temperatur im Luftofen (Die Regelparameter des Luftofens sind für Temperaturen über $400^\circ C$ optimiert.) und dadurch zur Makrorißbildung der Proben geführt hätte. Bei Temperaturen über $1000^\circ C$ muß die Aufheizgeschwindigkeit wegen der sehr hohen Schwindungsrate bzw. der sehr starken Temperaturabhängigkeit der Schwindungsrate wiederum niedrig gehalten werden. Die Temperaturgenauigkeit des Luftofens betrug $\pm 5^\circ C$ bei Temperaturen über $1000^\circ C$.

3.1.4 Sinter-HIP und Nach-HIP von Y-TZP(A) Materialien

Um die Restporosität bzw. die Größe der Ausgangsfehler nach dem Sintern zu minimieren, wurde ein Teil der gesinterten Proben durch das HIPen nachverdichtet. Zum Vergleich wurden auch Sinter-HIP Versuche durchgeführt. Abb.20 stellt die Sinter-HIP bzw. Nach-HIP Parameter dar. Drei Verfahrensabläufe wurden realisiert: Sinter-HIP (SH), Nach-HIP (s) und Nach-HIP (w). Bei dem Sinter-HIP Zyklus (Abb.20-a) wurden die Proben zuerst ohne Druck bis $1340^\circ C$ aufgeheizt und bei dieser Temperatur 30 Minuten gesintert. Dabei wurde der Porenabschluß erreicht. Anschließend wurden die Proben auf $1300^\circ C$ abgekühlt und gleichzeitig wurde der Druck bis 150 MPa aufgebaut. Die Proben wurden dann bei $1300^\circ C, 150$ MPa 30 Minuten gehalten. Zum Schluß wurden gleichzeitig die Temperatur und der Druck erniedrigt. Bei dem Nach-HIP(s) Verfahren wurden die Proben zuerst bei 1300 bis $1450^\circ C$ in der HIP-Anlage unter Ar Atmosphäre, beim Nach-HIP(w) Verfahren dagegen in einem Luftofen gesintert. Danach wurden die Proben wieder auf $1300^\circ C$ aufgeheizt. Beim NH(s) (Abb.20-b) wurde der Druck erst beim Erreichen der Endtemperatur bis 150 MPa aufgebaut. Beim NH(w) (Abb.20-c) wurde der Druck gleichzeitig mit der Temperatur bis 150 MPa erhöht.



(a) Sinter-HIP (b) Nach-HIP(s) (c) Nach-HIP(w)

Abb.20 Typischer Temperatur-, Druck- und Dichte-Zeit Zyklus bei Sinter-HIP und Nach-HIP

3.1.5 Probenvorbehandlung

Aus den gesinterten großen Platten von Y-TZP(A) Materialien wurden im Lohnauftrag von verschiedenen Firmen Normbiegeproben der Abmessungen $3,5 \times 4,5 \times 45 \text{ mm}^3$ herausgetrennt und geschliffen. Die Genauigkeit der Abmessung betrug dabei in der Regel $\pm 5 \text{ }\mu\text{m}$ und die Planparallelität $\pm 0,1 \text{ }\mu\text{m/mm}$. Um die durch das Schleifen entstandenen Eigenspannungen und die spannungsinduzierte t-m Umwandlung rückgängig zu machen, wurden alle Biegeproben nach dem Schleifen bei 1300°C bis 1350°C , 2 Stunden in einem Luftofen gegläht. Die Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit betrug dabei 5°C/Min .

3.2 **Charakterisierung der hergestellten Materialien**

Die hergestellten Materialien wurden bzgl. ihrer Gefüge, der Phasenzusammensetzungen und der mechanischen Eigenschaften umfassend charakterisiert. Diese Charakterisierung stellt einerseits das Kriterium für die Qualität der Ausgangspulver und die Herstellungsbedingungen dar und ermöglicht andererseits das Verständnis des Zusammenhangs zwischen den Gefügeparametern und den mechanischen Eigenschaften.

3.2.1 Gefügeuntersuchung und Phasenanalyse

3.2.1.1 Phasenanalyse

Die quantitative Phasenanalyse wurde röntgenographisch am Diffraktometer (Siemens Modell D 500) mit Cu K α Strahlung durchgeführt. Abb.21 stellt exemplarisch das Versuchsprotokoll des Röntgendiffraktometersversuchs für die Y-TZP Probe dar. Der Anteil der monok-

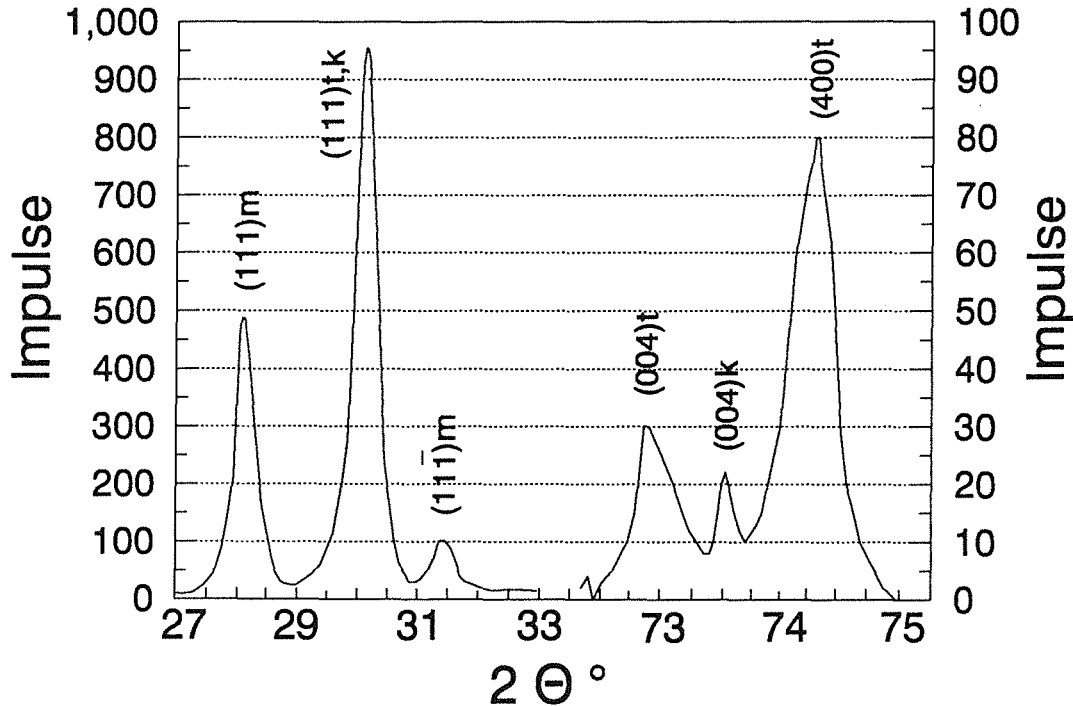


Abb.21 Röntgenographische Phasenanalyse von Y-TZP

linen ZrO₂ Phase errechnet sich nach /110/ aus dem Verhältnis der Intensitäten der (111)_m und (11 $\bar{1}$)_m Peaks zu den Intensitäten der (111)_m, (11 $\bar{1}$)_m und (111)_{t,k} Peaks:

$$m\% = \frac{I_{(111)m} + I_{(11\bar{1})m}}{I_{(111)m} + I_{(11\bar{1})m} + I_{(111)t,k}} \quad (4)$$

wobei die Intensität der Fläche unter dem jeweiligen Peak entspricht. Der Anteil der kubischen ZrO₂-Phase wurde aus dem Peak (004) nach folgender Formel berechnet:

$$k\% = \frac{I_{(004)k} * (1 - m\%)}{I_{(004)k} + I_{(004)t} + I_{(400)t}} \quad (5)$$

3.2.1.2 Gefügeuntersuchung

Die Gefüge wurden sowohl an polierten Oberflächen als auch an Bruchflächen im REM untersucht. Die Proben wurden zunächst in Epoxid eingebettet und dann auf einer automatischen Schleif- und Poliermaschine mit Diamantscheibe und SiC Schleifpapier geschliffen und danach mit Diamantpaste von 6 μm bis 1 μm Körnung poliert. Die polierten Proben wurden schließlich bei 1350°C, 2 Stunden in einem Luftofen thermisch geätzt. Während die Gefügeuntersuchungen an den polierten Oberflächen sich auf die Korngröße, Fehlergrößen und deren Verteilung konzentrierten, dienten die Bruchflächenuntersuchungen vor allem dazu, die Art des Bruchs sowie die den Bruch auslösenden Ausgangsfehler zu identifizieren bzw. zu charakterisieren. Die Y-Verteilung an polierten Oberflächen wurde mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde bei einer lateralen Auflösung von ca. 2 μm untersucht.

3.2.1.3 Dichtebestimmung

Die Dichte der Grünlinge und der gesinterten sowie der gehipten Proben wurde mit der Wasser-Auftriebs-Methode gemessen. Zunächst wurde das Gewicht der Proben an Luft M_L bestimmt. Dann wurden die Proben in flüssiges Paraffin solange getaucht, bis keine Gasblasen an der Probenoberfläche entstehen. Anschließend wurden die Proben aus dem Paraffinbad herausgenommen und sorgfältig abgewischt, wonach die offenen Poren mit Paraffin gefüllt sind. Das Gewicht der Proben mit Paraffin wurde dann jeweils an Luft $M_{p,L}$ und im destillierten Wasser $M_{p,W}$ gemessen. Die Dichte läßt sich dann nach folgender Formel berechnen:

$$\rho = \frac{M_L}{M_{p,L} - M_{p,W}} \rho_{H_2O} \quad (6)$$

wobei die Dichte von destilliertem Wasser mit $\rho_{H_2O} = 0,9978 \text{ g/cm}^3$ eingesetzt wurde.

3.2.2 Untersuchung des spannungsinduzierten t-m Umwandlungsverhaltens

Das spannungsinduzierte t-m Umwandlungsverhalten wurde röntgenographisch am Diffraktometer untersucht, indem der monokline Phasenanteil in verschiedenen Zuständen wie z.B. an geschliffenen, polierten, geschliffen und danach bei 1350°C, 2 Stunden (für Ce-TZP Materialien bei 1300°C, 1h) geglühten Oberflächen, sowie an Bruchflächen, Zug- und Druckseiten der Biegeproben bestimmt wurde. Bei den Ce-TZP Materialien wurde neben den obengenannten Untersuchungen zusätzlich das Ausmaß der spannungsinduzierten t-m Umwandlung und die Form und Größe der Umwandlungszone optisch am Lichtmikroskop mit Hilfe des Interferenz-Kontrasts untersucht.

3.2.3 Mechanische Eigenschaften

3.2.3.1 E-Modul und Vickers Härte

Der E-Modul wurde durch die Eigenschwingungsmethode nach /111/ am Gerät Grindo Sonic Typ MK3 gemessen. Dabei wurde die Grundeigenschwingung gemessen, und der E-Modul durch eine empirische Formel ermittelt:

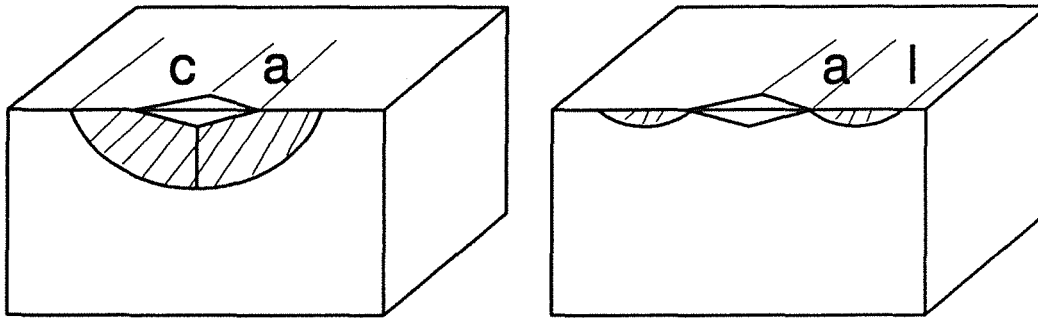
$$E = (16 \cdot M) / (R^2 \cdot B) \cdot (3933,2 \cdot (L/H)^3 + 22635 \cdot (L/H)) \quad (7)$$

wobei R ein der Schwingungsdauer der Grundschiwingung proportionaler Wert, M die Masse der Probe und B, H, L jeweils die Breite, Höhe und die Länge der Probe ist.

Die Vickers Härte wurde an polierten und danach bei 1350°C, 2 Stunden (für Ce-TZP Materialien bei 1300°C, 1 Stunde) geglühten Oberflächen bei einer Last von 98 N gemessen. Die Lasteinbringungsdauer und die Lastdauer betragen jeweils 10 Sekunden.

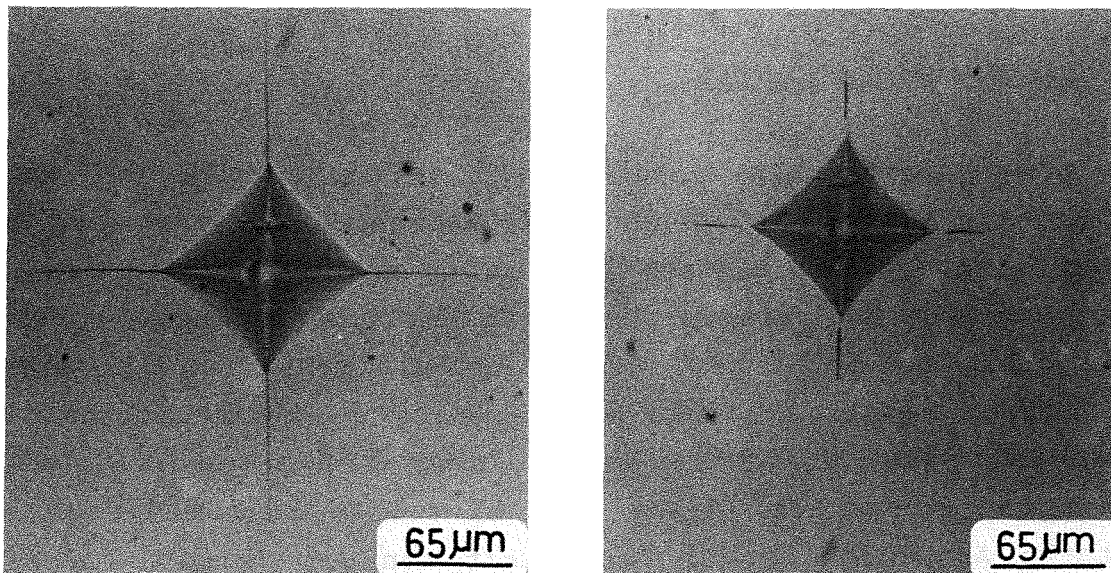
3.2.3.2 Rißzähigkeit K_{IC}

Die Rißzähigkeit K_{IC} wurde sowohl mit der Härteeindruck-Methode als auch mit der Brücken-Methode gemessen. Für den Vickers Eindruck sind zwei Rißtypen charakteristisch: zum einen der halbkreis-



(a): halbkreisförmiger Riß (b): Palmquist Risse

Abb.22 Rißtypen bei einem Vickers-Eindruck nach /112/



(a): Vickers-Eindruck

(b): Vickers-Eindruck
nach Abpolieren

Abb.23 Vickers-Eindruck und der Palmquist-Riß

förmige Riß (Abb.22-a), zum anderen der sogenannte Palmquist-Riß (Abb.22-b). Um überprüfen zu können, welcher Rißtyp bei den hier untersuchten Y-TZP(A) Materialien durch den Vickers Eindruck entsteht, wurde die Oberfläche nach dem Vickers Eindruck weiter poliert. Vergleicht man den Eindruck bzw. den Riß vor (Abb.23-a) und nach (Abb.23-b) diesem Poliervorgang, dann stellt man fest, daß bei den Y-TZP(A) Materialien Palmquist-Risse beim Eindruck entstehen. Für den Palmquist-Riß errechnet sich die Rißzähigkeit K_{IC} bei der Härteeindruck-Methode nach Niihara et al /112/ nach folgender Formel:

$$K_{IC} = \frac{0,035 \cdot H_v \cdot \sqrt{a}}{\phi \cdot (H_v / (E \cdot \phi))^{0,4} \sqrt{l/a}} \quad (8)$$

wobei H_v , E , a , l und ϕ jeweils Vickers Härte, E-Modul, halbe Eindruck-Diagonale, Palmquist-Rißlänge bzw. Konstante (ca. 3) bedeuten. Der Einfluß der Eigenspannung auf die gemessenen Rißzähigkeitswerte wurde bei dieser Eindruck-Methode dadurch untersucht, indem die K_{IC} -Werte vor und nach der Spannungsarmglühung mit gleichzeitiger Variation der Belastungen bei dem Vickers Eindruck gemessen wurden. Die Brücken-Methode ist in Kapitel 3.3 ausführlich beschrieben.

3.2.3.3 Biegebruchfestigkeit

Die Vierpunktbiegebruchfestigkeit wurde an Biegeproben der Abmessungen $3,5 \times 4,5 \times 45 \text{ mm}^3$ mit Innen- und Außenspannweite von 20 bzw. 40 mm gemessen. Um den Kanteneffekt zu vermeiden, wurden die Kanten der Zugseite der Biegeproben mit SiC Schleifpapier rund geschliffen. Für die Y-TZP bzw. Y-TZPA Materialien wurde die Messung an der Instron Modell 1360 mit einer Belastungsgeschwindigkeit von 2 N/s an Luft durchgeführt. Die späteren Ergebnisse der dynamischen Ermüdungsversuchen (siehe Kapitel 4.5.1) zeigen jedoch eine sehr starke Abhängigkeit der Festigkeit von der Versuchsdurchführung, wie z.B. von der Belastungsgeschwindigkeit und der Umgebungsatmosphäre. Deswegen wurden, um die Inertfestigkeit zu messen, die Ce-TZP Materialien an einer Instron, die mit einer Vakuumkammer ausgestattet ist, geprüft. Vor dem Versuch wurde die Vakuumkammer bis $5E-6 \text{ mbar}$ evakuiert und dreimal mit Ar-Gas mit einer Reinheit von 10^{-6} vpm gespült. Danach wurde die Festigkeit in Ar-Atmosphäre bei einer Belastungsgeschwindigkeit von 200 N/s gemessen. Die Randfaserdehnung wurde sowohl mit DMS an den Zug- und Druckseiten der Biegeproben als auch aus der Mittendurchbiegung bestimmt. Für Festigkeitsangaben wurden mindestens je 6 Proben gebrochen und daraus der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet.

3.3 **Rißwiderstand und Bruchverhalten**

Das R-Kurven-Verhalten und Bruchverhalten von einigen gezielt ausgewählten Y-TZP bzw. Y-TZPA Materialien wurde untersucht. Die Fra-

gestellungen, ob (ansteigendes) R-Kurven-Verhalten vorhanden ist, wie stark der Anstieg ist und bei welchem Rißfortschritt das Maximum des Riwiderstands erreicht wird, sind von großer Bedeutung nicht nur im Hinblick auf das vertiefte Verständnis der Mechanismen der spannungsinduzierten t-m Umwandlungsverstärkung, sondern auch für die Untersuchung des zyklischen Ermüdungsverhaltens. Durch die Variation der Versuchsbedingungen wie z.B. der Belastungsgeschwindigkeit und der Umgebungsatmosphäre kann die unterkritische Rißausbreitung direkt untersucht werden.

Bei den Ce-TZP Materialien wurde das J_R -Kurven-Verhalten und das Bruchverhalten untersucht. Zielsetzung dabei war, den Einfluß der größeren Umwandlungszone auf das Bruchverhalten der Ce-TZP Materialien zu bestimmen, und die Korelation zwischen der Festigkeit und der Rißzähigkeit zu verstehen.

3.3.1 Erzeugung langer natürlich scharfer Anrisse

Die konventionelle Technik für die R-Kurven Messung verwendet oft einen Sägekerb als Ersatz für einen Anriß. Problematik dabei besteht jedoch in der Frage, ob der Spannungszustand im Kerbgrund dem realen Spannungszustand an einer natürlich scharfen Rißspitze gleicher Länge entspricht. Nach Munz et al /113,114/ darf die Kerbbreite bzw. der Kerbradius einen kritischen Wert nicht berschreiten, der vom untersuchten Werkstoff und vor allem von der Korngröße abhängig ist. Für ultrafeinkörnige Y-TZP(A) und Ce-TZP Materialien müssen aus diesem Grund natürlich scharfe Anrisse erzeugt werden.

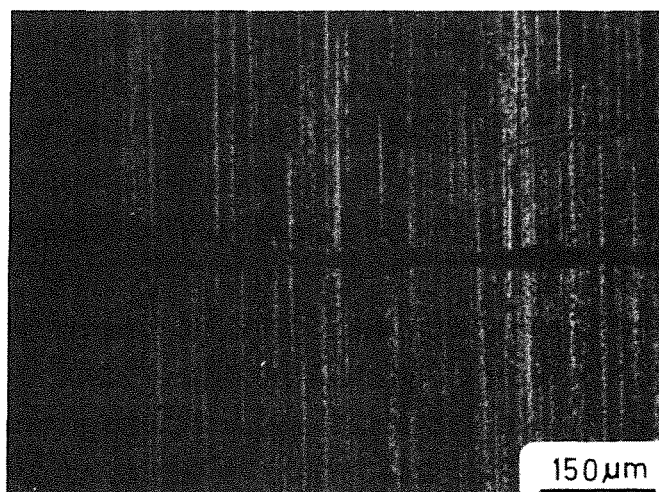


Abb.24 Erzeugung der Rißkeime durch Knoop-Eindrücke

Für die Erzeugung natürlich scharfer Anrisse wurde die sogenannte "Brücken Methode" nach /115/ verwendet. Rißkeime wurden an einer Seite der Biegeprobe durch Knoop-Eindrücke mit einer Last von 100 N eingebracht. Für die hier untersuchten Materialien mußten, um größere Rißkeime zu erzeugen und dadurch die notwendige Brückenlast zu erniedrigen, mehrere Eindrücke so über die gesamte Probenbreite eingebracht werden, daß sich die Spitzen benachbarter Eindrücke überdecken (Abb.24); andernfalls wären zur Rißerzeugung höhere Brückenlasten erforderlich, die zur Zerstörung der Probe führen könnten.

Nach der Erzeugung der Rißkeime durch Knoop-Eindrücke wurde die Probe zwischen eine Brücke und einen Amboß gelegt und mit einer hydraulischen Presse belastet (Abb.25). Während bei Y-TZP(A) Materialien der Brückenabriß bereits bei einer Last unter 50 kN schon erzeugt werden kann, entsteht bei Ce-TZP Materialien wegen ihrer

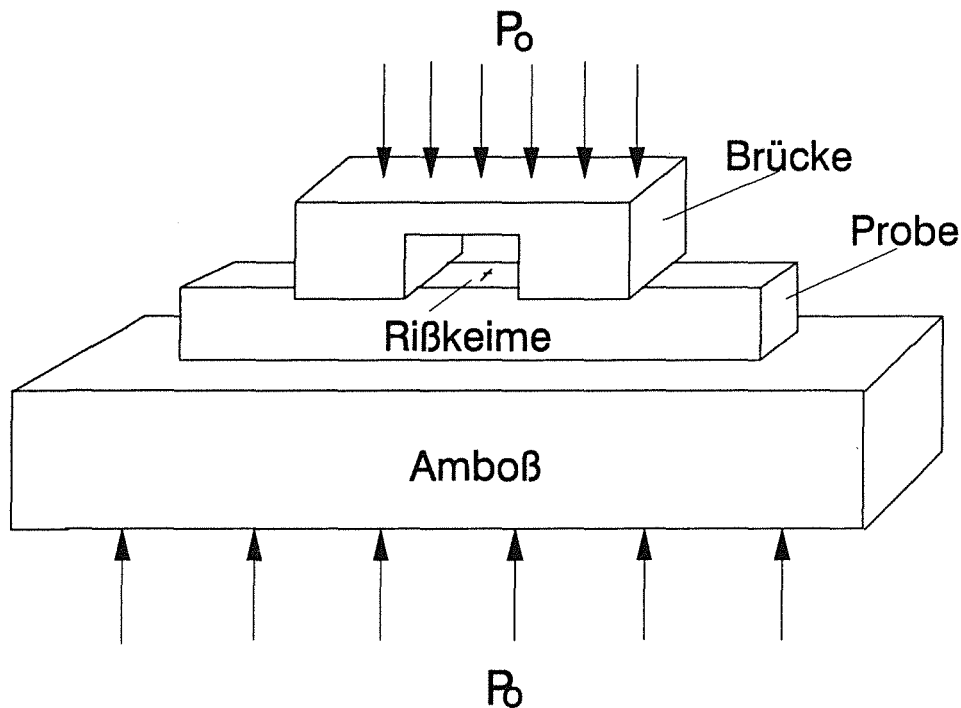
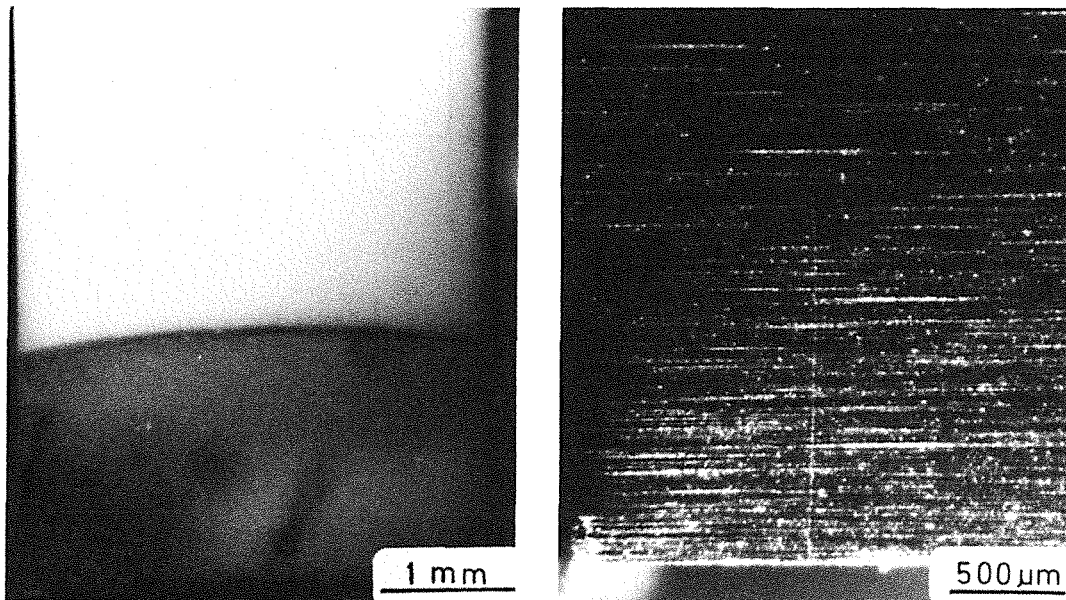


Abb.25 Schematische Darstellung der Brückenmethode

sehr hohen Rißzähigkeit selbst bei 100 kN immer noch kein Anriß. Höhere Brückenlasten führen zur Zerstörung der Probe unter der Brücke. Deswegen wurde sehr dünnes Papier unter die Probe gelegt, um die Zugspannung in der Nähe der Rißkeime bei relativ niedrigerer Brückenlast zu erhöhen. Dieser Versuch führt bei Y-TZP(A)

Materialien gleich zum katastrophalen Bruch der Probe, bei den Ce-TZP Materialien dagegen zu einer kontrollierten Rißausbreitung bis zu etwa 40-50 % der Probenhöhe. Für optimale Anrisse müssen größere Rißkeime erzeugt werden, die Brückenlast niedrig gehalten werden und vor allem eine gute Planparallelität zwischen dem Amb, der Probe und der Brücke, sowie eine völlig gleichmäßige Krafteinleitung bis zu 50 kN über die Brckenstempel sichergestellt werden. In Abb.26 ist der Brckenanri an der Bruchfläche und an der Seitenfläche einer Biegeprobe dargestellt, wie er durch



(a): Bruchfläche (b): Seitenfläche

Abb.26 Brckenanri einer Y-TZP Probe

die Optimierung der Versuchsparameter reproduzierbar erzeugt werden kann. Man erkennt deutlich, daß der Anriß sowohl in der Bruchfläche als auch an der Seitenfläche eben verläuft.

3.3.2 Messung des Rißwachstums

Für die Messung des Rißwachstums beim Dreipunkt-Biegeversuch wurde die Potential-Methode nach /116/ und die optische Methode verwendet. Für die Potential-Methode wurde die Biegeprobe mit Brckenanri einseitig mit TiC durch die PVD-Methode beschichtet. Abb.27 stellt schematisch das Meßverfahren dar. Ein konstanter Strom wurde durch die Schicht geleitet und die Rißausbreitung wurde durch die Änderung des elektrischen Potentials gemessen. Für die quantitative Messung wurde eine Kalibrierungskurve aufgestellt, indem

die Potentialänderung und die Rißausbreitung gleichzeitig gemessen wurden (Abb.28). Für die gleichzeitige Rißlängenmessung wurden Glaskeramik-Biegeproben benutzt, die unter der gleichen Bedingung wie die Keramik-Proben mit TiC beschichtet wurden. Dabei wurde je-

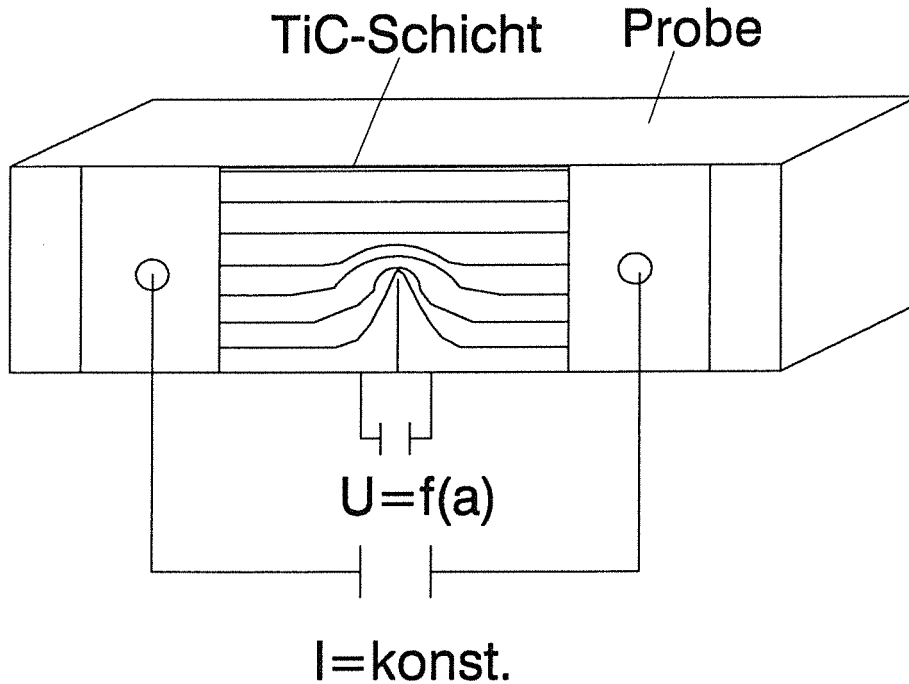


Abb.27 Schematische Darstellung der Potential-Methode für die Rißlängenmessung

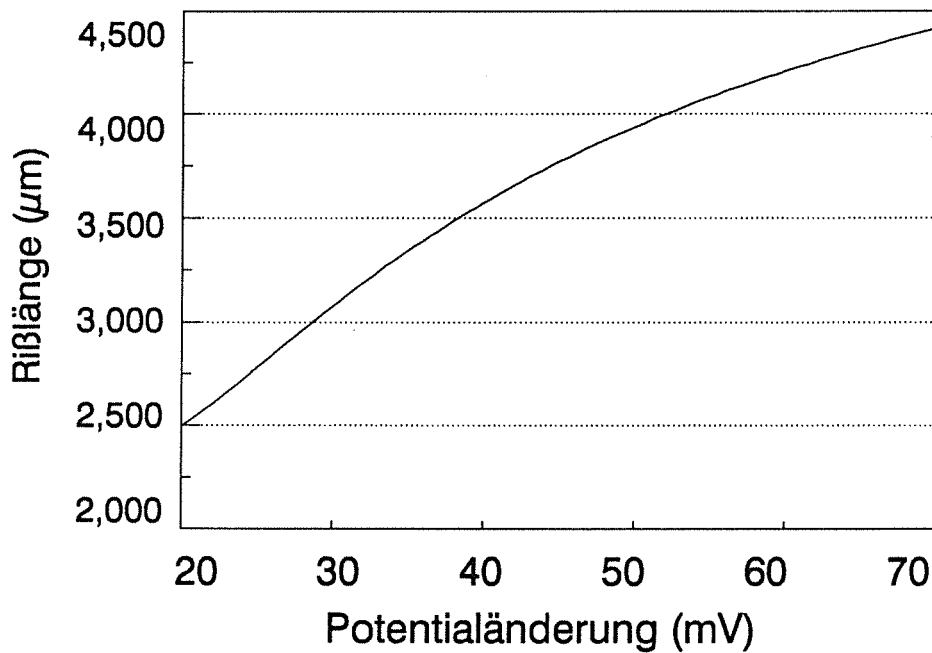


Abb.28 Kalibrierungskurve für die Rißlängenmessung

weils eine der Seitenflächen poliert, um später die Rißspitze genau erkennen zu können. Ein Lichtmikroskop wurde an die Instron Prüfmaschine angebaut, und die Rißausbreitung wurde damit bei ca. 20 facher Vergrößerung gemessen. Mit Computerhilfe wurde eine Ausgleichskurve für die Meßwerte der Form

$$a = 5889 - \frac{117481}{U} + \frac{993315}{U^2} \quad (9)$$

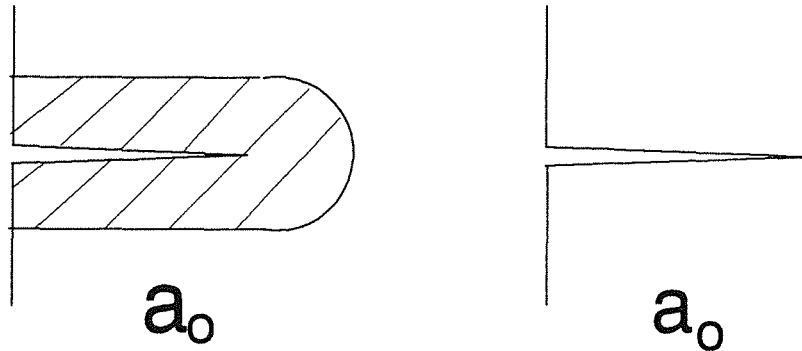
in μm für den Potentialbereich U zwischen 20 und 70 mV berechnet. Die Meßgenauigkeit betrug dabei ca. $\pm 10 \mu\text{m}$.

Neben der obengenannten Potentialmethode wurde auch die optische Methode für die Rißlängenmessung verwendet. Dabei wurde eine Seitenfläche der Biegeprobe poliert und der Dreipunkt-Biegeversuch an der Prüfmaschine durchgeführt. Nach jedem Be- und Entlastungszyklus wurde die Probe ausgebaut und die Rißlänge unter dem Lichtmikroskop bei 200-500 facher Vergrößerung gemessen. Diese optische Methode wurde auch gleichzeitig für die Beobachtung der Rißflanken und der Entwicklung der t-m Umwandlungszone vor und während der Rißausbreitung verwendet. Nach dem Bruch der Probe wurde die Ausgangsrißlänge an der Bruchfläche erneut gemessen und mit der Messung mit der Potential-Methode und der Messung an der Seitenfläche verglichen.

3.3.3 Messung der Rißzähigkeit, der R-Kurve und der J_R -Kurve

3.3.3.1 Ausgangszustand nach der Anrißerzeugung

In Abb.29 ist der Ausgangszustand der Brückenansrisse der untersuchten Materialien schematisch dargestellt. Bei den Y-TZP(A) Materialien wurde ein Teil der Biegeproben nach der Erzeugung des Brückenansrisses 2 Stunden, bei 1300°C in einem Vakuumofen geglüht, um die während der Erzeugung des Brücken-Anrisses stattgefundene t-m Umwandlung rückgängig zu machen. Das Vakuum von ca. 10^{-5} mbar dient dazu, Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen und ZrO_2 an der Rißspitze zu vermeiden. Somit standen zwei Ausgangszustände, nämlich Brückenansriß mit (Abb.29-a) und ohne (Abb.29-b) t-m Umwandlungszone für die R-Kurven-Untersuchung zur Verfügung.



(a): Brückenansatz mit t-m Umwandlungszone (b): Brückenansatz ohne t-m Umwandlungszone

Abb.29 Ausgangszustand der Bruchmechanik-Proben: Brückenansätze vor (a) und nach (b) Vakuumglühung

Bei den Ce-TZP Materialien wurden alle Proben nach der Erzeugung der Brückenansätze bei 1200°C, 2 Stunden in einem Vakuumofen ge-
glüht, um die Umwandlung rückgängig zu machen. Die K_{IC} und die J_R -
Kurven Messung wurde dann an solchen Biegeproben ohne t-m Umwand-
lungszone (Abb.29-b) durchgeführt.

3.3.3.2 Messung der Rißzähigkeit K_{IC}

In Abb.30 ist die Versuchsdurchführung bzw.die Auswertung der K_{IC} -
Messung schematisch dargestellt. Die Biegeprobe (Geometrie:
3,5*4,5*45 mm³; hochkantig) mit Brückenansatz wurde beim Dreipunkt-
Biegeversuch mittendurchbiegungskontrolliert mit einer Geschwin-
digkeit von 10 μ m/s schnell belastet. Während die Versuche mit den
Y-TZP und Y-TZPA Proben an Luft durchgeführt wurden, kamen die Ce-
TZP Proben unter Vakuum von 10⁻⁵ mbar zum Test, um die unterkriti-
sche Rißausbreitung zu vermeiden. Die Y-TZP bzw. Y-TZPA Materia-
lien zeigen dabei linear-elastisches Bruchverhalten (Abb.30-a).
Der K_{IC} -Wert wurde nach folgender Formel berechnet:

$$K_{IC} = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot B \cdot H^2} \cdot \sqrt{a} \cdot Y(a/H) \quad (10)$$

wobei P die Last beim Bruch, B die Probenbreite, H die Probenhöhe,
a die Rißlänge, L die Außenspannweite der Biegeauflager (=40 mm)

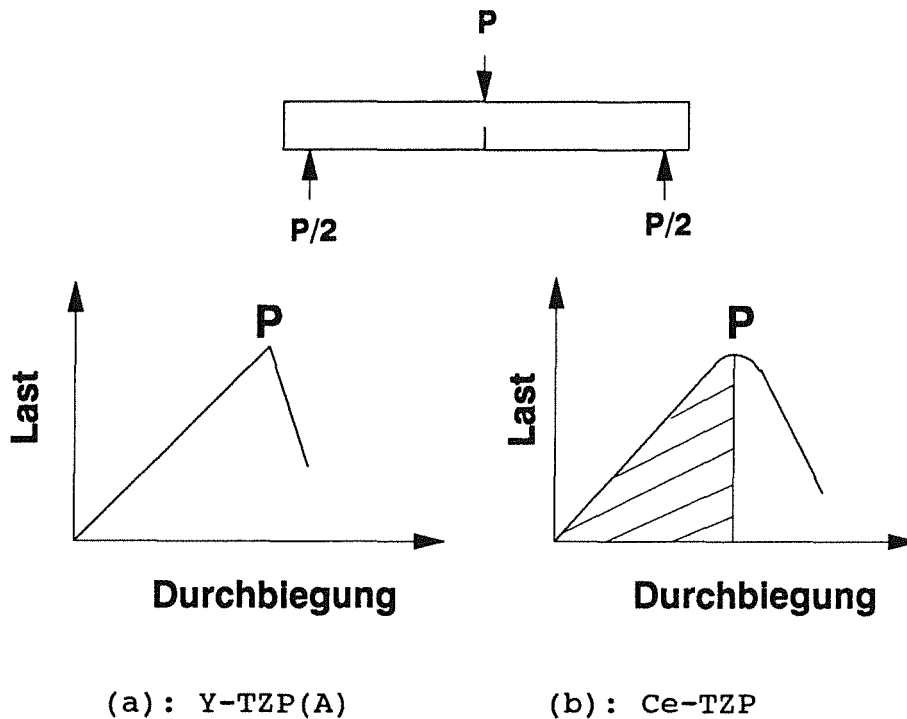


Abb.30 Schematische Darstellung der K_{IC} -Messung

und Y die von der relativen Rißlänge $X=a/H$ abhängige Korrekturfunktion ist, welche nach W.F.Brown /117/ für den Rißlängenbereich $0 < X < 0,6$ durch das Polynom

$$Y_{<0,6} = 1,99 - 2,47 \cdot X + 12,97 \cdot X^2 - 23,17 \cdot X^3 + 24,8 \cdot X^4 \quad (11)$$

beschrieben wird. Für den Bereich $0,5 < X < 1$ bestimmte Wilson /118/ die Funktion

$$Y_{>0,5} = 0,665 \cdot X^{-0,5} \cdot (1-X)^{-1,5} \quad (12)$$

Bei den Ce-TZP Materialien mußte die Rißlänge wegen der größeren plastischen Zone durch die spannungsinduzierte t-m Umwandlung nach folgender Formel korrigiert werden /119/:

$$a_{\text{eff}} = a + h/2 \quad (13)$$

wobei a_{eff} , a , und h jeweils die effektive Rißlänge, die Rißlänge, und die optisch gemessene Größe der Umwandlungszone darstellen. Die Rißzähigkeit K_{IC} läßt sich dann nach folgender Formel berechnen:

$$K_{IC} = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot B \cdot H^2} \sqrt{a_{eff}} \cdot Y(a_{eff}/H) \quad (14)$$

Neben diesem korrigierten K_{IC} Wert wurde auch das J-Integral für das Einsetzen der Rißausbreitung bei diesem Versuch für die Ce-TZP Materialien nach folgender Formel ausgewertet /120/:

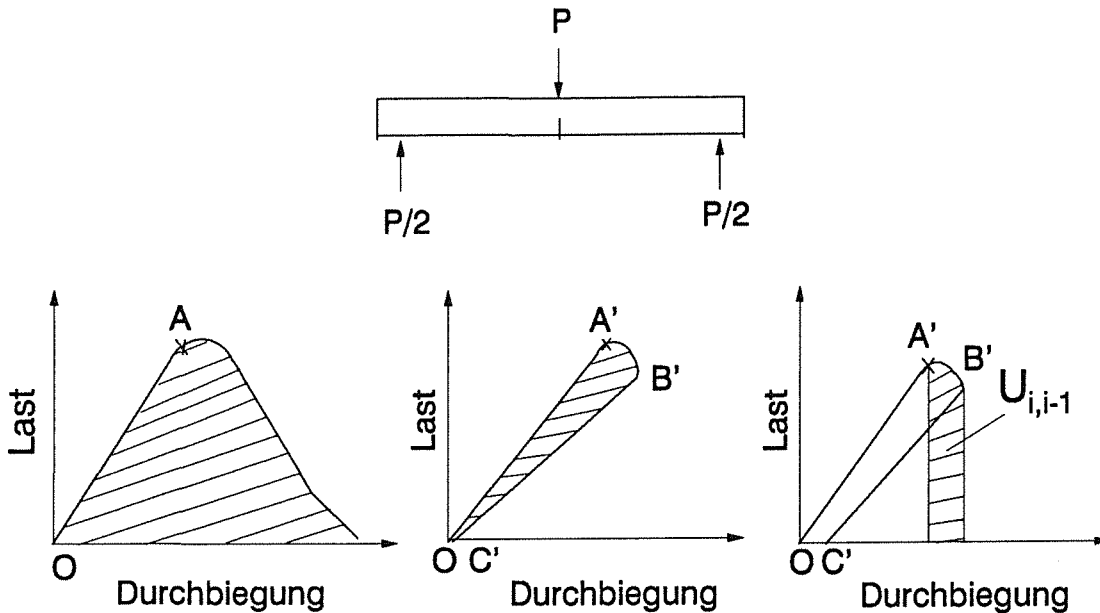
$$J = \frac{U}{B \cdot (H-a)} \cdot G(a/H) \quad (15)$$

mit $G(a/H) = 2$ für Dreipunkt-Biegeproben /121/ und der Verformungsenergie U , die der schraffierten Fläche unter der Last-Durchbiegungskurve entspricht (Abb.30-b). Aus diesem J-Wert kann man dann den K_{IC} -Wert berechnen:

$$K_{IC} = \left(\frac{J_{IC} \cdot E}{1 - \nu^2} \right)^{0,5} \quad (16)$$

3.3.3.3 Messung der R-Kurve und der J_R -Kurve

Abb.31 stellt schematisch die Versuchsdurchführung für die Messung der R-Kurve und der J_R -Kurve dar. Zwei Versuchstechniken wurden hier verwendet: einmalige Belastung mit einer Geschwindigkeit von 100 $\mu\text{m/h}$ (Abb.31-a) und mehrfache Belastung mit Geschwindigkeiten von 500 $\mu\text{m/h}$ bis 5000 $\mu\text{m/h}$ (Abb.31-b). Bei der einmaligen Belastung wurde die Probe im Dreipunkt-Biegeversuch belastet bis zum Punkt A, wo die kontrollierte Rißausbreitung einsetzt, sowie anschließend weiter belastet bis zum Bruch der Probe. Bei der mehrfachen Belastung wurde die Probe im Dreipunkt-Biegeversuch bis zum Punkt A' (Abb.31-b) belastet; nach einer anschließender Riverlängerung von etwa 200 μm (Punkt B') wurde die Probe wieder vollständig bis zum Punkt C' entlastet. Dieser Vorgang wurde wiederholt, bis die Probe gebrochen ist. Während die Messung der Rißausbreitung bei der einmaligen Belastung durch die Potential-Methode erfolgte, wurde die Rißausbreitung bei der mehrfachen Belastung sowohl mit der Potential-Methode (für Y-TZP(A)) als auch mit der optischen Methode (für Ce-TZP Materialien) gemessen.



- a: Einmalige Belastung bis zum Bruch; Y-TZP(A) b: Mehrfache Belastung; Y-TZP(A) c: Mehrfache Belastung Ce-TZP

Abb.31 Schematische Darstellung der Messung der R-Kurve und der J_R -Kurve

Die Ergebnisse wurden sowohl nach dem Spannungs-Konzept als auch nach dem Energie-Konzept ausgewertet. Für die Y-TZP und Y-TZPA Materialien, die ein linear-elastisches Bruchverhalten aufwiesen, wurde die Spannungsintensität K_I nach der Gleichung (10) berechnet, und der Rißwiderstand R aus der bei der Rißverlängerung umgesetzten elastischen Energie bezogen auf die neu erzeugte Bruchfläche berechnet /122/:

$$R = \frac{\int P \, df}{B \cdot (a_i - a_{i-1})} \quad (17)$$

wobei die umgesetzte Energie der schraffierten Fläche unter der Last-Durchbiegungskurve in Abb.31-b entspricht. Die Rißausbreitungskraft G wurde aus der Spannungsintensität K_I nach folgender Formel berechnet:

$$G = \frac{K_I^2 \cdot (1 - \nu^2)}{E} \quad (18)$$

Bei den Ce-TZP Materialien wurde die Spannungsintensität K_I wegen der größeren plastischen Zone (Umwandlungszone) wiederum nach Gleichung (14) mit der korrigierten Rißlänge a_{eff} nach Gleichung (13) ausgewertet. Nach dem Energie-Konzept wurde die J_R -Kurve nach folgender Formel nach [123] berechnet:

$$J_{i,i-1} = J_{i-1} \frac{H-a_i}{H-a_{i-1}} + \frac{2 U_{i,i-1}}{(H-a_{i-1}) \cdot B} \quad (19)$$

wobei $U_{i,i-1}$ die Verformungsenergie darstellt, die der schraffierten Fläche in Abb.31-c entspricht. Aus dieser J_R -Kurve kann dann die $K_{I,J}$ -Kurve berechnet werden:

$$K_{I,J} = \left(\frac{J \cdot E}{1-\nu^2} \right)^{0,5} \quad (20)$$

3.4 Thermische Degradation

3.4.1 Langzeitige Glühversuche

Um das thermische Degradationsverhalten von Y-TZP bzw. Y-TZPA zu untersuchen, wurden 6 Biegeproben und 1 polierte Probe jeder Sorte zuerst bei 1350°C, 2 Stunden spannungsarm gegläht bzw. thermisch geätzt, und dann in einem Luftofen bei 250°C, 750°C und 1000°C, 200 Stunden gegläht. Die Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit betrug dabei ca. 10°C/min.

3.4.2 Nachuntersuchungen

Nach den langzeitigen Glühversuchen wurden die Proben wiederum bzgl. der Phasenzusammensetzung, der Gefügeänderung und der Änderung der mechanischen Eigenschaften wie z.B. der Vickershärte, der Biegebruchfestigkeit und der Rißzähigkeit K_{IC} charakterisiert. Um die Umwandlungstiefe nach den langzeitigen Hochtemperaturglühungen festzustellen, wurden die Proben nach diesen Glühungen stufenweise sorgfältig abpoliert und die Abpoliertiefe wurde mit einem Mikrometer gemessen. Nach jedem Poliervorgang wurde die Oberfläche röntgenographisch untersucht. Die Elektronenstrahl-Mikrosonde wurde für die Element-Analyse an vorher polierten und dann langfristig

geglühten Probenoberflächen eingesetzt. Um überprüfen zu können, ob die Gefügeänderungen nach den langzeitigen Hochtemperaturglühungen Oberflächen- oder Volumeneffekte darstellen, wurden Biegeproben nach langzeitigen Glühversuchen getrennt, die Querschnitte wurden poliert und die Gefüge wurden am REM untersucht.

3.5 Ermüdungsversuche

An einigen ausgewählten Y-TZP(A) und Ce-TZP Materialien wurde das Ermüdungsverhalten untersucht. Dabei stehen u.a. die folgenden Fragenstellungen im Vordergrund:

- (a) Wie stark ausgeprägt ist die unterkritische Rißausbreitung bei Y-TZP(A) und Ce-TZP Materialien ?
- (b) Ist ein zusätzlicher zyklischer Ermüdungseffekt neben der unterkritischen Rißausbreitung bzw. der statischen Ermüdung vorhanden ?
- (c) Welcher Zusammenhang besteht zwischen dem Gefügezustand, dem spannungsinduzierten t-m Umwandlungsverhalten, dem R-Kurven bzw. dem plastischen Verhalten und dem Ermüdungsverhalten der untersuchten Materialien ?

Um diese Fragen zu beantworten, wurden sowohl statische Ermüdungsversuche als auch zyklische Ermüdungsversuche durchgeführt. Die Dauerfestigkeit bzw. die Schwellwerte K_{I0} sowie die Lebensdauer unter statischer und zyklischer Belastung wurde miteinander verglichen.

3.5.1 Statische Ermüdungsversuche

Um die statische Ermüdung infolge der unterkritischen Rißausbreitung untersuchen zu können, wurden 5 statische Prüfstände konstruiert und im Institut angefertigt. Abb.32 zeigt die schematische Darstellung des Prüfstands. Die Kraft wurde mit Gewichtsscheibe durch einen Hebelarm über eine Kugel und den oberen Stempel der Vierpunkt-Biegeauflager auf die Probe geleitet. Das Hebelarmverhältnis ist 1:6. Die auf die Probe ausgeübte Kraft wurde mit einer Kraftmeßdose an der Stelle des oberen Stempels geeicht. Die Meßgenauigkeit betrug dabei 0,5%. Damit die Versuche im Wasser durchge-

führt werden können, wurden Wasserbehälter aus Plexiglas um die Vierpunktbiegeauflager eingebaut. Ein Thermostat wurde ebenfalls an den Wasserbehälter angeschlossen, damit die Wassertemperatur bei 20°C konstant gehalten werden konnte. Elektrische Uhrschalter wurde an jeden Prüfstand angeschlossen, die Lebensdauer einzelner Probe konnte dadurch registriert werden.

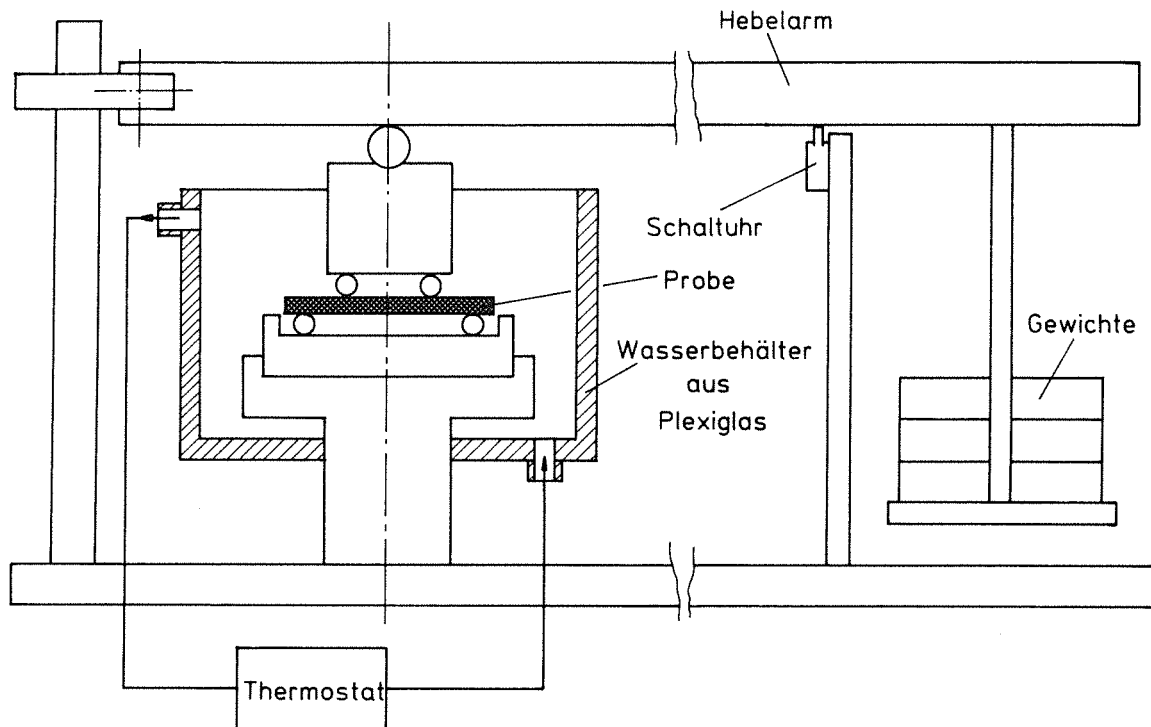


Abb.32 Schematische Darstellung des statischen Prüfstands

Der statische Ermüdungsversuch fand bei den Y-TZP(A) Materialien in destilliertem Wasser statt. Es wurde zuerst die Ausgangsfestigkeit mit ca. 20 Proben an der Instron Prüfmaschine im Vierpunkt-Biegeversuch bei einer Belastungsgeschwindigkeit von 2N/s gemessen. Damit konnte die Weibull-Verteilung der Ausgangsfestigkeit bestimmt werden. Weitere 20 Proben wurden statisch in destilliertem Wasser bei einer konstanten Last bis 200 Stunden belastet. Dabei wurde das Lastniveau bei den Vierpunkt-Biegeversuche bei ca. 10-20% der Bruchwahrscheinlichkeit festgelegt. Die während der Aufbringung der statischen Last (die Gewichtsscheiben wurden eine nach der anderen eingelegt) gebrochenen Proben wurden als Belastungsbrüche bezeichnet. Die nach 200 Stunden statischer Belastung nicht gebrochenen Proben wurden als Durchläufer definiert. Die

Restfestigkeit der Durchläufer wurde danach mit der selben Bedingung wie bei der Messung der Ausgangsfestigkeit gemessen.

Im Unterschied zu den Y-TZP(A) Materialien wurden bei den Ce-TZP Materialien wegen der sehr kleinen Streuung der Festigkeit ($< \pm 20$ MPa) je 6 Proben beim Lastniveau von 50% bis 90% der mittleren Festigkeit an Luft statisch bis 200 Stunden belastet.

3.5.2 Dynamische Ermüdungsversuche

Die dynamischen Ermüdungsversuche, d.h. die Messung der Festigkeit in Abhängigkeit von der Belastungsgeschwindigkeit, wurden an ZN-100 (Y-TZP) Proben der Firma Feldmühle an der Instron Prüfmaschine Modell 8062 durchgeführt. Der Versuch wurde positionkontrolliert mit Geschwindigkeiten von 0,001 bis 0,5 mm/s gefahren. Dies entspricht Belastungsgeschwindigkeiten von 0,17 bis 120 MPa/s. Um den Einfluß der Umgebungsatmosphäre, vor allem des Wasser- bzw. Feuchtigkeitsgehalts festzustellen, wurde der Versuch sowohl in Wasser als auch in strömender N_2 - und Ar-Atmosphäre durchgeführt. Beim Versuch in N_2 wurde ein Behälter aus Plexiglas um die Vierpunkt-Biegeauflager eingebaut und dann mit Silikonfett abgedichtet. Anschließend wurde N_2 durch den Behälter geleitet. Nach einer etwa funfminütigen Strömung des N_2 wurde die Probe gebrochen. Um die an den Probenoberflächen bzw. in den offenen Poren absorbierten Gase und vor allem die Wasserfeuchtigkeit zu reduzieren, wurden später die Proben in einem Vakuumkessel, mit dem die Instron Prüfmaschine ausgerüstet wurde, getestet. Dabei wurde der Kessel zunächst bis $4 \cdot 10^{-6}$ mbar evakuiert und 3 mal mit Ar mit einer Reinheit von 10^{-6} vpm gespült, danach wurden die Proben in strömender Ar-Atmosphäre gebrochen. Bei jeder Belastungsgeschwindigkeit wurden 6 bis 12 Biegeproben gebrochen.

3.5.3 Zyklische Ermüdungsversuche

Der Vierpunkt-Biegeschwell-Versuch wurde an der Russenberger Resonanz-Maschine lastkontrolliert an Luft durchgeführt. Bei allen Versuchen wurde das Verhältnis der unteren Spannung zu der oberen Spannung $R = \sigma_U / \sigma_O$ bei 0,2 konstant gehalten. Die Frequenz des Versuchs betrug je nach dem E-Modul der Proben zwischen 180 bis 200 Hz. Am Anfang der Versuche wurde die Grenzlastspielzahl für die Z-

191 und TZ-3Y20A Proben bei $N_G=10^6$ festgelegt. Bei späteren Versuchen wurde die Grenzlastspielzahl für die weiteren Y-TZP und Ce-TZP Proben auf $N_G=10^7$ erhöht. Der sinusförmige Verlauf der Last über der Zeit wurde mithilfe eines Oszilloskops kontrolliert. Die Randfaserspannung der Biegeproben bei der zyklischen Belastung wurde dadurch geeicht, indem die Randfaserdehnung der statisch und zyklisch belasteten Proben mithilfe der an den Zug- und Druckseiten der Biegeproben aufgeklebten DMS gemessen und verglichen wurde. Es ergab sich bei gleicher Spannung dieselbe Randfaserdehnung bei der zyklischen Belastung wie bei der statischen Belastung (Hier wurden die Oberspannung und dementsprechende Randfaserdehnung beim Biegeschwell-Versuch gemessen und mit der Spannung bzw der Randfaserdehnung unter statischer Belastung verglichen). Bei der Z-191 Probe wurde, um den Frequenzeffekt festzustellen, der Biegeschwell-Versuch auch an der Instron Prüfmaschine bei 2 Hz an Luft durchgeführt. Dabei wurde aus Gründen der Versuchsdauer die Grenzlastspielzahl bei $N_G=10^5$ festgelegt und das Verhältnis der unteren zur Oberspannung R bei 0,2 konstant gehalten.

4 Versuchsergebnisse

4.1 Probenherstellung

4.1.1 Charakterisierung der Ausgangspulver und der Grünlinge

4.1.1.1 Phasenzusammensetzung der Ausgangspulver

In Tabelle 2 ist die Phasenzusammensetzung verschiedener Ausgangspulver aufgeführt. Bei den Tosoh-Pulvern wurde keine kubische ZrO_2 Phase festgestellt. Der unterschiedliche monokline ZrO_2 Phasenanteil von 48% bei TZ-2Y und 10% bei TZ-3Y bzw. TZ-3Y20A Pulvern zeigt deutlich den chemischen Stabilisierungseffekt durch Y_2O_3 -Zugabe. Bei den DN-Pulvern wurde trotz des fast gleichen Y_2O_3 -Gehalt

Tabelle 2: Phasenzusammensetzung der Ausgangspulver (%)

Probenbezeichnung	ZrO ₂ -Phase		
	m	t	k
TZ-2Y	48	52	0
TZ-3Y	10	90	0
TZ-3Y20A	10	90	0
DN-ZrO ₂	52	38	10
DN-20A	52	38	10
DN-40A	52	38	10
Ce-TZP	55	45	0

wie beim TZ-3Y Pulver eine Phasenzusammensetzung von 52% monokliner, 38% tetragonaler und 10% kubischer ZrO_2 Phase festgestellt. Dieser hohe Anteil an monokliner ZrO_2 Phase und das Auftreten der kubischen ZrO_2 Phase deuten darauf hin, daß die Y-Verteilung in den DN-Ausgangspulvern weniger homogen ist als in den Tosoh-Pulvern. Die Phasenzusammensetzung des Ce-TZP Pulvers besteht aus 55% monokliner und 45% tetragonaler ZrO_2 Phase.

Durch das Abwiegen der Al_2O_3 -Mahlkugeln nach dem Atrittor-Mischmahlen wurde ein Gewichtsverlust der Mahl­kugeln von 4,5 g festgestellt, was einer Abriebmenge von 3 Gew.-% der gemahlten Pulver-

menge entspricht. Da die Al_2O_3 -Mahlkugeln 10 % Verunreinigungen (hauptsächlich SiO_2) enthalten, liegt die Verunreinigungsmenge der mit Atrittor mischgemahlten DN-Pulver durch diese Abriebmenge fast um eine Größenordnung höher als die der Ausgangspulver.

4.1.1.2 Spezifische Oberfläche und Teilchengrößenverteilung

In Tabelle 3 sind die spezifische Oberfläche S aus dem Sorptionsverfahren, äquivalente Teilchengröße D_a aus dieser spezifischen Oberfläche, mittlere Teilchengröße $D_{50\%}$ aus der Laserbeugungsmessung und die Kristallitgröße D_{Kri} aus der TEM-Untersuchung aufgelistet. Bei der Umrechnung der äquivalenten Teilchengröße D_a wurde sphärische Form der Teilchen der Ausgangspulver angenommen. Im Gegensatz zu der spezifischen Oberfläche S ist die äquivalente Teilchengröße unabhängig von der Dichte der Ausgangspulver, was bei der Betrachtung der Sinteraktivität vorteilhaft ist. Das Tosoh-Pulver zeigt eine höhere spezifische Oberfläche als das DN-Pulver,

Tabelle 3: Charakterisierung der Ausgangspulver mit S : spezifische Oberfläche aus dem Sorptionsverfahren; D_a : äquivalente Teilchengröße aus der spezifischen Oberfläche S ; $D_{50\%}$: mittlere Teilchengröße aus der Laserbeugungsmessung; und D_{Kri} : Kristallitgröße aus der TEM-Untersuchung.

Probenbezeichnung	S (m^2/g)	D_a (μm)	$D_{50\%}$ (μm)	D_{Kri} (μm)
TZ-2Y	14,00	0,070	1,70	0,06-0,08
TZ-3Y	17,00	0,058	2,50	0,05-0,07
TZ-3Y20A	16,00	0,068	0,67	0,06-0,08
DN-ZrO ₂	10,33	0,099	0,76	0,02-0,2
DN-20A	12,92	0,084	0,63	————
DN-40A	9,91	0,119	0,70	————
DN- Al_2O_3	10,00	0,153	2,80	0,06-2,4
Ce-TZP	6,09	0,159	0,60	0,015-0,2

die spezifische Oberfläche des Ce-TZP Pulvers der Firma Unitec ist am niedrigsten. Auffällig ist, daß das DN-20A Pulver trotz der

gleichen Mischmahlbedingung eine höhere spezifische Oberfläche aufweist als das DN-40A Pulver. Die äquivalente Teilchengröße stimmt sehr gut mit der mittleren Kristallitgröße aus der TEM-Untersuchung überein. Sehr wichtig ist hier zu bemerken, daß die mittlere Teilchengröße aus der Laserbeugungsmessung etwa eine Größenordnung größer ist als die Kristallitgröße, mit Ausnahme des TZ-3Y Pulvers, dessen mittlere Teilchengröße etwa um den Faktor 40 größer ist als die Kristallitgröße. Diese größere mittlere Teilchengröße weist darauf hin, daß die sehr feinen Kristallite so fest zu Aggregaten verbunden sind, daß sie sich nicht durch die zweiminütige Ultraschall dispergierung im Wasser vor der Laserbeugungsmessung auflösen lassen.

4.1.1.3 REM- und TEM-Untersuchung der Ausgangspulver und der Grünlinge

Die Pulver lassen sich weiter mit REM und TEM untersuchen sowie ihre Teichenform und Größenverteilung veranschaulichen. Wie in Abb.33 gezeigt wird, liegt das Tosoh-Pulver in Form größerer, lose verbundener Agglomerate von ca. 60 μm vor, die beim Sprühtrocknen dieser Pulver entstehen. Die Agglomeratgröße der DN- und Ce-PSZ-Pulver ist dagegen nicht so gleichmäßig wie die der Tosoh-Pulver. Alle diese Agglomerate lassen sich aber beim kaltisostatischen Pressen leicht zu Aggregaten zerbrechen. Wie in Abb.34 dargestellt ist, treten an Bruchflächen der Grünlinge feine Aggregate unterschiedlicher Größe auf, die sich beim Pressen nicht weiter zerbrechen lassen. Diese Aggregate lassen sich jedoch im Ultraschallbad mit Isopropanol auflösen, und dadurch läßt sich die Form und Größe der Kristallite in TEM untersuchen. Wie Abb.35 darstellt, bestehen die Aggregate aus noch feineren Kristalliten. Die mittlere Größe der Kristallite entspricht weitgehend der Angabe im Tabelle 3, die Form und Größenverteilung der Kristallite sind jedoch bei den DN- und Ce-TZP-Pulvern sehr inhomogen.

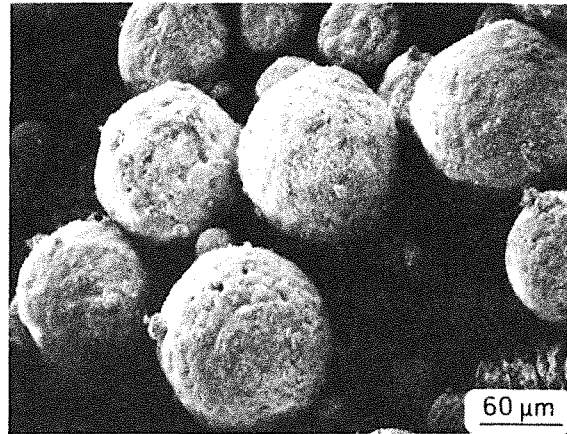
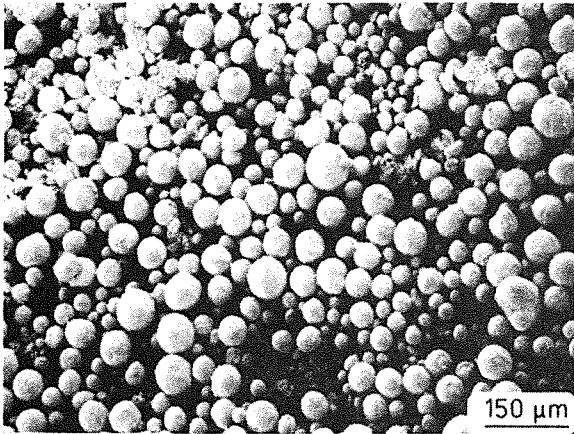
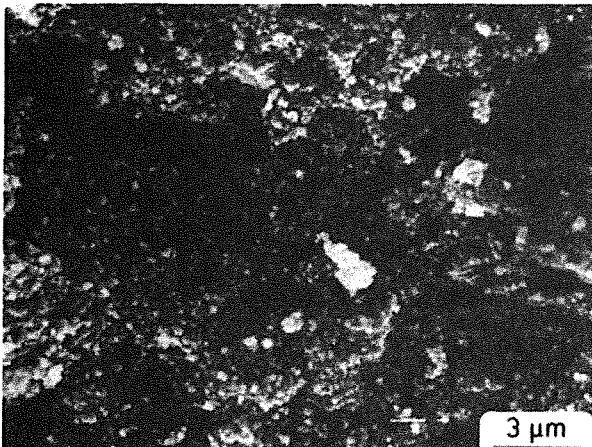
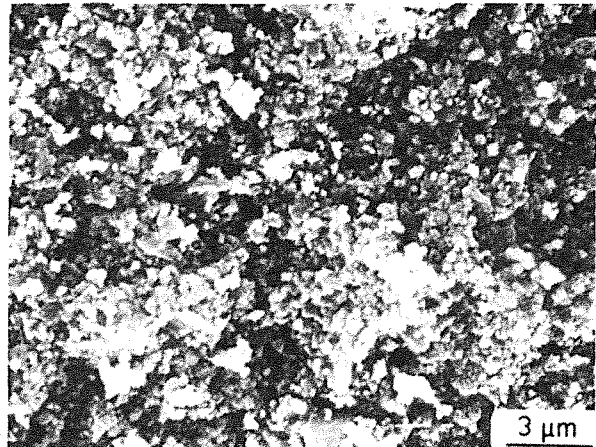


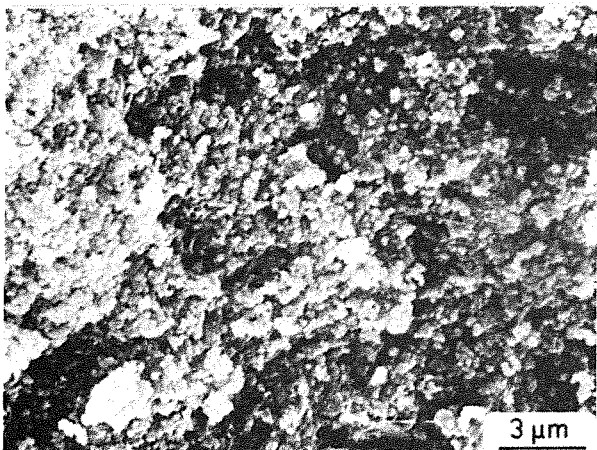
Abb.33 Agglomerate vom TZ-3Y Pulver



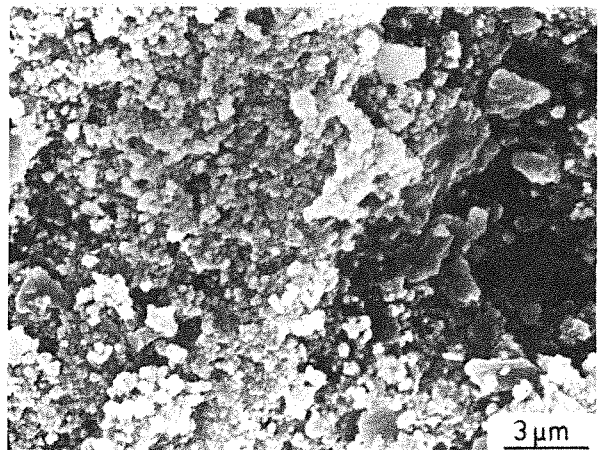
(a)



(b)



(c)



(d)

Abb.34 Gefüge von Grünlingen mit unterschiedlicher Aggregatcharakteristik, (a) TZ-3Y, (b) DN-ZrO₂, (c) DN-20A und (d) DN-40A

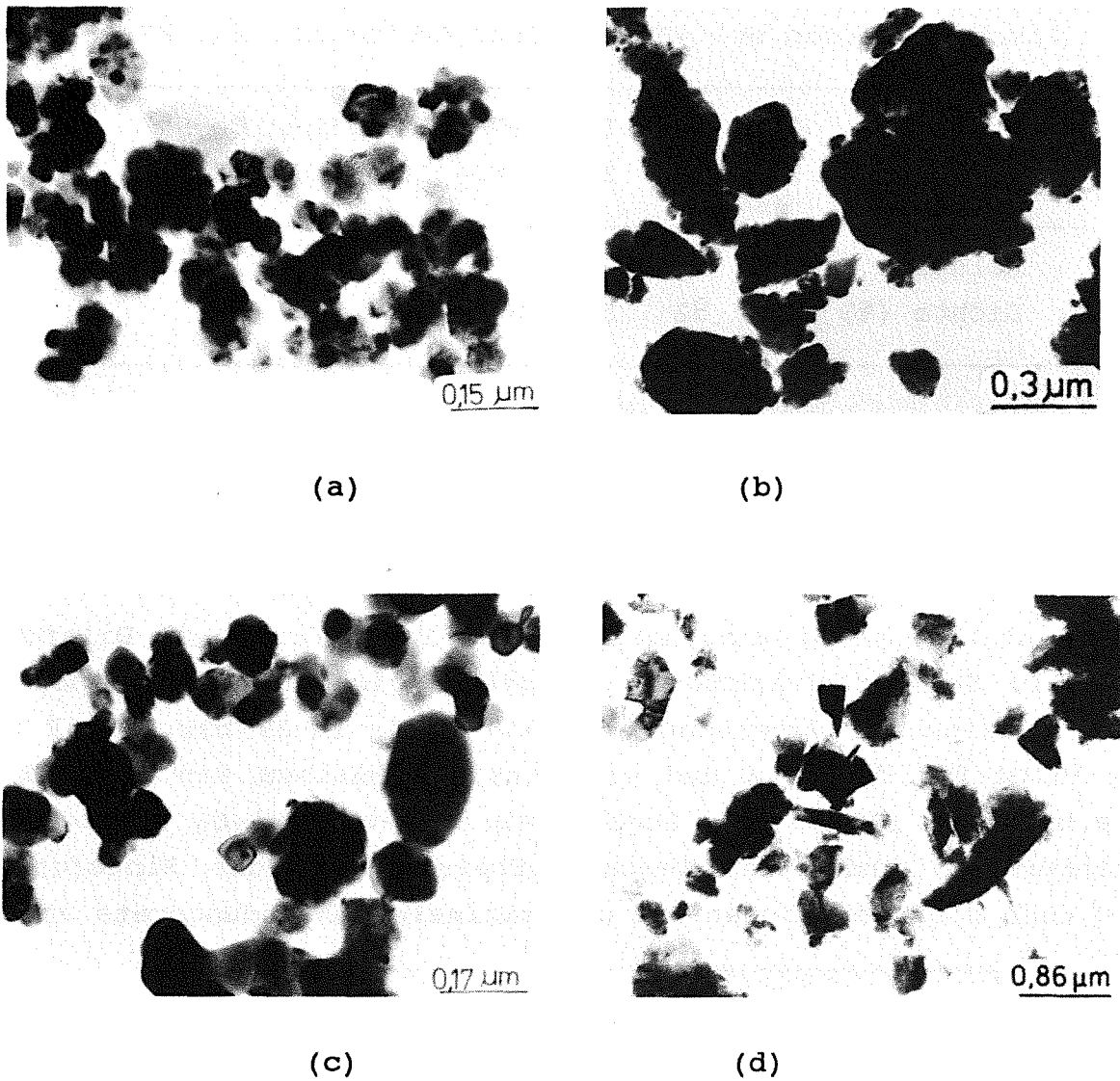


Abb.35 Kristallite von TZ-3Y (a), Ce-TZP (b),
DN-ZrO₂ (c) und DN-Al₂O₃ (d) Pulver

4.1.1.4 Gründichte und Dichteverteilung

Im Tabelle 4 ist die relative Dichte der Grünlinge dargestellt, wobei die Y-TZP bzw. Y-TZPA Proben bei 400 MPa und die Ce-TZP Proben bei 200 MPa kalt isostatisch gepreßt wurden. Die relative Dichte nimmt mit steigendem Al₂O₃-Gehalt leicht zu. Bei den Y-TZP(A) Proben wurde wegen der größeren Grünlinge die Dichte an verschiedenen Stellen der Grünlinge gemessen. Der Dichteunterschied zwischen inneren und äußeren Bereichen der Grünlinge beträgt jedoch nur weniger als 0,2 %, was bedeutet, daß die Dichteverteilung nach dem CIPen sehr gleichmäßig ist.

Tabelle 4: Relative Gründichte nach dem kaltisostatischen Pressen bei 400 MPa (für Ce-TZP bei 200 MPa)

Probenbezeichnung	TZ-2Y	TZ-3Y	TZ-20A	DN-ZrO ₂	DN-20A	DN-40A	Ce-TZP
Relative Dichte (%)	52	52	55	54	54	57	52

4.1.2 Sinterverhalten

4.1.2.1 Schwindungskurven aus Dilatometerversuchen

Abb.36 stellt die Schwindungskurve der Tosoh-Proben am Dilatometer dar. Die Schwindungskurven sind gekennzeichnet durch einen sehr frühen Beginn der Schwindung bei 920°C für TZ-2Y bzw. TZ-3Y sowie bei 960°C für TZ-3Y20A und ein einziges Maximum der Schwindungsrate bei etwa 1200°C. Die Zugabe von 20 Gew.-% Al₂O₃ verzögert den Sinterprozeß, indem der Temperaturbereich für die Sinterung ca. 50°C nach oben verschoben und die maximale Schwindungsrate von 140

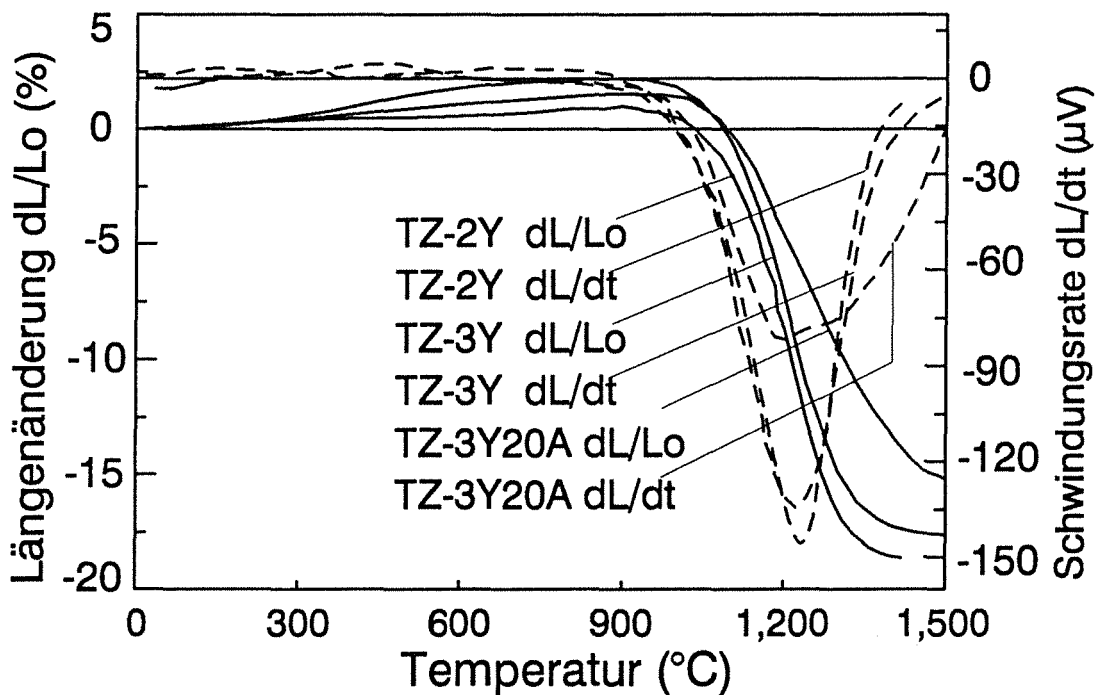


Abb.36 Lineare Schwindung und Schwindungsrate von Tosoh-Proben im Dilatometer

auf $80 \mu\text{V}$ erniedrigt werden (Die Einheit der Schwindungsrate in μV kommt aus den Rohmeßdaten des Dilatometers her, sie stellt den Vergleich der Schwindungsrate verschiedener Proben dar.). Bei den DN-Proben fängt die Schwindung erst 100°C später, nämlich bei

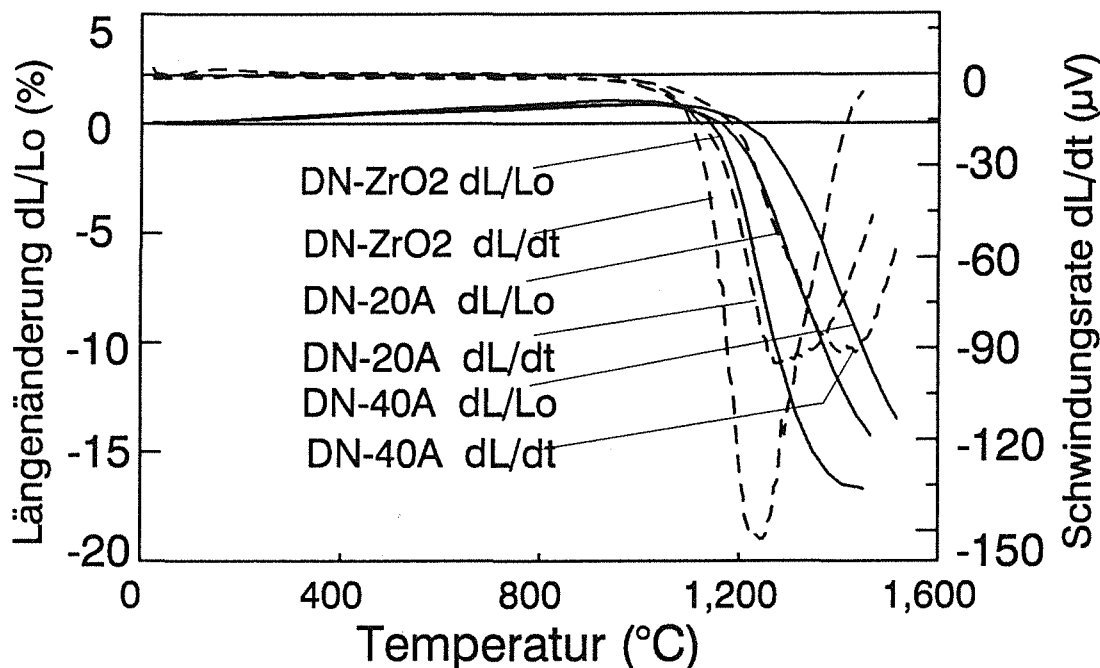


Abb.37 Lineare Schwindung und Schwindungsrate von DN-Proben im Dilatometer

1020°C , an (Abb.37). Mit zunehmendem Al_2O_3 -Gehalt ist sowohl die Temperatur für das Maximum der Schwindungsrate als auch der gesamte Temperaturbereich, bei dem die Sinterung stattfindet, nach oben verschoben. So ist die Sinterung von DN-ZrO₂ Probe bei 1440°C fast beendet, während die Schwindung bei DN-20A und DN-40A Proben bei 1460°C und 1510°C immer noch nicht abgeschlossen ist. Wie in Abb.38 dargestellt ist, findet noch weitere Schwindung in der isothermen Versuchsphase statt. Betrachtet man nun dieses unterschiedliche Sinterverhalten zwischen Tosoh-Proben und DN-Proben im Zusammenhang mit der spezifischen Oberfläche bzw. der äquivalenten Teilchengröße und der Kristallitgröße und deren Verteilung, die als Maß der Sinteraktivität betrachtet werden können, dann läßt sich schließen, daß der relativ späte Beginn der Schwindung der DN-Proben auf die niedrigere spezifische Oberfläche und damit verbunden auf die niedrigere Sinteraktivität der Ausgangspulver zurückzuführen ist.

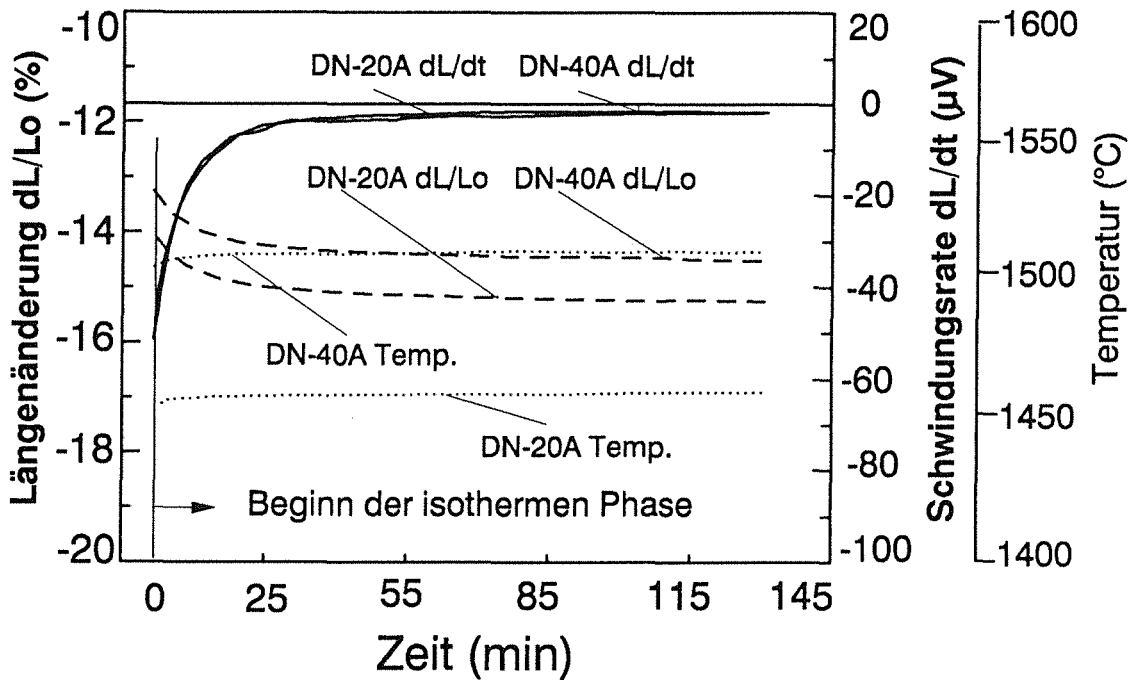


Abb.38 Temperaturverlauf sowie lineare Schwindung und Schwindungsrate im Dilatometerversuch (isothermer versuchsabschnitt)

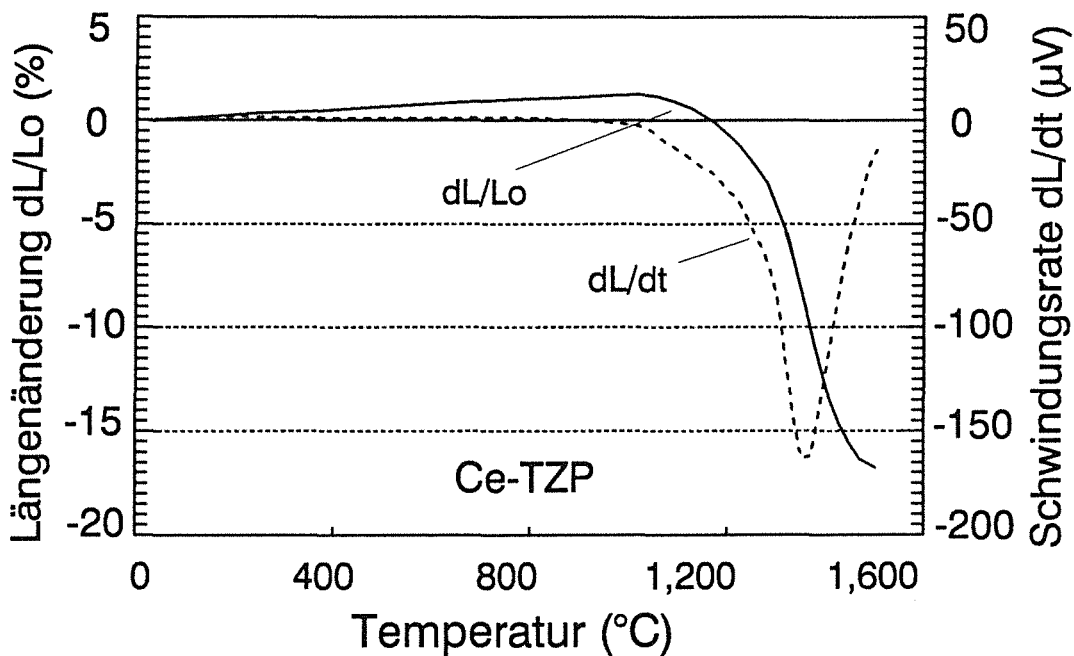


Abb.39 Lineare Schwindung und Schwindungsrate von Ce-TZP

In Abb.39 ist die Schwindungskurve der Ce-TZP Probe dargestellt. Trotz der relativ niedrigeren spezifischen Oberfläche der Ausgangspulver beginnt die Schwindung schon bei 1040°C und ist bei

1490°C weitgehend abgeschlossen. Das Maximum der Schwindungsrate, das erst bei 1350°C erreicht wird, ist mit 165 μV am höchsten für die untersuchten Werkstoffe.

4.1.2.2 Herstellung der Biegeproben durch Sintern und HIPen

Während das Schwindungsverhalten am Dilatometer mit kleinen Proben untersucht wurde, mußten für die Herstellung der Biegeproben größere Grünlinge in einem Luftofen gesintert und zum Teil auch gehipt werden. In Tabelle 5 sind die Sinterbedingungen, die relative Dichte der Dilatometerproben und der großen Proben nach dem Sintern und HIPen aufgeführt. Es läßt sich erkennen, daß die Dichte der großen Proben allgemein niedriger ist als die der kleinen Dilatometerproben, insbesondere bei TZ-3Y und DN-ZrO₂ Proben, deren Dichteunterschiede zwischen kleinen Dilatometerproben und großen Proben 1,42 bzw. 1,04% beträgt. Die gehipten Proben weisen eine relative Dichte von 100% auf.

Tabelle 5: Sinterbedingungen und relative Dichte von D₁: Dilatometerproben; D₂: Biegeproben nach dem Sintern und D₃: Biegeproben nach dem HIPen.

Probenbezeichnung	Sinterbedingungen	D ₁ (%)	D ₂ (%)	D ₃ (%)
TZ-2Y	1450°C, 2h	99,80	99,5	100
TZ-3Y	1450°C, 2h	99,18	97,76	100
TZ-3Y20A	1450°C, 2h	99,20	99,07	100
DN-ZrO ₂	1500°C, 2h	98,20	97,16	—
DN-20A	1500°C, 2h	98,93	98,56	—
DN-40A	1520°C, 2h	97,83	97,19	—

Die Sinterbedingungen und die relative Dichte von Ce-TZP Materialien sind in Tabelle 6 dargestellt. Eine zunehmende Sintertemperatur führt zur leichten Erniedrigung der relativen Dichte, mit Ausnahme der Probe Ce-TZP-IV, bei der die relative Dichte wegen der kurzen Sinterdauer nur 97,57% beträgt.

Tabelle 6: Sinterbedingungen und relative Dichte von Ce-TZP Materialien

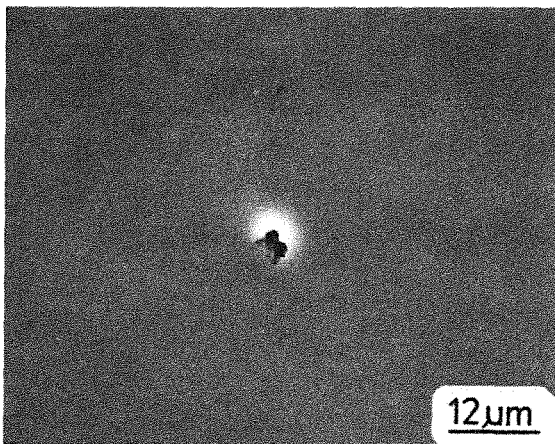
Probenbezeichnung	Aufheizrate °C/m	Sinter-temp. °C	Sinterdauer h	D(%)
Ce-TZP-I	3	1400	2	99,80
Ce-TZP-II	3	1500	1	99,73
Ce-TZP-III	3	1600	1	99,36
Ce-TZP-IV	5	1400	0,2	97,57
Ce-TZP-V	5	1500	0,5	99,55

4.2 Charakterisierung der hergestellten Materialien

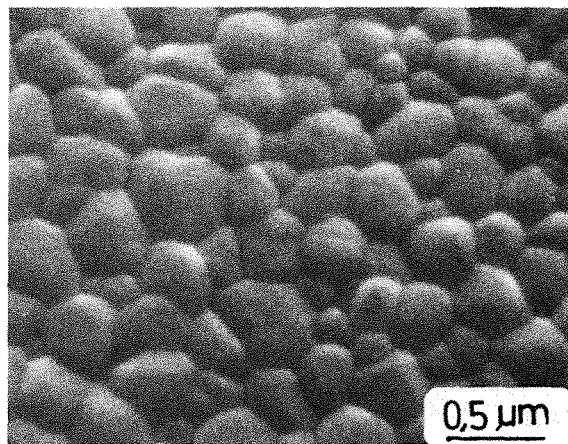
4.2.1 Gefüge und Phasenanalyse

4.2.1.1 Gefügeuntersuchung am REM

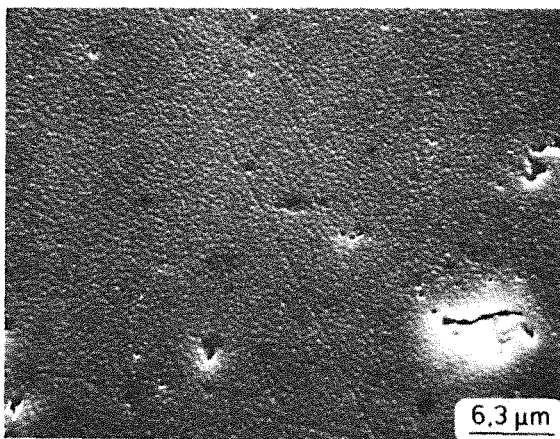
Abb.40 stellt die REM-Aufnahmen der polierten und danach thermisch geätzten Oberflächen von TZ-2Y, TZ-3Y und TZ-3Y20A Proben dar. Bei allen diesen Proben erkennt man die sehr kleine, gleichmäßige Korngröße von ca. 0,3 μm . Außerdem sind größere Fehler bei TZ-3Y Probe zu beobachten, die mehr als zwei Größenordnung größer sind als die Korngröße (siehe Abb.43). Bei TZ-2Y und TZ-3Y20A Proben sind solche größeren Fehler nicht zu beobachten. Die DN-Proben zeigen eine bimodale Korngrößenverteilung der ZrO_2 -Phase mit jeweils 0,4 und 2 μm (siehe Abb.41). Die Korngröße der Al_2O_3 Phase bei DN-Proben ist mit ca. 0,6 μm nicht nur größer als die von TZ-3Y20A, sondern deren Verteilung ist auch wesentlich inhomogener. Die Ursache dafür liegt in der größeren Kristallitgröße und deren inhomogener Verteilung im DN- Al_2O_3 Ausgangspulver. Bei den DN-Proben erkennt man auch kleine, homogen verteilte Poren. Größere Fehler sind hier nicht zu beobachten. Das Gefüge der kommerziellen Y-TZP Proben (3 Mol.-% Y_2O_3) ist in Abb.42 dargestellt. Während die ZN-100 Probe der Firma Feldmühle eine homogene Korngrößenverteilung von ca. 0,4 μm aufweist, ist bei der Z-191 Probe der Firma NGK wiederum eine bimodale Korngrößenverteilung von 0,2 und 3,5 μm zu beobachten. Größere Fehler sind ebenfalls an polierten Oberflächen der beiden



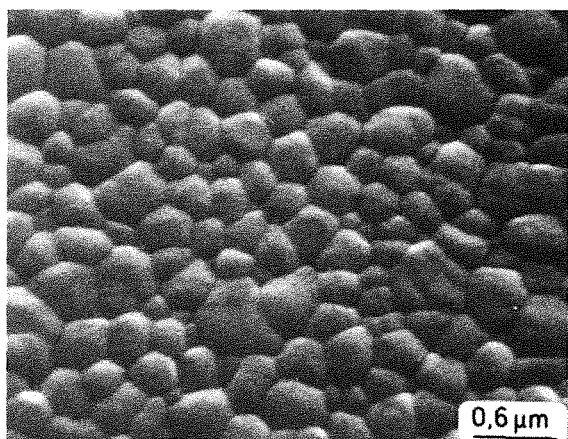
(40-a)



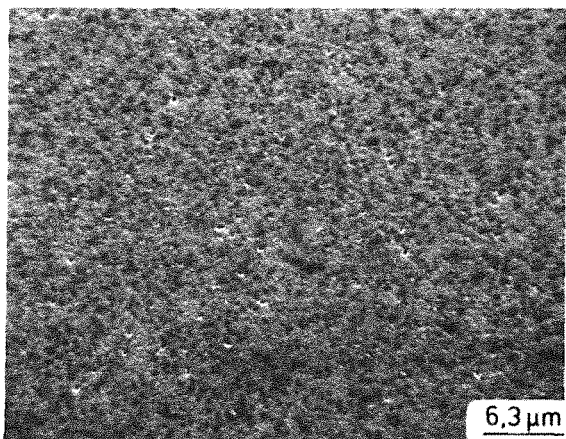
(40-b)



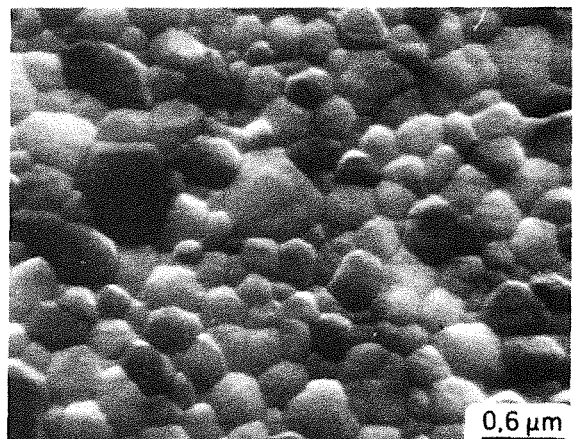
(40-c)



(40-d)

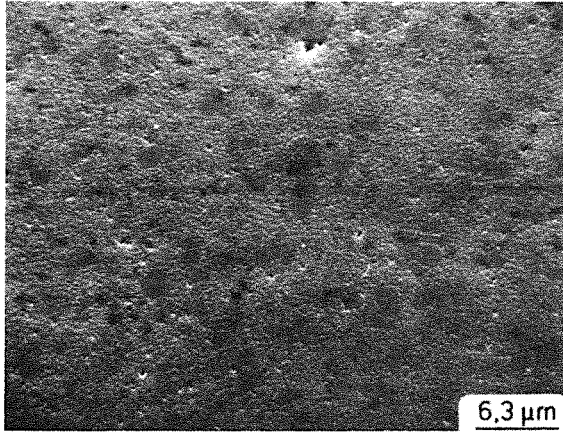


(40-e)

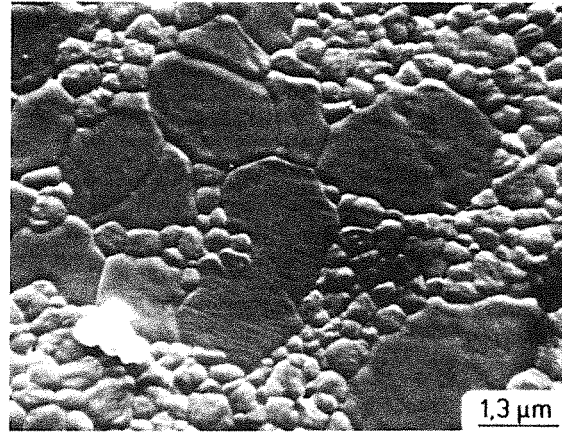


(40-f)

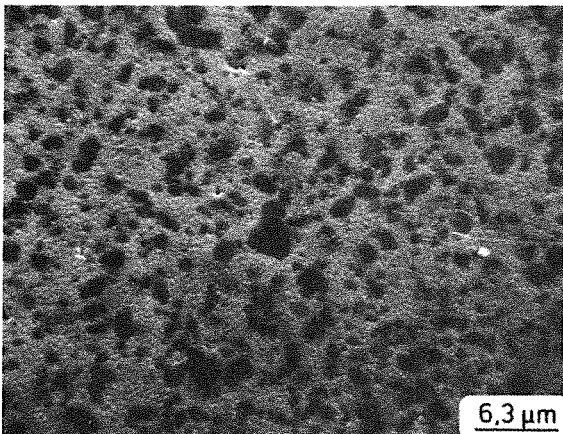
Abb. 40 REM-Aufnahmen von TZ-2Y (40-a, 40-b); TZ-3Y (40-c, 40-d) und TZ-3Y20A (40-e, 40-f)



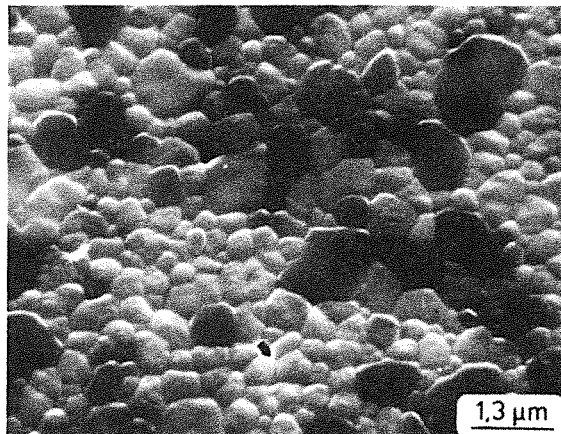
(41-a)



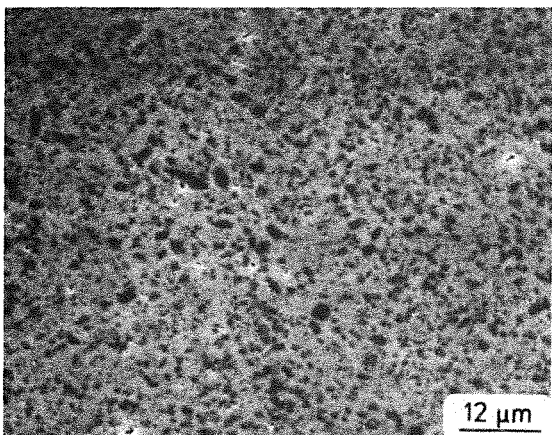
(41-b)



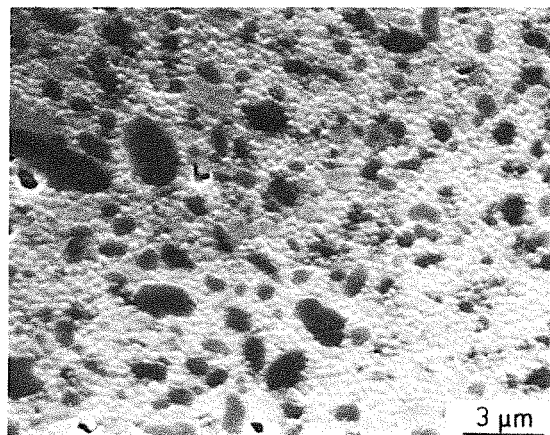
(41-c)



(41-d)

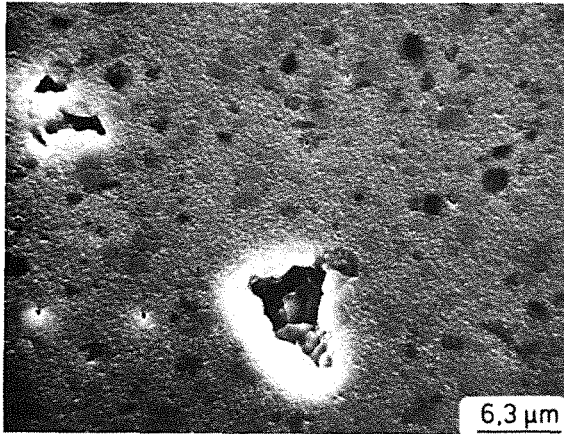


(41-e)

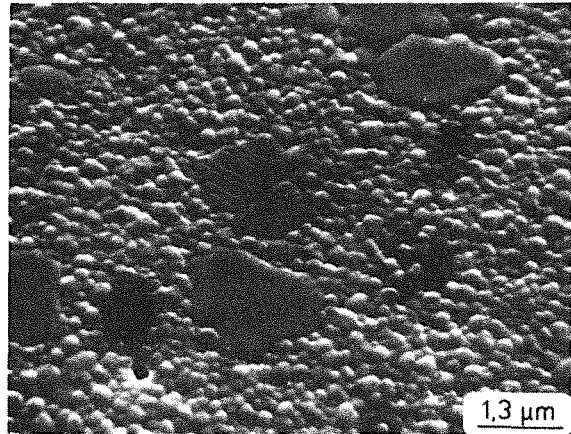


(41-f)

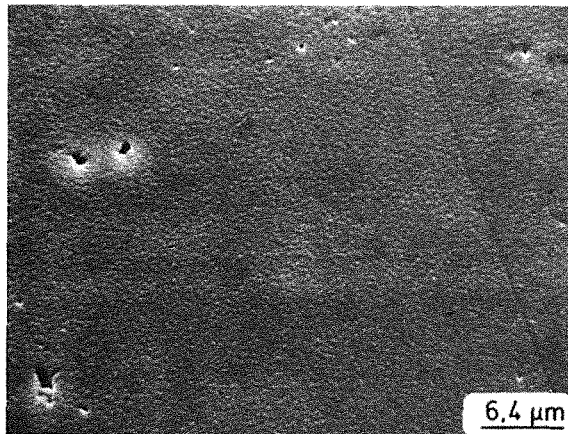
Abb.41 REM-Aufnahmen von DN-ZrO₂ (41-a, 41-b); DN-20A (41-c, 41-d) und DN-40A (41-e, 41-f)



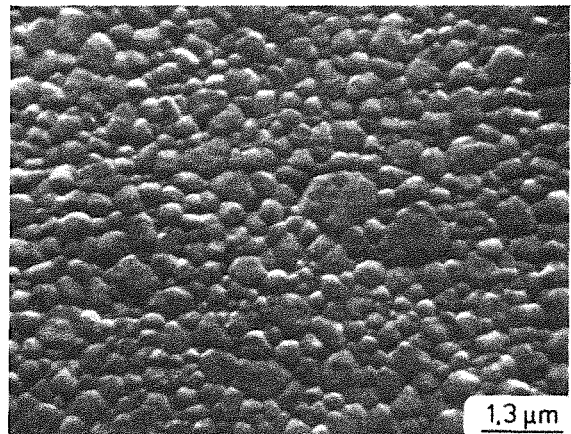
(42-a)



(42-b)

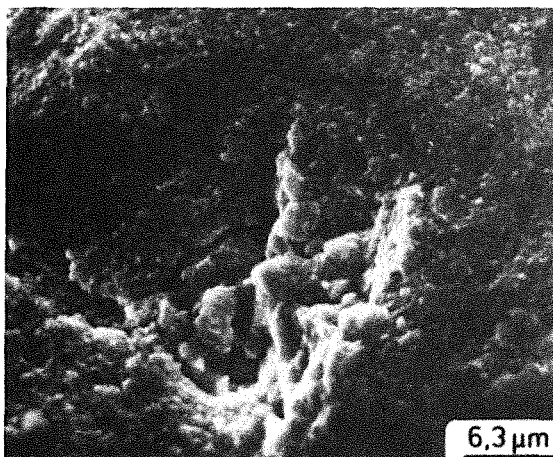


(42-c)

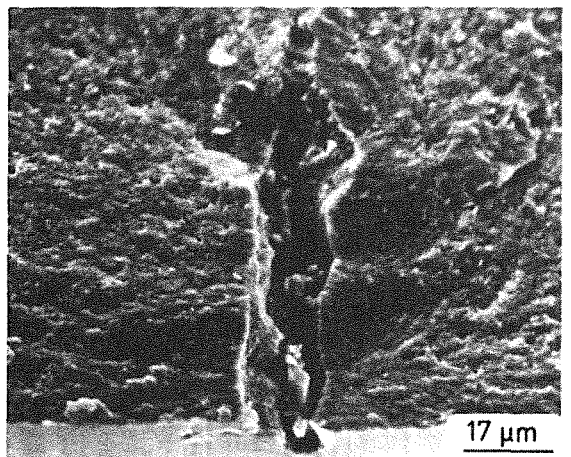


(42-d)

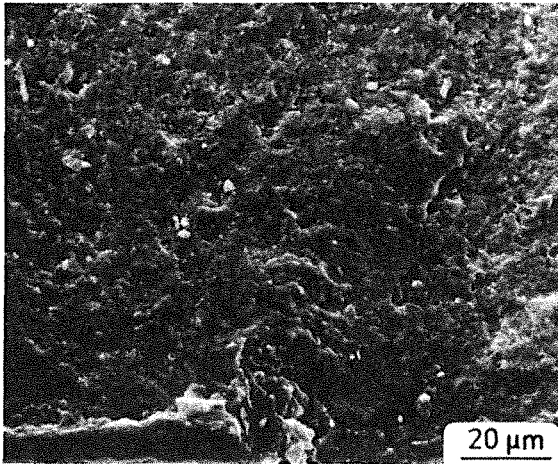
Abb.42 REM-Aufnahmen von Z-191 (42-a, 42-b) und ZN-100 (42-c, 42-d)



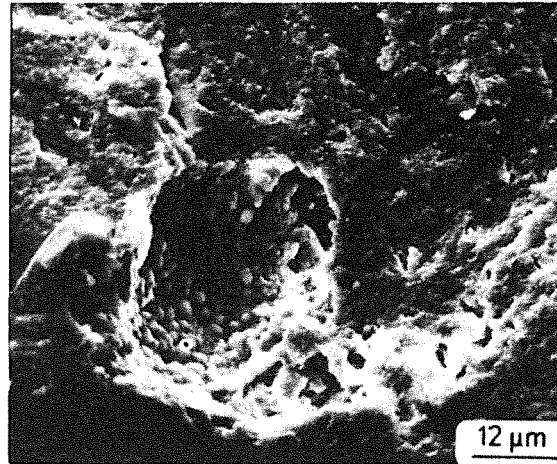
(43-a)



(43-b)



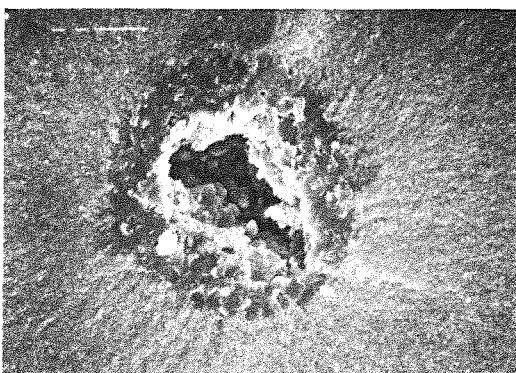
(43-c)



(43-d)

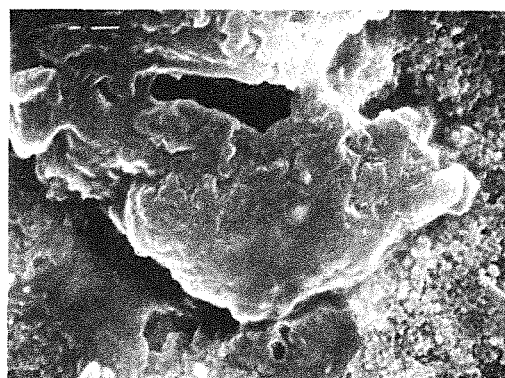
Abb.43 Ausgangsfehler an den Bruchflächen von (a) TZ-2Y;
(b) TZ-3Y; (c) Z-191 und (d) ZN-100 Proben

Proben festzustellen. Besonders an den Bruchflächen nach der Festigkeitsmessung kann man solche größeren Fehler beobachten, die als Ausgangsfehler die Biegebruchfestigkeit solcher Y-TZP(A) Materialien bestimmen (Abb.43). In Abb.44 sind die Bruchflächen der TZ-2Y und TZ-3Y Proben nach dem HIPen dargestellt. Die größeren Fehler lassen sich auch durch das HIPen nicht ausheilen, und stellen somit den Bruch auslösenden Ausgangsfehler dar.



3 Y NH

20 μm



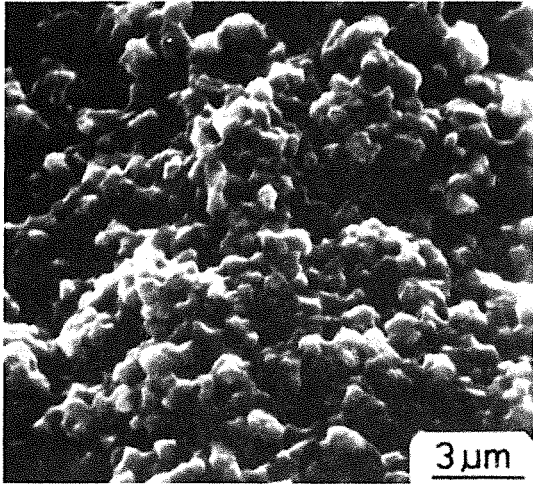
2 Y SH

2 μm

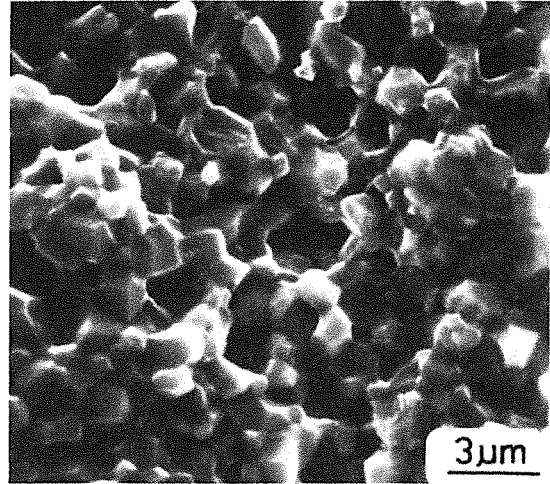
44-a: Verunreinigung

44-b: Agglomeratesinterung

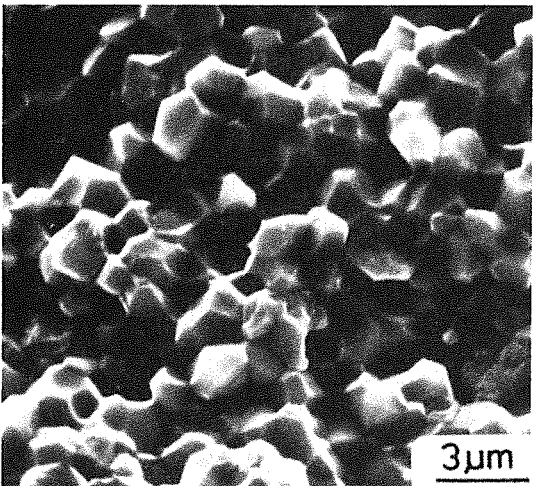
Abb.44 Ausgangsfehler an den Bruchflächen von (a) TZ-3Y
NH und (b) TZ-2Y SH Proben



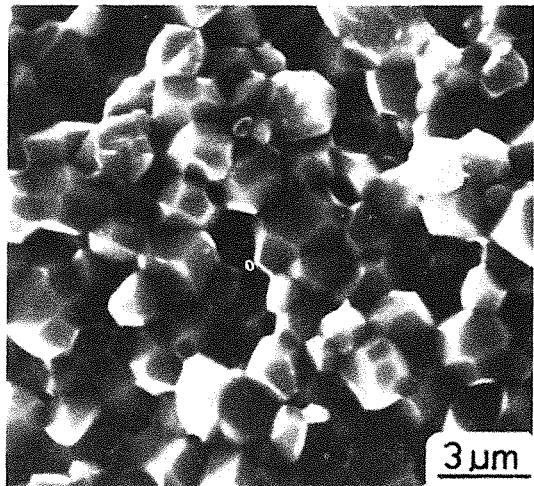
45-a: 1400°C, 0,2h



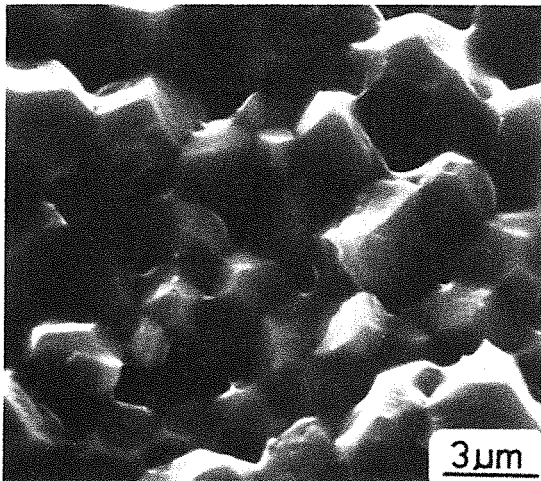
45-b: 1400°C, 2h



45-c: 1500°C, 0,5h



45-d: 1500°C, 1h



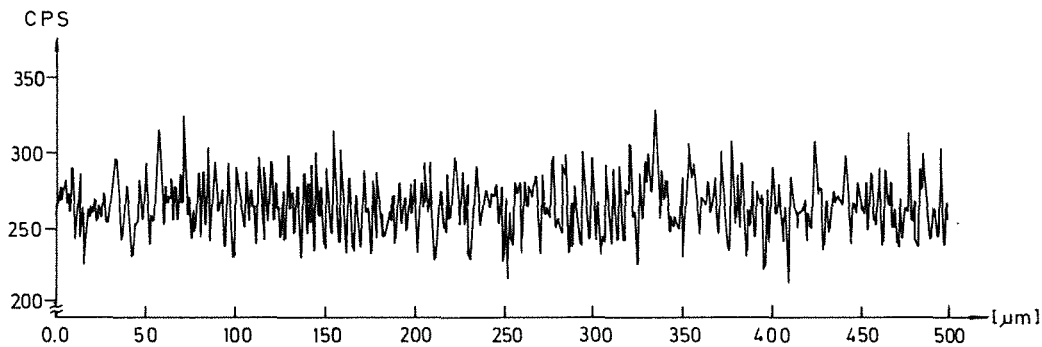
45-e: 1600°C, 1h

Abb.45 REM-Aufnahmen der Bruchflächen der Ce-TZP Proben nach Sintern unter verschiedenen Sinterbedingungen

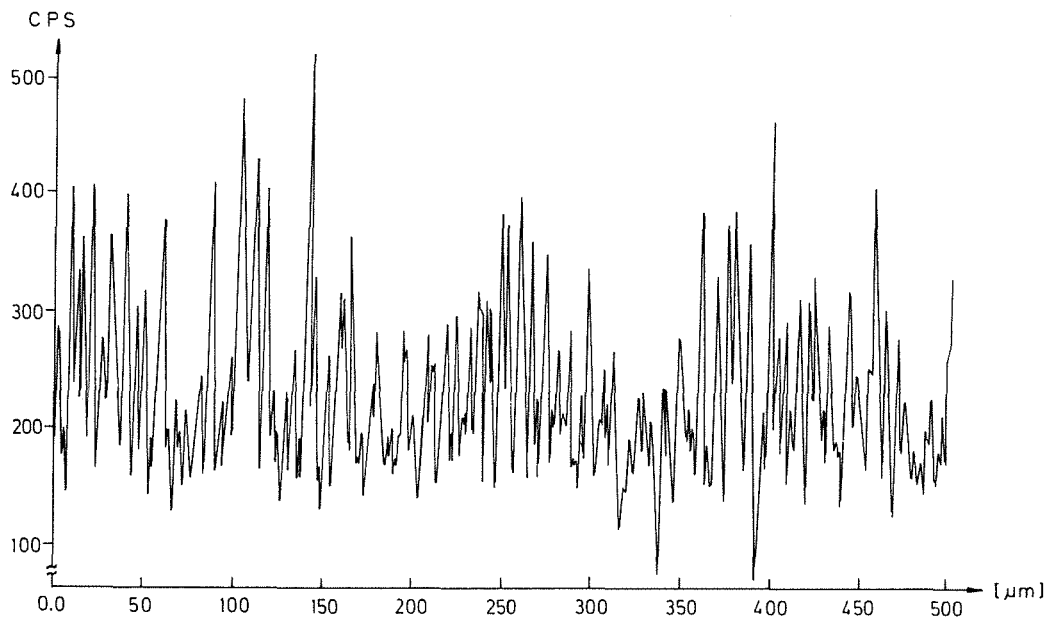
In Abb.45 sind die Bruchflächen nach der Festigkeitsmessung der Ce-TZP Proben mit verschiedenen Sinterbedingungen dargestellt. Mit steigender Sintertemperatur und längerer Sinterdauer nimmt die Korngröße von $0,5 \mu\text{m}$ bis $2,7 \mu\text{m}$ deutlich zu (siehe Tab.7). Größere Fehler sind bei Ce-TZP Proben nicht zu beobachten.

4.2.1.2 Mikroanalytische Untersuchungen

Die unterschiedlichen Korngrößenverteilungen der DN- und Z-191 Proben bei gleichem nominalen Y_2O_3 -Gehalt (3 Mol.-%) könnte daran liegen, daß die Y-Verteilungen und die Kristallitgrößenverteilung



46-a: Y-Verteilung von TZ-3Y



46-b: Y-Verteilung von DN-ZrO₂

Abb.46 Y-Verteilungen an polierten Oberflächen,
Mikrosonden-Untersuchung

der DN- und Z-191 Proben schon in den Ausgangspulvern inhomogen sind. Deswegen wurden Mikrosonden-Untersuchung nach dem Sintern an polierten und danach thermisch geätzten Oberflächen durchgeführt. Die Linescan-Ergebnisse in Abb.46 zeigen deutlich, daß die Y-Verteilung der DN-ZrO₂ Proben mit bimodaler Korngrößenverteilung vergleichsweise inhomogen ist, während die der TZ-3Y Probe mit homogener Korngrößenverteilung relativ homogen ist.

4.2.1.3 Phasenzusammensetzung und spannungsinduzierte t-m Phasenumwandlung

Die inhomogene Y-Verteilung bzw. die bimodale Korngrößenverteilung der DN- und Z-191-Proben führt dazu, daß auch die Phasenzusammensetzung nach dem Sintern inhomogen ist. Wie Tabelle 7 darstellt, wurden Anteile kubischer ZrO₂ Phase in Z-191- und DN-Proben mit inhomogener Y-Verteilung und bimodaler Korngrößenverteilung festgestellt, während die Tosoh-Proben mit homogener Y-Verteilung und Korngrößenverteilung 100 % tetragonale ZrO₂ Phase aufweisen. Of-

Tabelle 7: Phasenzusammensetzung und Korngröße der Y-TZP(A) und Ce-TZP Proben im gesinterten Zustand

Probenbezeichnung	ZrO ₂ -Phase			Korngröße	
	m %	t %	k %	ZrO ₂ μm	Al ₂ O ₃ μm
TZ-2Y	0	100	0	0,27	—
TZ-3Y	0	100	0	0,28	—
TZ-3Y20A	0	100	0	0,27	0,27
DN-ZrO ₂	7	83	20	0,36	2,3
DN-20A	5	85	20	0,40	1,5
DN-40A	4	86	20	0,41	1,3
Z-191	0	80	20	0,19	3,5
ZN-100	0	100	0	0,38	—
Ce-TZP-I	10	90	0	1,0	—
Ce-TZP-II	8	92	0	1,5	—
Ce-TZP-III	8	92	0	2,7	—
Ce-TZP-IV	9	91	0	0,5	—
Ce-TZP-V	9	91	0	1,4	—

fensichtlich treten größere Körner als kubische ZrO_2 Phase auf, die gleichzeitig höhere Y-Konzentration besitzen. Bei den Ce-TZP Materialien wurde keine kubische ZrO_2 Phase festgestellt. Der geringe Anteil monokliner ZrO_2 Phase bei einer Korngröße bis $2,7 \mu m$ deutet darauf hin, daß die kritische Korngröße für die spontane t-m Umwandlung bei Ce-TZP Materialien viel höher liegt als bei Y-TZP Materialien. Die Tatsache, daß die im Ausgangspulver noch vorhandene monokline ZrO_2 -Phase bei allen Proben trotz deutlichen Kornwachstums während der Sinterung verschwindet, zeigt deutlich den physikalischen Stabilisierungseffekt.

Abb.47 stellt die spannungsinduzierte t-m Umwandlung an geschliffenen Oberflächen und Bruchflächen gegenüber dem Ausgangszustand, nämlich den geschliffenen Oberflächen mit nachfolgender Glühung, dar. An den geschliffenen Oberflächen erkennt man eine geringe spannungsinduzierte t-m Umwandlung bis zu 10%, während die spannungsinduzierte t-m Umwandlung an den Bruchflächen bei der TZ-2Y Probe bis zu 60 % erreichen kann. Zusätzlich nimmt diese spannungsinduzierte t-m Umwandlung mit steigender Y-Konzentration in der tetragonalen ZrO_2 -Phase und höherem Al_2O_3 -Gehalt ab. An der Zugseite der Biegeproben wurde keine spannungsinduzierte t-m Umwandlung festgestellt, was darauf hinweist, daß die kritische Spannung für die spannungsinduzierte t-m Umwandlung bei den Y-TZP(A) viel höher liegt als die Festigkeit.

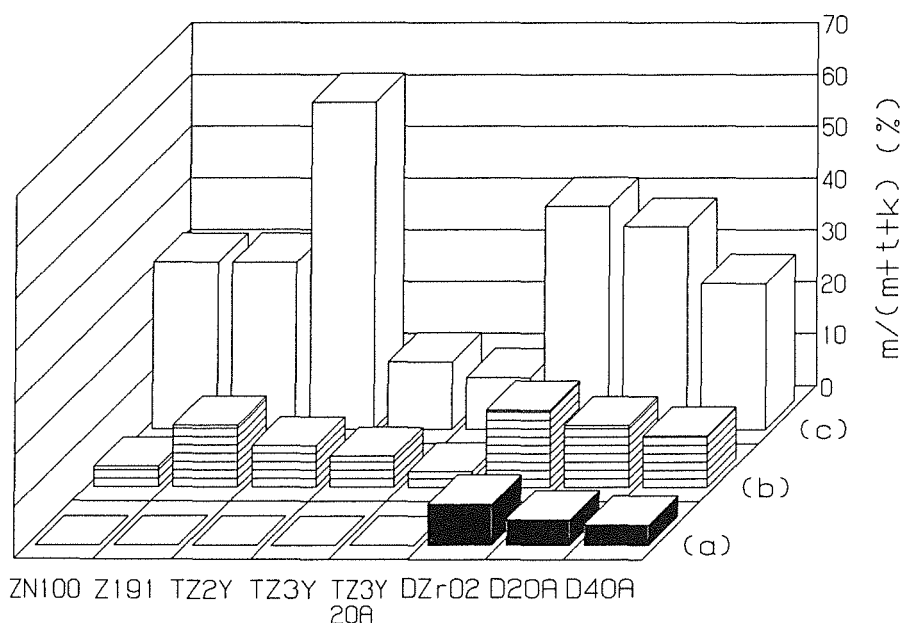


Abb.47 Monokliner ZrO_2 Phasenanteil von Y-TZP(A) an (a) $1350^\circ C$, 2h geglühten Oberflächen; (b) Schleifflächen und (c) Bruchflächen

In Abb.48 ist der monokline Phasenanteil von Ce-TZP Materialien in verschiedenen Zuständen über die Sinterbedingung aufgetragen. Man erkennt hier im Vergleich zu den Y-TZP(A) Materialien nicht nur eine höhere spannungsinduzierte t-m Umwandlung an den geschliffenen Oberflächen und Bruchflächen, sondern auch eine spannungsinduzierte t-m Umwandlung bis zu 30% an der Zugseite der Biegeproben, was bedeutet, daß die kritische Spannung für die spannungsinduzierte t-m Umwandlung niedriger ist als die Biegefestigkeit.

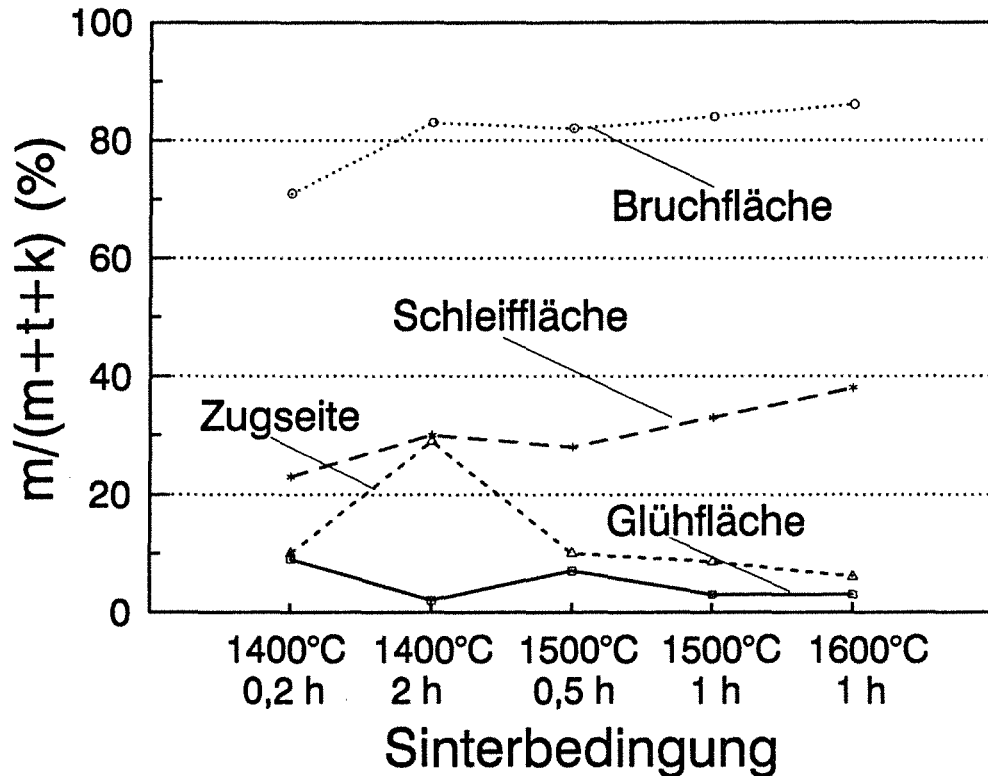
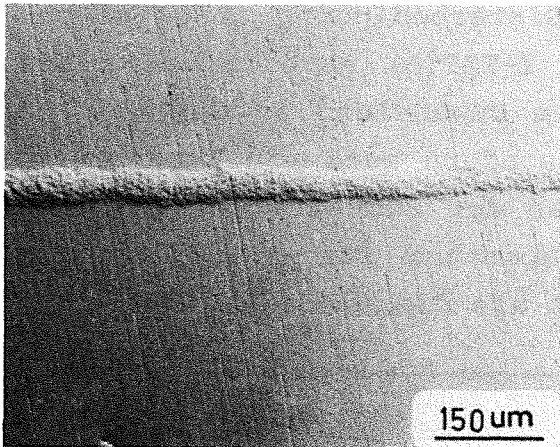


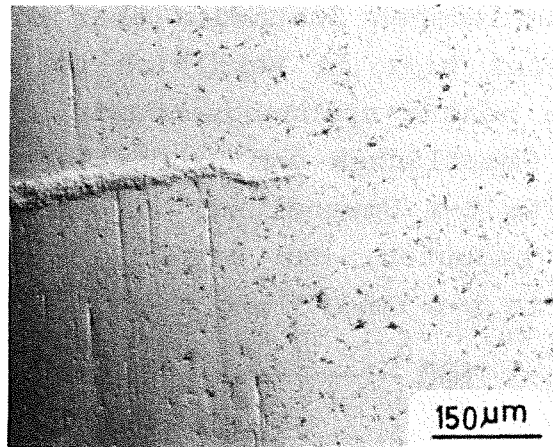
Abb.48 Monokliner ZrO_2 Phasenanteil von Ce-TZP Materialien in verschiedenen Zuständen

Nicht nur das Ausmaß der t-m Umwandlung ist unterschiedlich, sondern auch die Umwandlungszone ist unterschiedlich groß. Bei den Y-TZP(A) Materialien ist die Umwandlungszone so klein, daß sie sich nicht im LIM erkennen läßt. Die Tatsache, daß diese t-m Umwandlung an der geschliffenen Oberfläche schon nach leichtem Polieren (Abtrag $< 5 \mu m$) verschwindet, deutet darauf hin, daß die Umwandlungszone bei Y-TZP(A) Materialien sehr klein ist.

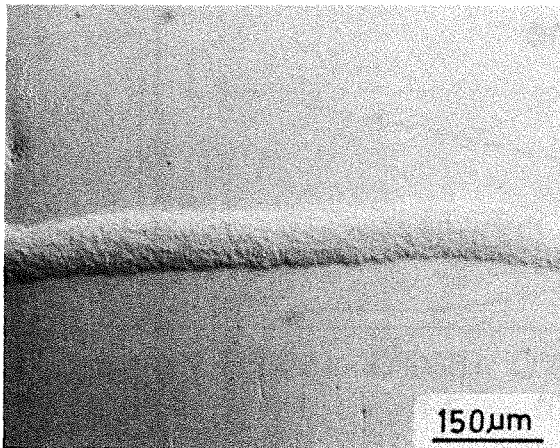
Im Unterschied dazu zeigen die Ce-TZP Materialien eine größere Umwandlungszone als die Y-TZP(A) Materialien. In Abb.49 ist die Entwicklung der Umwandlungszone an der Zugseite und Seitenfläche der



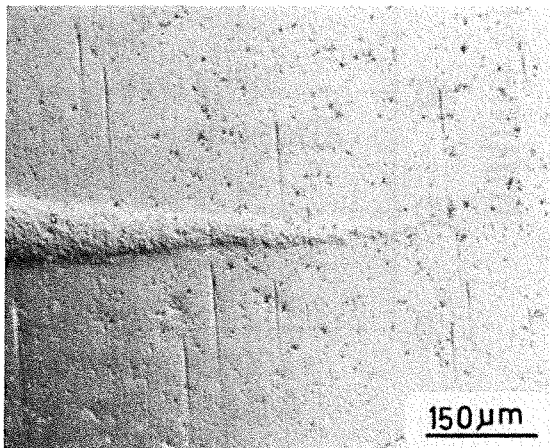
(a) Zugseite 200 MPa



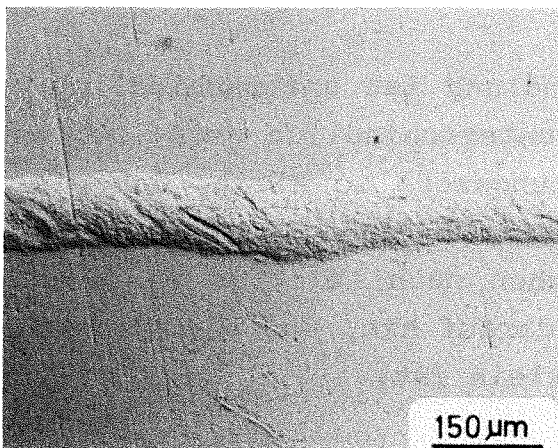
(b) Seitenfläche 200 MPa



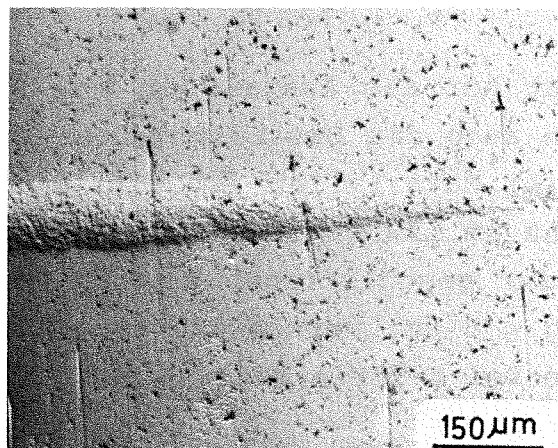
(c) Zugseite 240 MPa



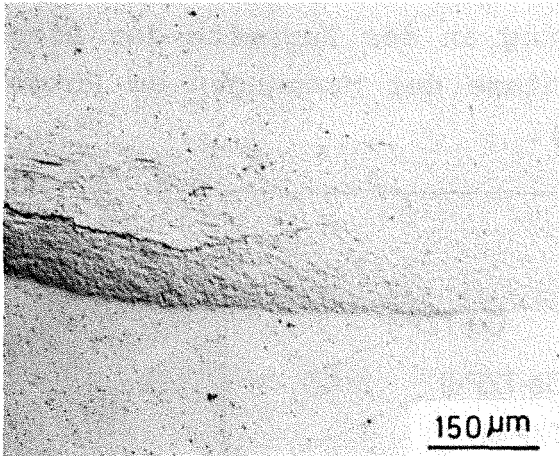
(d) Seitenfläche 240 MPa



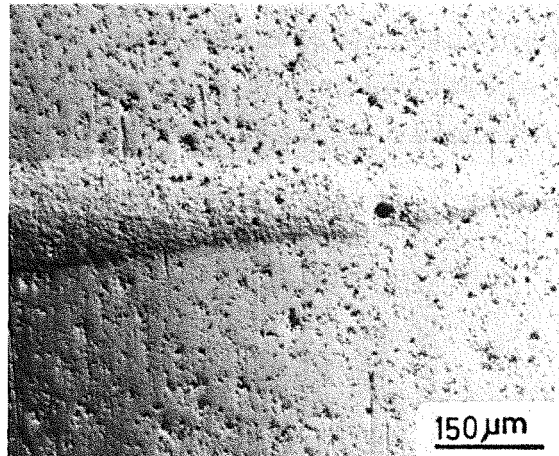
(e) Zugseite 290 MPa



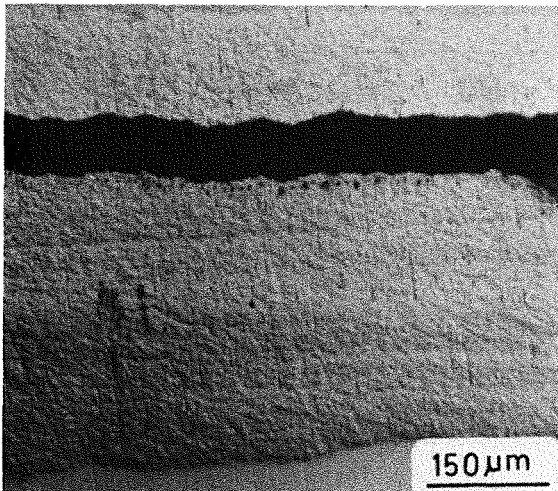
(f) Seitenfläche 290 MPa



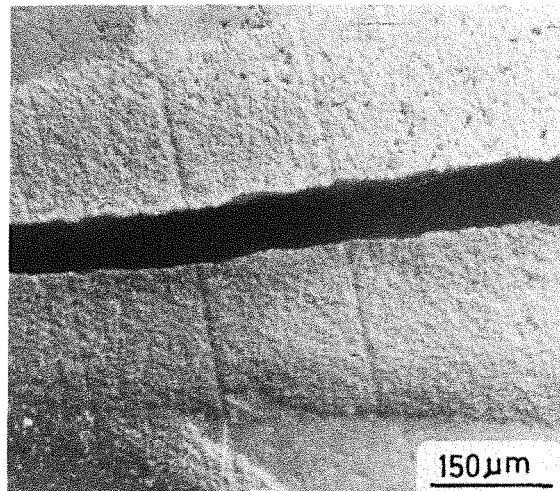
(g) Zugseite 370 MPa



(h) Seitenfläche 370 MPa



(i) Zugseite 390 MPa



(j) Seitenfläche 390 MPa

Abb.49 Entwicklung der Umwandlungszone im Ce-TZP-II Material während der Festigkeitsmessung.
Bei 390 MPa ist die Probe gebrochen

Biegeprobe Ce-TZP-II mit verschiedenen Belastungen dargestellt. Man erkennt hier, daß die Umwandlungszone schon ab 50% der Bruchspannung erkennbar ist, und sich die Größe der Umwandlungszone mit zunehmender Last vergrößert. Wichtig ist hier auch zu bemerken, daß der Riß erst ab einer Belastung von 90% der Bruchspannung in der Umwandlungszone initiiert wird. In Abb.50 ist die Größe der Umwandlungszone an der Zugseite der Ce-TZP Materialien in Abhängigkeit von der Belastung dargestellt, wobei die Größe der Umwandlungszone unter Lichtmikroskop gemessen wurde. Die Probe Ce-TZP-I weist eine wesentlich größere Umwandlungszone als die anderen Ce-

TZP Materialien auf. Der unter dem Lichtmikroskop gemessene Anteil der spannungsinduzierten t-m Umwandlung an der Zugseite der Biegeprobe stimmt auch gut mit den Ergebnisse der Messungen am Röntgendiffraktometer überein (siehe Abb.48).

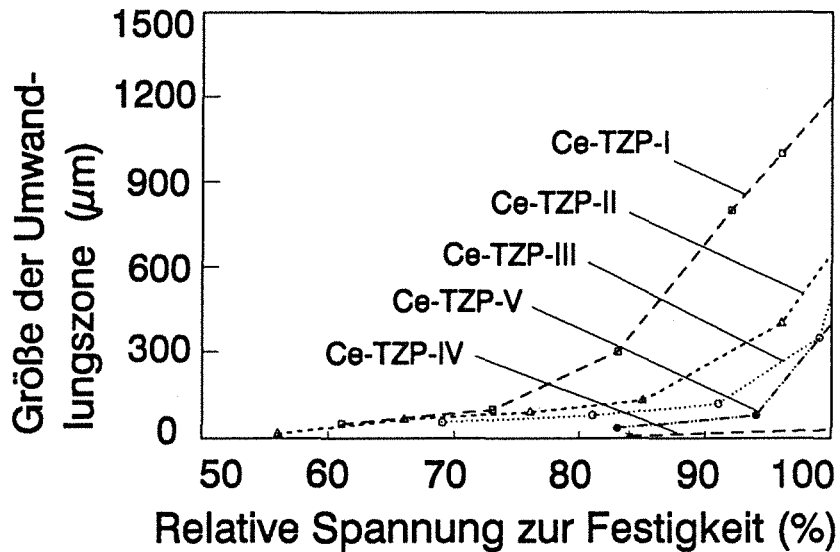


Abb.50 Entwicklung der Umwandlungszone verschiedener Ce-TZP Werkstoffe in Abhängigkeit von der Belastung

4.2.2 Mechanische Eigenschaften

4.2.2.1 E-Modul und Vickers Härte

In Abb.51 sind E-Modul und Vickers Härte verschiedener Y-TZP(A) dargestellt. Die E-Moduli nehmen fast linear mit steigendem Al_2O_3 -Gehalt zu. Die sonstigen Gefügeunterschiede wie z.B. Phasenanteile der ZrO_2 Phasen, Restporosität und Verunreinigungen haben keine merklichen E-Modul-Unterschiede mit sich gebracht. Im Unterschied dazu reagiert die Vickers Härte wesentlich empfindlicher auf die obengenannten Gefügeänderungen. Beispielsweise hat die niedrigere relative Dichte von DN-40A Probe dazu geführt, daß die Vickers Härte von DN-Proben mit steigendem Al_2O_3 -Gehalt nicht linear ansteigt. Die allgemein niedrigere Härte der DN-Proben im Vergleich zu den Tosoh-Proben gleicher chemischen Zusammensetzung liegt zum Teil daran, daß die DN-Proben neben tetragonaler ZrO_2 Phase ca.20% kubische ZrO_2 Phase enthalten, die eine niedrigere Härte besitzt als die tetragonale ZrO_2 Phase. Neben diesem Einfluß der Phasenzusammensetzung auf die Härte könnten Verunreinigungen wie Glaspha-

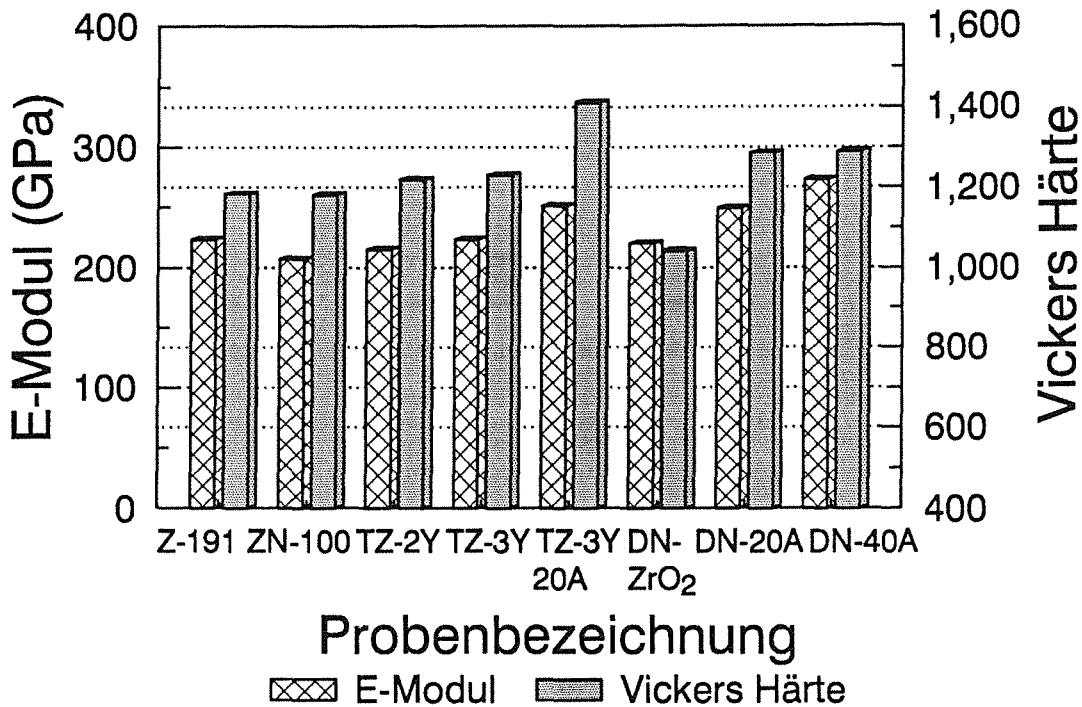


Abb.51 E-Modul und Vickers Härte von Y-TZP(A)

sen eine zusätzliche Erniedrigung der Härte bewirken, indem sie den Prozeß der Mikrorißbildung bei der Entstehung des Härteeindrucks begünstigen.

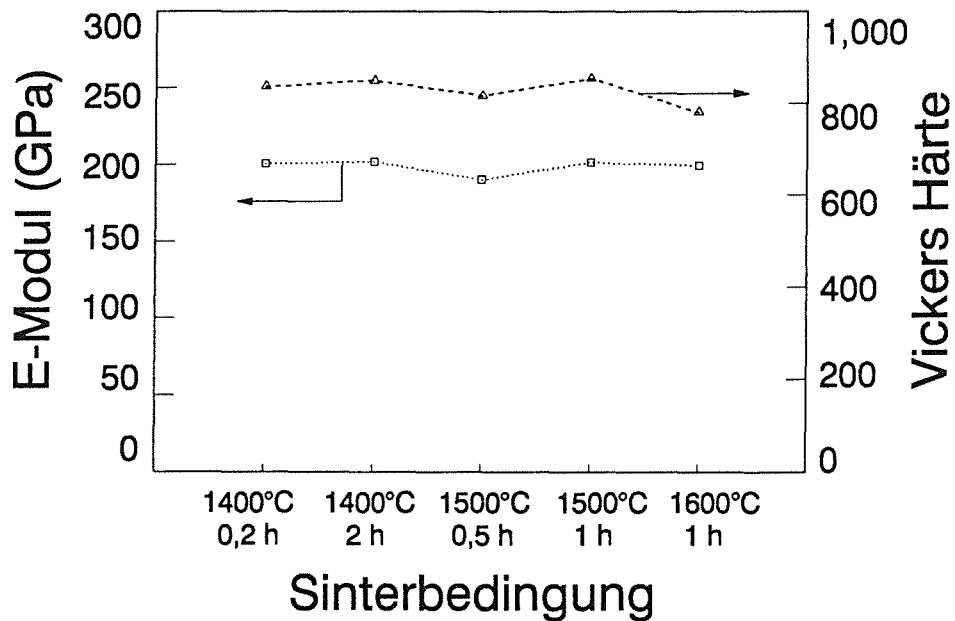


Abb.52 E-Modul und Vickers Härte von Ce-TZP in Abhängigkeit von der Sinterbedingung

Abb.52 stellt die E-Moduli und die Vickers Härte der Ce-TZP Materialien dar. Ähnlich wie bei der Dichte bleiben die E-Moduli fast konstant, mit Ausnahme von Ce-TZP-IV, das einen etwas niedrigeren E-Modul aufweist. Die Vickers Härte von Ce-TZP Materialien ist auch niedriger als die der Y-TZP und Y-TZPA Materialien.

4.2.2.2 Eigenstressungen

In Tabelle 8 sind einige Meßergebnisse der Eigenstressmessungen mit der röntgenographischen Methode /124/ von Z-191, TZ-3Y und TZ-3Y20A Proben dargestellt. Bei der TZ-3Y Probe ist die Eigenstressung an der gesinterten Oberfläche nur geringfügig höher als die an der bei 1350°C, 2 Stunden geätzten Oberfläche. An polierten und geschliffenen Oberflächen erkennt man allgemein eine höhere Druckeigenstressung. Erstaunlich ist, daß bei der TZ-3Y20A Probe an geätzter Oberfläche eine viel höhere Eigenstressung in der ZrO₂-Phase als bei der TZ-3Y Probe gemessen wurde. An der geschliffenen Oberfläche von der TZ-3Y20A Probe ist die Eigenstressung in der Al₂O₃-Phase etwas höher als die in der ZrO₂-Phase.

Tabelle 8: Eigenstressungen von Y-TZP(A) in verschiedenen Zuständen

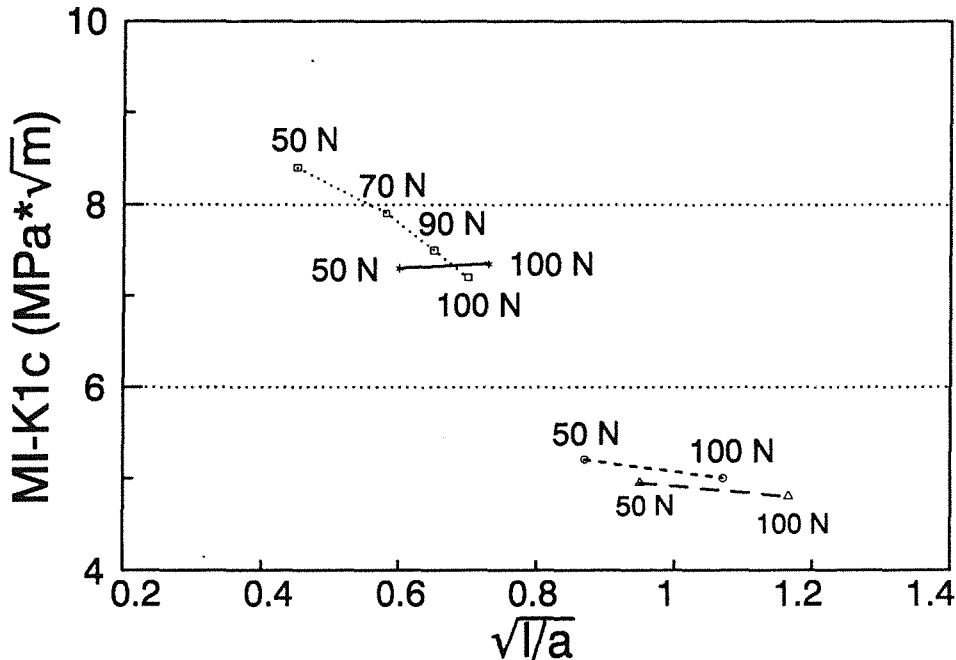
Eigenstressung (MPa)	Z-191		TZ-3Y		TZ-3Y20A			
	ZrO ₂		ZrO ₂		ZrO ₂		Al ₂ O ₃	
	L	Q	L	Q	L	Q	L	Q
Sinterfläche	—	—	-13	-23	—	—	—	—
Polierfläche	—	—	-58	-36	—	—	—	—
Schleiffläche	—	—	-129	-103	-148	-220	-150	-248
Glühfläche	-15	-10	-22	-19	-75	-85	-22	-20

* Die Eigenstressungsmessung wurde dankenswerterweise von B.Eigenmann und G.Molz am Institut für Werkstoffkunde I der Universität Karlsruhe durchgeführt.

4.2.2.3 Rißzähigkeit

Die Rißzähigkeit wurde sowohl nach der Härteeindruck-Methode als auch mit der Brücken-Methode bestimmt. Bei der Härteeindruck-Me-

thode hängen die Meßergebnisse sehr stark von dem Oberflächenzustand, d.h. vor allem von den Eigenspannungen ab. In Abb.53 sind die K_{IC} -Werte über das Verhältnis der Rißlänge zu der Eindruck-Halbdiaagonalelänge a/l bei der Härtemessung aufgetragen, wobei die Messungen mit Lasten von 50 bis 100 N sowohl an polierten als auch an danach geglühten Oberfläche durchgeführt wurden. Bei den DN-ZrO₂ Proben nimmt der K_{IC} -Wert im polierten Zustand mit steigender Last linear ab, während der K_{IC} -Wert im geglühten Zustand konstant



DN-ZrO₂ □ : ohne Glühung; * : nach der Glühung
TZ-3Y ○ : ohne Glühung; △ : nach der Glühung

Abb.53 K_{IC} Werte (Eindruck-Methode) von Y-TZP Proben in Abhängigkeit von Prüflast und Oberflächenzustand

bleibt. Diese höheren K_{IC} -Werte im polierten Zustand zeigen den Beitrag der K_{IC} -Erhöhung durch Eigenspannungen auf. Die Abnahme der K_{IC} -Werte könnte daran liegen, daß die Eindringtiefe des Härteeindrucks die Tiefe der Eigenspannungsschicht überschritten hat, so daß der Beitrag der Eigenspannung für die K_{IC} -Erhöhung mit zunehmender Last erniedrigt wird. Die fast konstanten K_{IC} -Werte der TZ-3Y Probe vor und nach der Wärmebehandlung des Spannungsarmglühens liegen möglicherweise daran, daß die Eigenspannungsschicht so dünn ist, daß sie bei der hier aufgebrauchten Last keinen merklichen Beitrag für die K_{IC} -Erhöhung leistet.

In Abb.54 sind die K_{IC} -Werte der Y-TZP(A) Proben im gesinterten Zustand dargestellt, wobei die K_{IC} -Werte nach der Härteeindruck-Methode nach dem Spannungsarmglühen gemessen wurden. Bei der Härteeindruck-Methode (auch als MI-Methode bezeichnet) ist vor allem eine sehr ausgeprägte Abhängigkeit der K_{IC} -Werte von der Y-Konzentration in der tetragonalen ZrO_2 Phase bzw. der spannungsinduzierten t-m Umwandlung an der Bruchfläche festzustellen. Die TZ-2Y

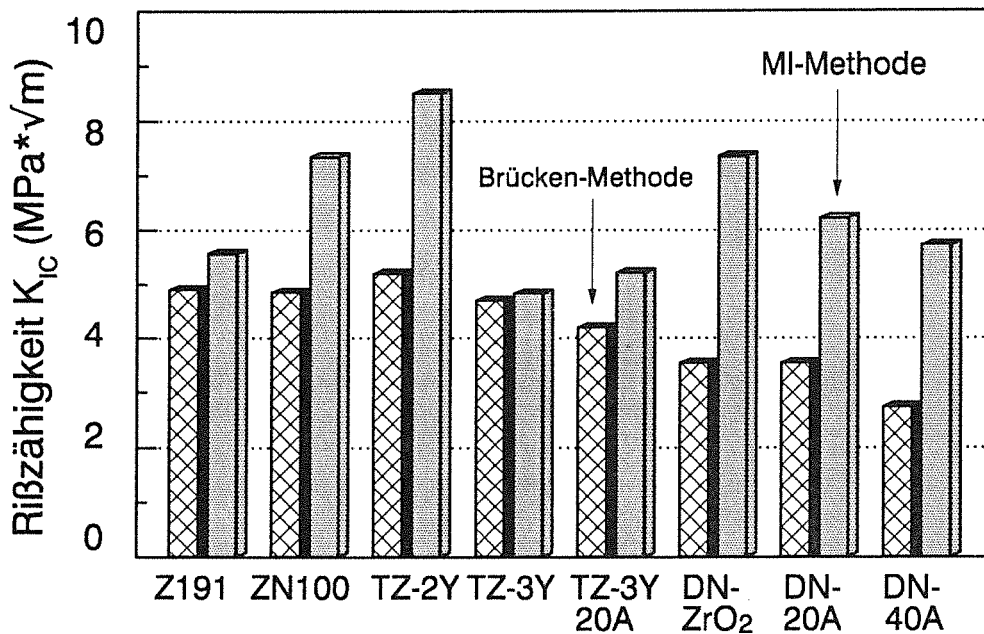


Abb.54 RiBzähigkeit K_{IC} von Y-TZP(A) aus der MI-Methode und Brücken-Methode

Probe mit 2 Mol.-% Y_2O_3 und einer spannungsinduzierten t-m Umwandlung von 60% in der Bruchfläche weist beispielsweise einen MI- K_{IC} -Wert von ca. $8,5 MPa\sqrt{m}$ auf. Auch die relativ hohen MI- K_{IC} -Werte der DN-Proben sind auf die höhere t-m Umwandlung an der Bruchfläche zurückzuführen. Neben den Einflüssen des Y-Gehalts und der t-m Umwandlung nehmen die K_{IC} -Werte mit steigender Al_2O_3 -Zugabe ab. Im Unterschied zu den MI- K_{IC} -Werten sind die K_{IC} -Werte nach der Brücken-Methode allgemein niedriger, besonders bei TZ-2Y Proben, deren K_{IC} -Wert nur bei $5,2 MPa\sqrt{m}$ liegt. Der hohe K_{IC} -Wert nach der Härteeindruck-Methode muß in Frage gestellt werden.

In Abb.55 sind die K_{IC} -Werte von gehipten Y-TZP(A) Materialien nach der Brücken-Methode dargestellt. Man erkennt hier eine leichte Erniedrigung der K_{IC} -Werte gegenüber den gesinterten Proben.

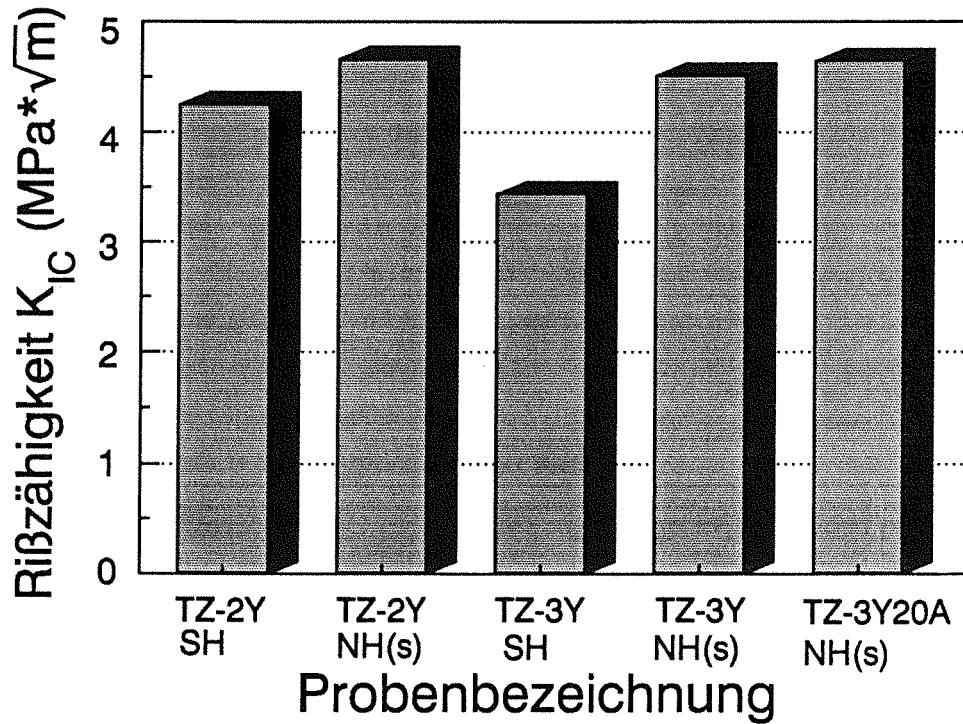
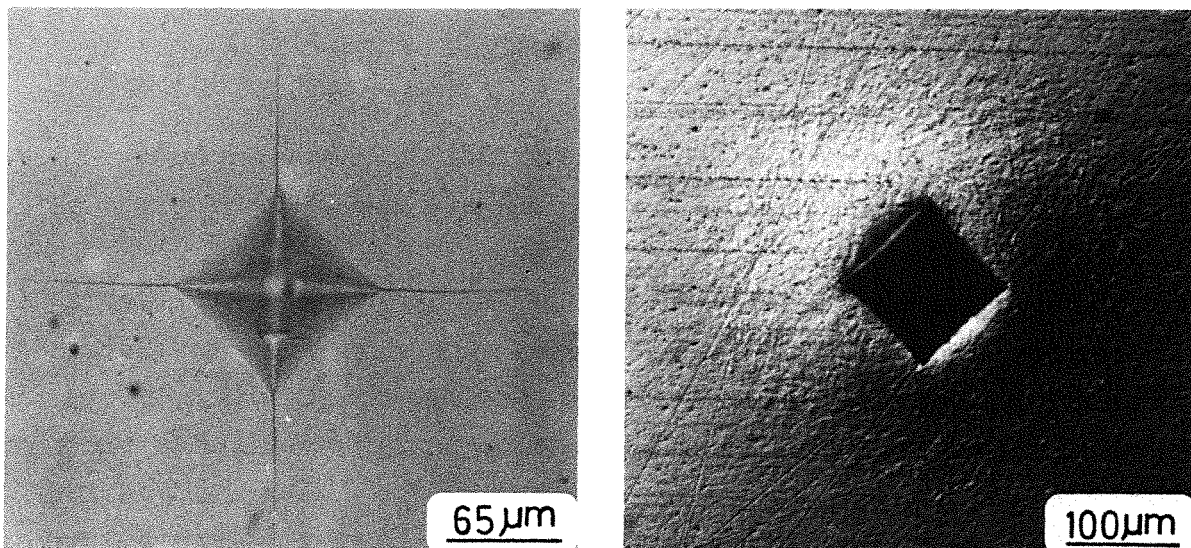


Abb.55 Rißzähigkeit K_{IC} von Y-TZP(A) nach dem heiß-isostatischen Pressen. (Brücken Methode)

Bei den Ce-TZP Materialien liefert die Härteeindruck-Methode für die K_{IC} Messung keine gültige Werte. Abb.56 zeigt den Vergleich der Härte-Eindrücke zwischen Y-TZP und Ce-Materialien. Während bei



a: TZ-2Y

b: Ce-TZP-II

Abb.56 Vickers-Eindruck von TZ-2Y und Ce-TZP-II

der TZ-2Y Probe die Anrisse an der Ecke des Härte-Eindrucks deutlich zu erkennen sind, entsteht bei der Ce-TZP-II Probe statt Anrissen nur eine ausgeprägte Umwandlungszone. Deswegen kann nur die Brücken-Methode für die K_{IC} -Messung verwendet werden. Dabei muß die Rißlänge wegen der sehr großen Umwandlungszone durch die plastische Zone korrigiert werden (Siehe Kapitel 3.3.3). Neben dieser Korrektur steht bei solchen Materialien mit plastischer Zone auch das J-Integral für die K_{IC} -Ermittlung zur Verfügung. In Abb.57 sind die so korrigierten K_{IC} -Werte und die $K_{IC,J}$ -Werte aus dem J-Integral für die Ce-TZP Materialien in Abhängigkeit von der

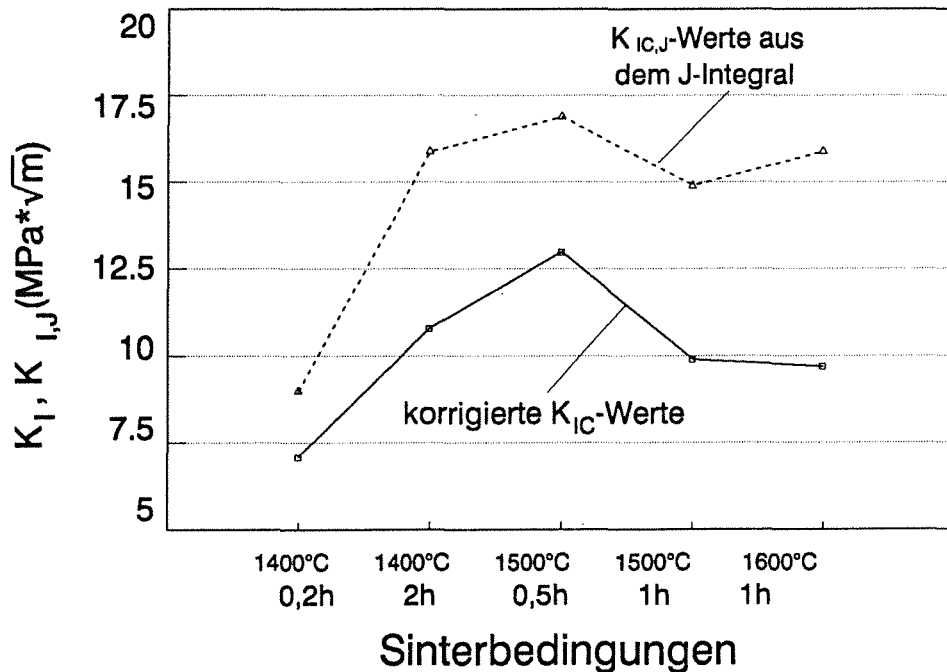


Abb.57 Rißzähigkeit von Ce-TZP nach der Brücken-Methode mit korrigierter Rißlänge und aus dem J-Integral

Sinterbedingung aufgetragen. Man erkennt, daß die $K_{IC,J}$ -Werte aus dem J-Integral wesentlich höher liegen als die mit der durch die Umwandlungszone korrigierten Rißlänge ausgewerteten K_{IC} -Werte aus dem K-Konzept. Dies weist darauf hin, daß die Probengröße zu klein ist für die Gültigkeit des K-Konzepts. Die $K_{IC,J}$ -Werte aus dem J-Integral sind fast drei fach so hoch wie die der Y-TZP(A) Materialien. Diese höheren $K_{IC,J}$ -Werte der Ce-TZP Materialien im Vergleich zu den Y-TZP(A) Materialien sind offensichtlich darauf zurückzuführen, daß sowohl das Ausmaß der spannungsinduzierten t-m Umwandlung als auch die Umwandlungszone größer sind. Der niedrigere $K_{IC,J}$ des Ce-TZP-IV Materials liegt daran, daß die

Umwandlungszone bei diesem Material vergleichmäßig kleiner ist als die der anderen vier Sorten der Ce-TZP Materialien.

4.2.2.4 Biegebruchfestigkeit

Im Unterschied zu der Rißzähigkeit zeigen die Y-TZP(A) Materialien im gesinterten Zustand eine höhere Biegebruchfestigkeit als die Ce-TZP Materialien. Wie in Abb.58 dargestellt ist, liegen die Festigkeitswerte zwischen 550 und 800 MPa. Betrachtet man diese unterschiedlichen Festigkeitswerte im Zusammenhang mit den K_{IC} -Werten in Abb.54 und mit der Größe der Ausgangsfehler in Abb.43, dann kann man schließen, daß die höhere Festigkeit von TZ-2Y und TZ-3Y20A Proben auf die relativ kleinen Ausgangsfehler zurückzuführen ist. Durch das HIPen wurde die Festigkeit trotz der leichten Erniedrigung der K_{IC} -Werte (s. Abb.55) bis zu 80% erhöht (Abb.59).

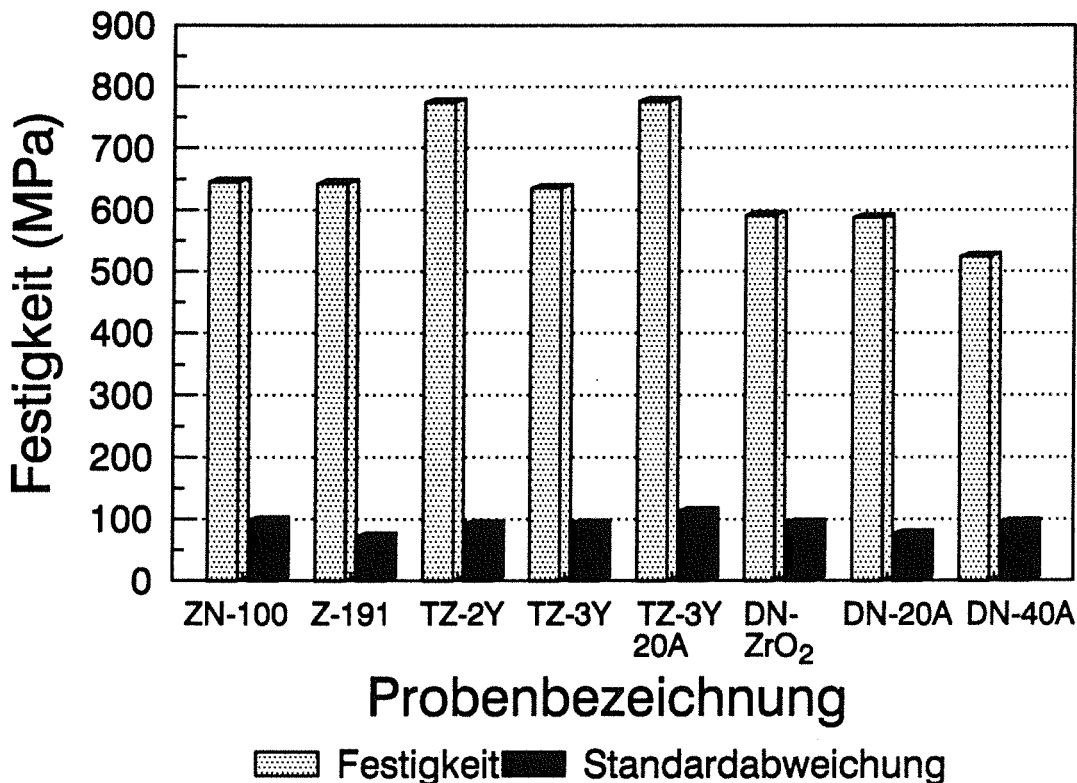


Abb.58 Biegebruchfestigkeit (a) und Standardabweichung (b) von Y-TZP(A) nach dem Sintern

Dies bedeutet, daß diese Festigkeitserhöhung durch das HIPen ausschließlich auf die Minimierung der Größe der Ausgangsfehler zurückzuführen ist.

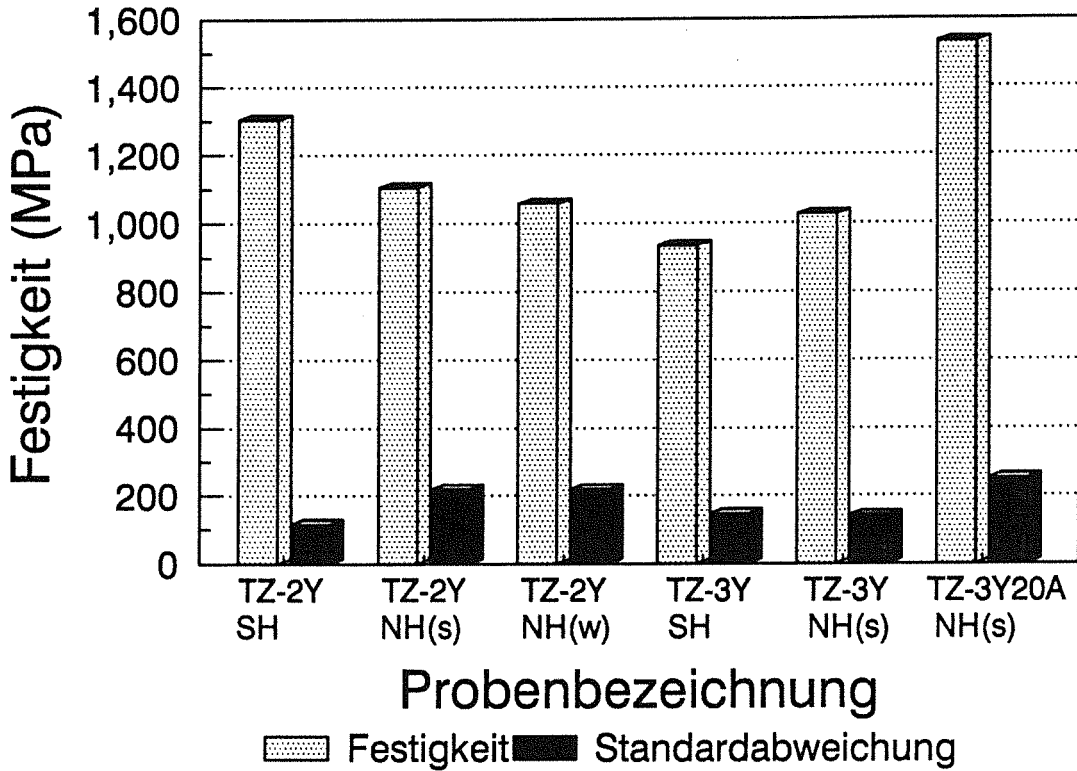


Abb.59 Biegebruchfestigkeit (a) und Standardabweichung (b) von Y-TZP(A); SH: Sinter-HIP; NH(s): Nach-HIP, schwarz; NH(w): Nach-HIP, weiß.

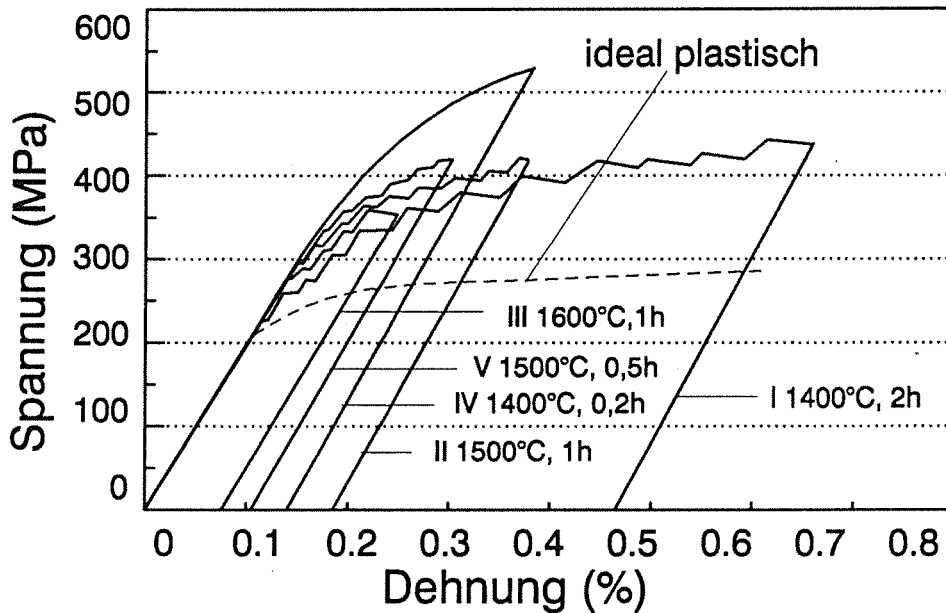


Abb.60 Spannungs-Dehnungsdiagramm von Ce-TZP Materialien in Abhängigkeit von der Sinterbedingung

Die Ce-TZP Materialien zeigen bei der Festigkeitsmessung eine ausgeprägte plastische Verformung. Abb.60 zeigt das Spannungs-Dehnungsdiagramm der Ce-TZP Materialien beim Vierpunkt-Biegeversuch in Abhängigkeit von der Sinterbedingung, wobei die Randfaserspan-

nung mit der Annahme des linear-elastischen Verhaltens berechnet und die Randfaserdehnung mit an den Zug- und Druckseiten geklebten DMS gemessen wurde. Die gestrichelte Kurve stellt den Randfaser-Spannungs-Dehnungsverlauf dar, die unter der Annahme des linear-elastischen bzw. ideal plastischen Verhaltens berechnet wurde (siehe Anhang 1). Während die Probe Typ-IV mit kurzer Sinterdauer von 0,2 Stunden bei 1400°C eine gleichmäßig zunehmende plastische Verformung zeigt, weisen die anderen vier Typen der Ce-TZP Materialien mit höherer Sintertemperatur und längerer Sinterdauer eine sprunghafte plastische Verformung auf. Betrachtet man nun diese plastische Verformung im Zusammenhang mit der spannungsinduzierten t-m Umwandlung an der Zugseite der Biegeproben (siehe Abb.49 und 50), dann läßt sich schließen, daß diese plastische Verformung ausschließlich auf die spannungsinduzierte t-m Umwandlung an der Zugseite der Biegeproben zurückzuführen ist. Die sprunghaft zunehmende Verformung ist mit der martensitischen t-m Umwandlung in Zusammenhang zu sehen, die wegen der Umklappvorgänge sprunghaften Charakter ausweist. Die kontinuierliche plastische Verformung des Typs IV geht auf die relativ kleine Umwandlungszone dieses Typs zurück, so daß die einzelnen sprunghaftigen t-m Umwandlungsprozesse nicht mehr aufzulösen sind und zu einer scheinbar kontinuierlichen plastischen Verformung führen. Von großer Bedeutung ist hier die "Verfestigung" der Werkstoffe durch die spannungsinduzierte t-m Umwandlung, die bei den hier untersuchten fünf Ce-TZP Werkstoffen mit unterschiedlicher Korngröße bzw. Größe der Umwandlungszone stark unterschiedlich ist. In Tabelle 9 ist als Vergleichsgröße das Verhältnis der "Verfestigung" zur gesamten "plastischen" Dehnung aufgelistet.

Tabelle 9: Verfestigungsfaktor der Ce-TZP Werkstoffe

Probenbezeichnung	Ce-TZP-I	Ce-TZP-II	Ce-TZP-III	Ce-TZP-IV	Ce-TZP-V
E' (GPa)	34,3	80,6	110,4	180,5	93,4

$$E' = (\sigma_B - \sigma_{C,t-m}) / \epsilon$$

Abb.61 stellt die Biegebruchfestigkeit, die kritische Spannung für die Phasenumwandlung und die plastische Randfaserdehnung aus der

DMS- und Durchbiegungsmessung dar. Trotz der sehr hohen K_{IC} -Werte der Ce-TZP Materialien liegen die Festigkeitswerte nur zwischen

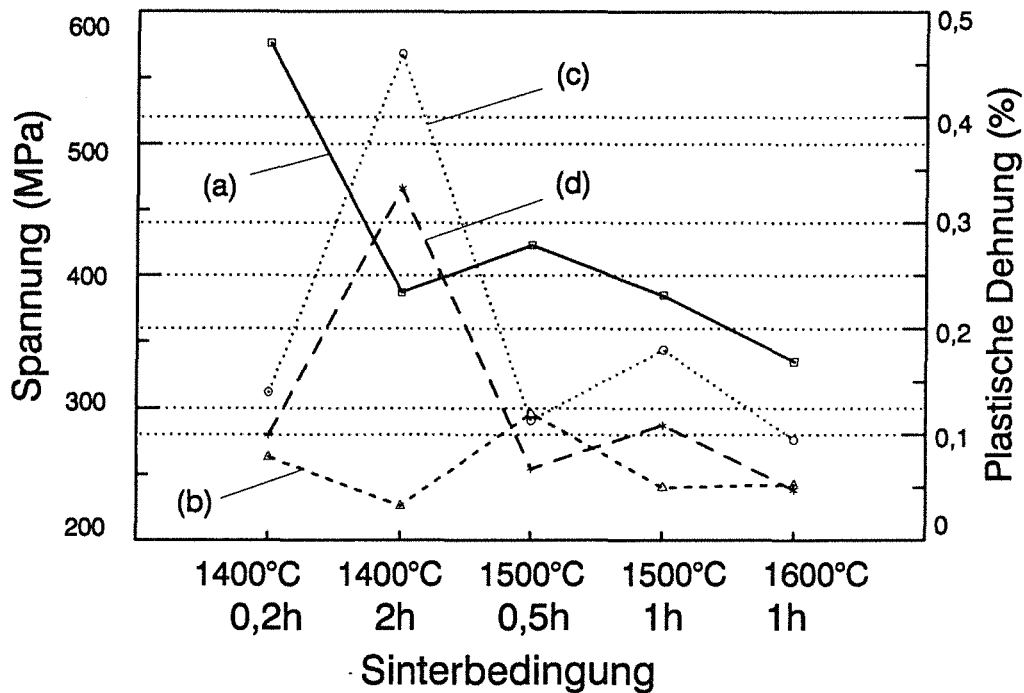


Abb.61 Biegebruchfestigkeit (a), kritische Spannung für die plastische Verformung (b), plastische Randfaserdehnung aus DMS-(c) und Durchbiegungsmessung (d)

350 bis 570 MPa. Die Ursache für diese niedrigere Festigkeit im Vergleich zu den Y-TZP(A) Materialien besteht darin, daß die Festigkeit der Ce-TZP Materialien statt durch die Ausgangsfehlergröße durch die niedrige kritische Spannung für die spannungsinduzierte t-m Umwandlung und damit verbunden die größere Umwandlungszone (siehe Kapitel 4.3.1.2 Abb.66) sowie zum Teil durch die Festigkeit der umgewandelten m-ZrO₂ Phase bestimmt ist. Auch die Festigkeitsabhängigkeit der Ce-TZP Materialien von der Sinterbedingung ist auf diese unterschiedliche Größe der Umwandlungszone zurückzuführen. Die kritische Spannung für die t-m Umwandlung bzw. die plastische Verformung beträgt nur 230 MPa bis 290 MPa. Der Beitrag der plastischen Randfaserdehnung stimmt überein mit dem Grad der t-m Umwandlung an der Zugseite der Biegeproben. Die Randfaserdehnung aus der DMS-Messung liegt fast 60% höher als die aus der Messung der Mittendurchbiegung. Ursache dafür liegt in der inhomogenen "plastischen Verformung" (=t-m Umwandlung, siehe Abb.49), was bei der DMS-Messung immer zu inhomogener Verformung der DMS und dadurch zu scheinbar größeren Dehnungswerten führt.

4.3 Rißwiderstand und Bruchverhalten

4.3.1 Kontrollierte Rißausbreitung und Bruchverhalten

4.3.1.1 Rißausbreitung und Bruchverhalten von Y-TZP(A) Materialien

In Abb.62 sind die Last (62-a) und die Änderung des elektrischen Potentials (62-b) über die Mittendurchbiegung bei mehrfacher Belastung aufgetragen (Dreipunkt-Biegeversuch, Probengeometrie: $3,5 \times 4,5 \times 45 \text{ mm}^3$ hochkantig), wobei die t-m Umwandlungszone bereits vor Versuchsbeginn vorhanden war. An jedem Be-/Entlastungszyklus erkennt man fünf charakteristische Punkte: der erste Knickpunkt zwischen zwei Geraden bei der Belastungslinie, Punkt A; die Abweichung von der zweiten Geraden, Punkt B; der Beginn der Entlastung, Punkt C; das Ende der Rißausbreitung beim Punkt D und der Knickpunkt auf der Entlastungslinie Punkt E (Abb.62-a). Auf der Potential-Durchbiegungskurve (Abb.62-b) sind dementsprechend Punkte A', B', C', D' und E' zu erkennen. Aus dieser Änderung des elektrischen Potentials erkennt man, daß die Rißausbreitung erst ab Punkt B bzw. B' startet und beim Punkt D bzw. D' aufhört. Zu der Anfangsphase der Entlastung vom Punkt C zum Punkt D findet weitere Rißausbreitung statt. Der Punkt A entspricht der Vollöffnung des

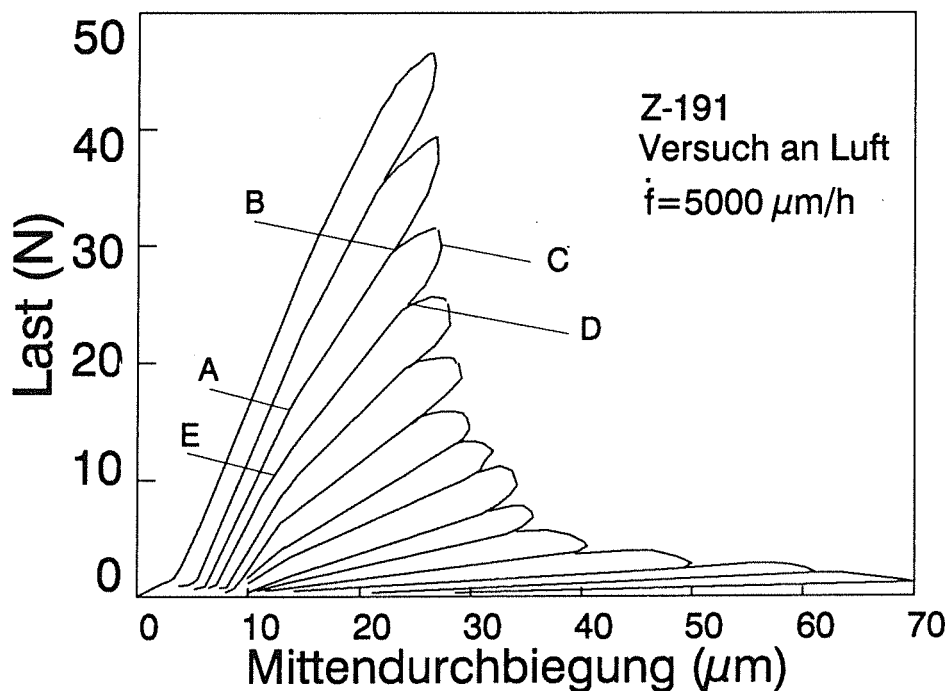


Abb.62-a: Last-Durchbiegungskurven des Werkstoffs Z-191

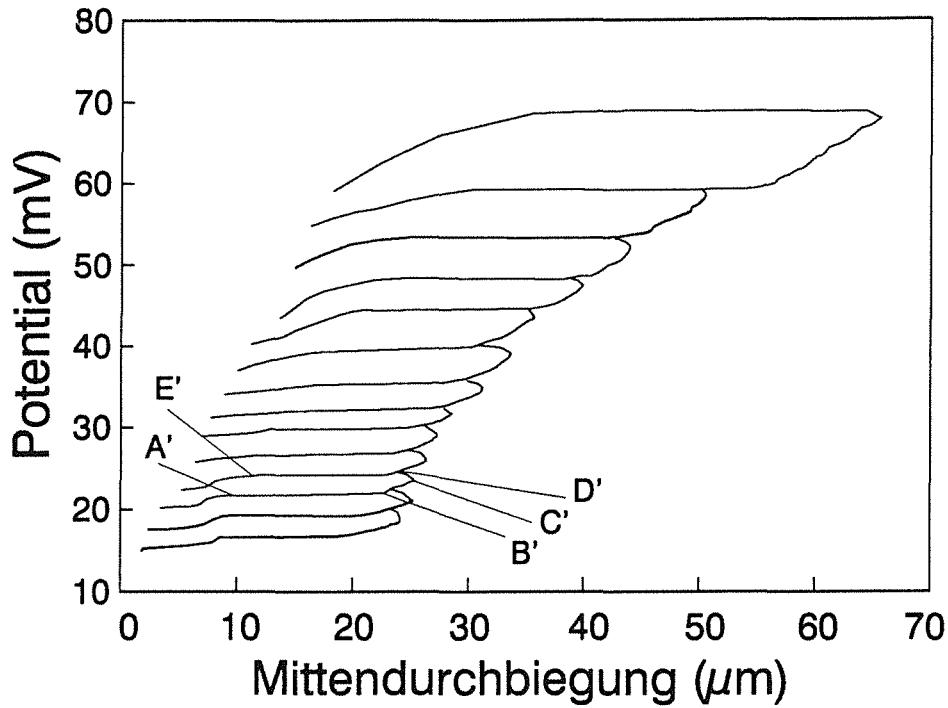


Abb.62-b: Potential-Durchbiegungskurven des Werkstoffs Z-191

Abb.62 Last-Durchbiegungs- und Potential-Durchbiegungs-Kurven des Werkstoffs Z-191 mit Umwandlungszone

Brücken-Anrisses, was erst dann möglich ist, nachdem die Druckspannung aufgrund der t-m Umwandlung während der Erzeugung des Brücken-Anrisses durch die äußere Zugspannung kompensiert ist.

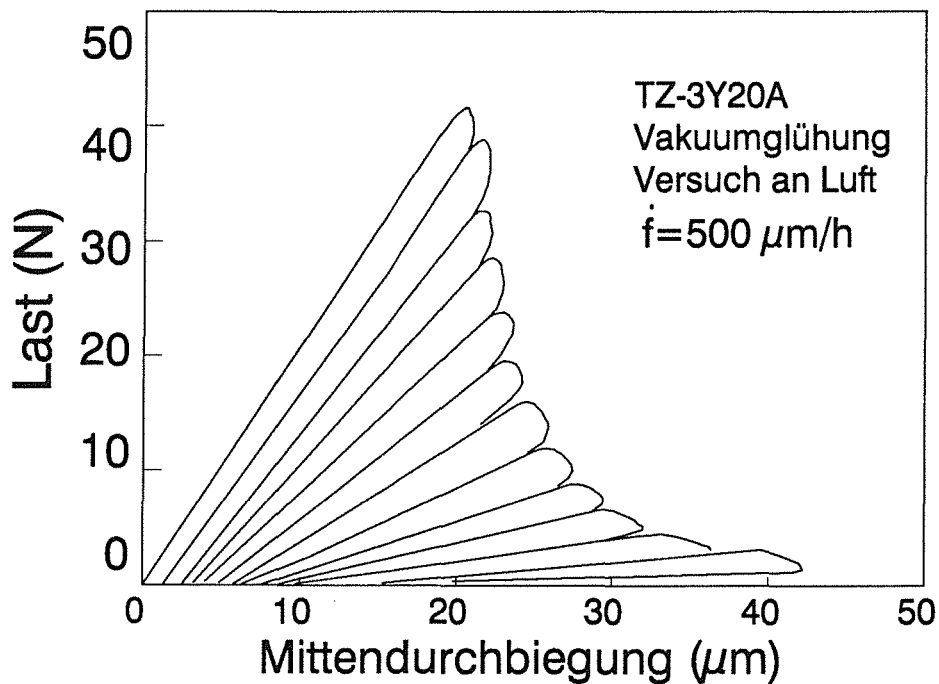


Abb.63-a: Last-Durchbiegungskurven des Werkstoffs TZ-3Y20A

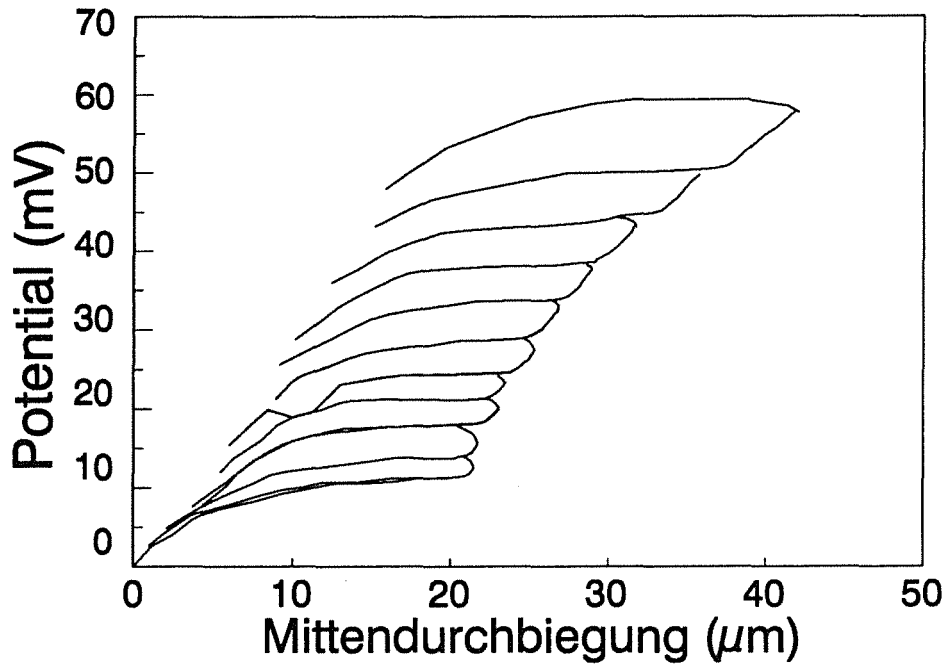


Abb.63-b: Potential-Durchbiegungskurven des Werkstoffs TZ-3Y20A

Abb.63 Last-Durchbiegungs- und Potential-Durchbiegungs-
kurven des Werkstoffs TZ-3Y20A ohne Umwandlungszone

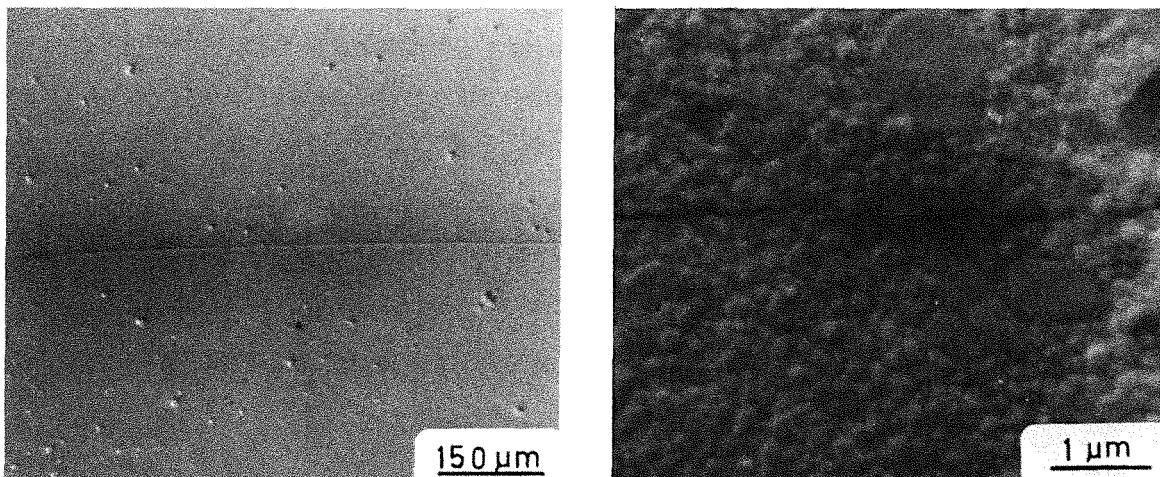


Abb.64 Brücken-Anriß einer Probe Z-191

Wurde die Probe nach der Erzeugung des Brückenansrisses unter Vakuum geglüht und die t-m Umwandlung damit rückgängig gemacht, dann sind die zwei Knickpunkte an den Be-/Entlastungslinien A und E verschwunden (Abb.63). Es ergeben sich dann Kurven, wie sie in Abb.63 für den Werkstoff TZ-3Y20A gezeigt werden. Auf der Durchbiegungsachse nach jeder vollständigen Entlastung ist ein kleiner

Offset zu erkennen, was auf den Reibungseffekt zwischen den Hartmetallrollen und der Probe und auf die Ausbildung der Umwandlungszone zurückzuführen ist. Trotz dieses kleinen Offset und der Knickpunkte in den Be-/Entlastungslinien verhalten sich die Y-TZP bzw. Y-TZPA Materialien weitgehend linear-elastisch, was weiterhin in den sehr glatten Reißflanken (siehe Abb.64) und in der sehr kleinen Größe der Umwandlungszone ($< 5 \mu\text{m}$) seine Entsprechung findet.

4.3.1.2 Rißausbreitung und Bruchverhalten von Ce-TZP Materialien

Im Unterschied zu den Y-TZP(A) Materialien, die linear-elastisches Verhalten aufweisen, zeigen die Ce-TZP Materialien ein ausgeprägtes elastisch-plastisches Verhalten. Abb.65 stellt die Last-Durchbiegungskurven des Werkstoffs Ce-TZP-I mit mehrfacher Be-/Entlastung dar, wobei die Biegeprobe nach der Erzeugung des Brücken-Anrisses unter Vakuum geglüht und dadurch die Umwandlungszone rückgängig gemacht wurde. Bei den ersten drei Be-/Entlastungszyklen erkennt man eine sehr frühzeitige Abweichung der Belastungslinie von der Geraden an den Punkten A_1 , A_2 , A_3 , und einen weiteren Anstieg der Last nach dem Erreichen dieser Punkte. Die Parallelität der ersten drei Be-/Entlastungslinien zu einander deutet darauf hin, daß der Ausgangsriß bei den ersten drei Be-/Entlastungszyklen

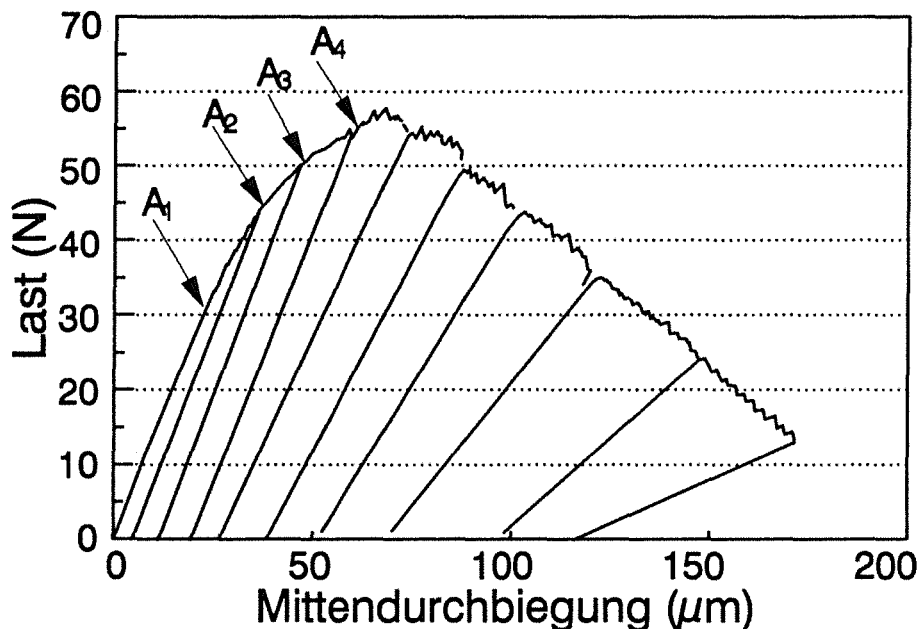
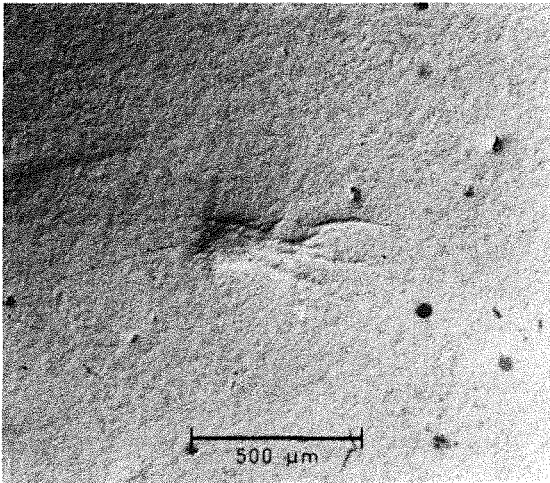
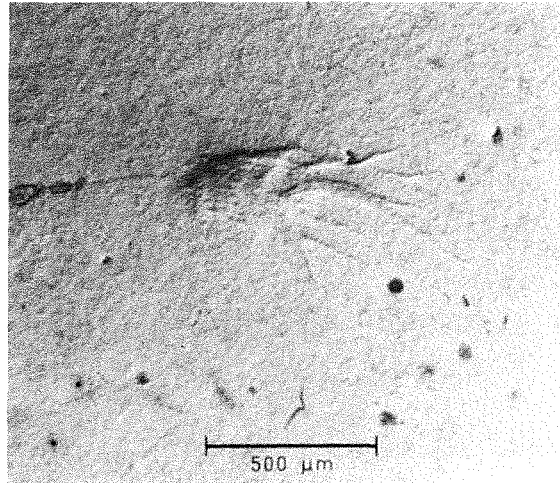


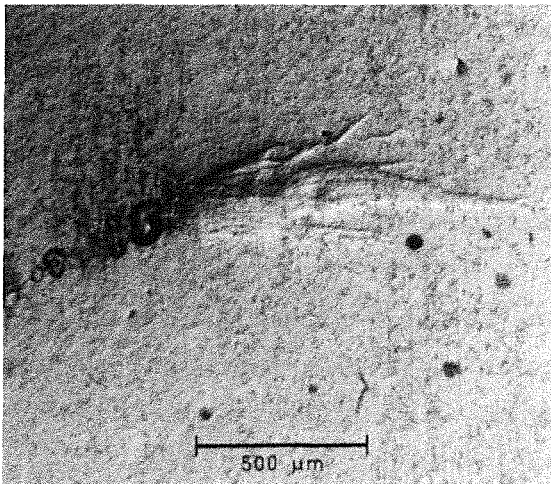
Abb.65 Last-Durchbiegungskurve des Werkstoffs Ce-TZP-I



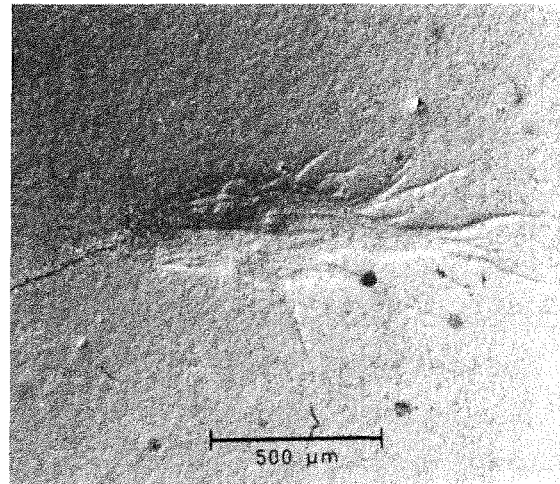
a: nach dem 1 Zyklus



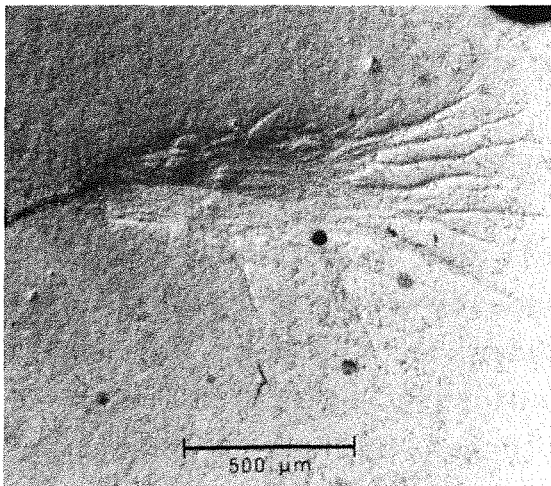
b: nach dem 2 Zyklus



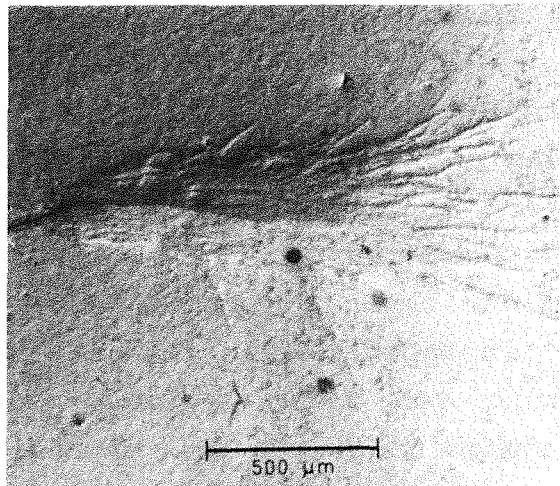
c: nach dem 3 Zyklus



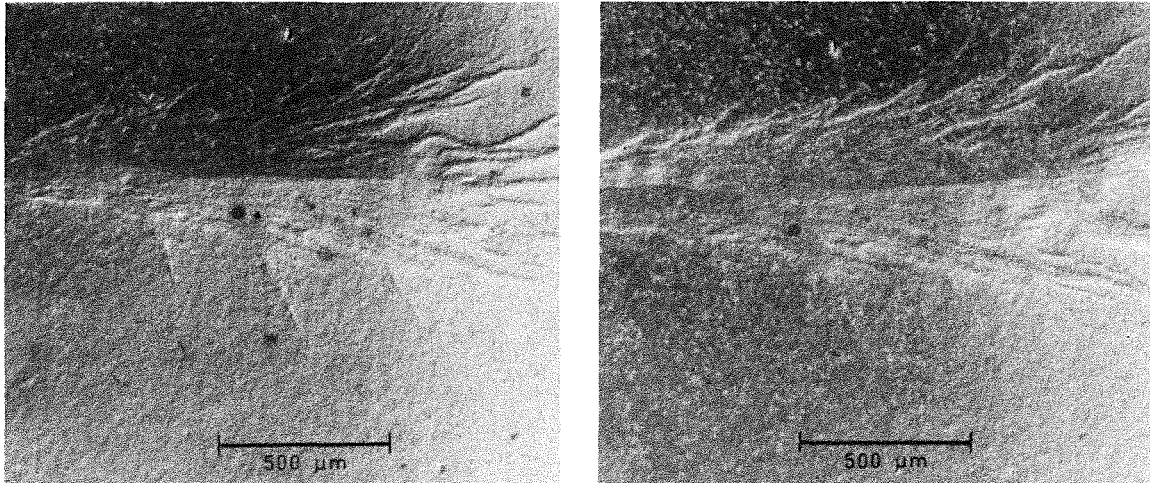
d: nach dem 4 Zyklus



e: nach dem 5 Zyklus



f: nach dem 6 Zyklus



g: nach dem 7 Zyklus

h: nach dem 8 Zyklus

Abb.66 Entwicklung der Umwandlungszone während der Mehrfachbelastung der Probe Ce-TZP-I

nicht gewachsen ist. Erst ab dem vierten Be-/Entlastungszyklus (Punkt A₄) ist ein Abfall der Last nach dem Erreichen der Abweichungspunkte zu erkennen, und die Compliance der Entlastungslinien ist gestiegen, was auf einen Rißfortschritt hinweist. Auf der Durchbiegungsachse erkennt man eine stark zunehmende Verschiebung der Entlastungslinien vom Ausgangspunkt. Dieses plastische Verhalten ist offensichtlich auf die starke spannungsinduzierte t-m Umwandlung bzw. die größere Umwandlungszone zurückzuführen. Die lichtmikroskopische Untersuchung der Rißflanken nach jedem Be-/Entlastungszyklus zeigt deutlich (Abb.66), daß sich die spannungsinduzierte t-m Umwandlungszone bei den ersten drei Zyklen von Null zu einer Größe von 110 μm entwickelt. Die Rißausbreitung findet erst ab viertem Be-/Entlastungszyklus statt, wobei sich die Umwandlungszone weiter vergrößert. Bei weiteren Be-/Entlastungszyklen ist der Riß weiter stabil gewachsen und die Umwandlungszone weiter vergrößert und in Richtung der Rißausbreitung verschoben. Diese Beobachtung stimmt sehr gut mit der Beobachtung der Entwicklung der Umwandlungszone an der Zugseite der Biegeprobe (ohne Anriß) im Kapitel 4.2.1.3 überein, indem der Riß erst bei einer Belastung von 90% der Biegebruchfestigkeit entsteht, während die spannungsinduzierte t-m Umwandlung schon bei einer Belastung von 50% der Festigkeit stattfindet. Ein ähnliches Verhalten der spannungsinduzierten t-m Umwandlung und der Rißausbreitung ist auch

bei den anderen vier Sorten der Ce-TZP Werkstoffe festgestellt. Der Unterschied besteht jedoch darin, daß die maximale Größe der Umwandlungszone wesentlich kleiner ist, sodaß die Rißausbreitung schon nach dem ersten bzw. zweiten Be-/Entlastungszyklus zu beobachten war. In Tabelle 10 ist die Größe der Umwandlungszone der Ce-TZP Werkstoffe aufgelistet.

Tabelle 10: Größe der Umwandlungszone der Ce-TZP Werkstoffe

Proben	Ce-TZP-I	Ce-TZP-II	Ce-TZP-III	Ce-TZP-IV	Ce-TZP-V
h (μm)	200	120	100	10	130

4.3.2 K_{I} - und R-Kurven von Y-TZP(A) Materialien

4.3.2.1 R-Kurven mit unterschiedlicher Belastungsgeschwindigkeit

Abb.67 stellt die K_{I} -Kurve des Werkstoffs Z-191 dar, wobei die obere Kurve mit der Mehrfachbelastung und die untere Kurve mit der einmaligen Belastung gemessen wurde. Drei wesentliche Erkenntnisse sind festzuhalten. Die gemessenen K_{I} -Werte nehmen bei langsameren

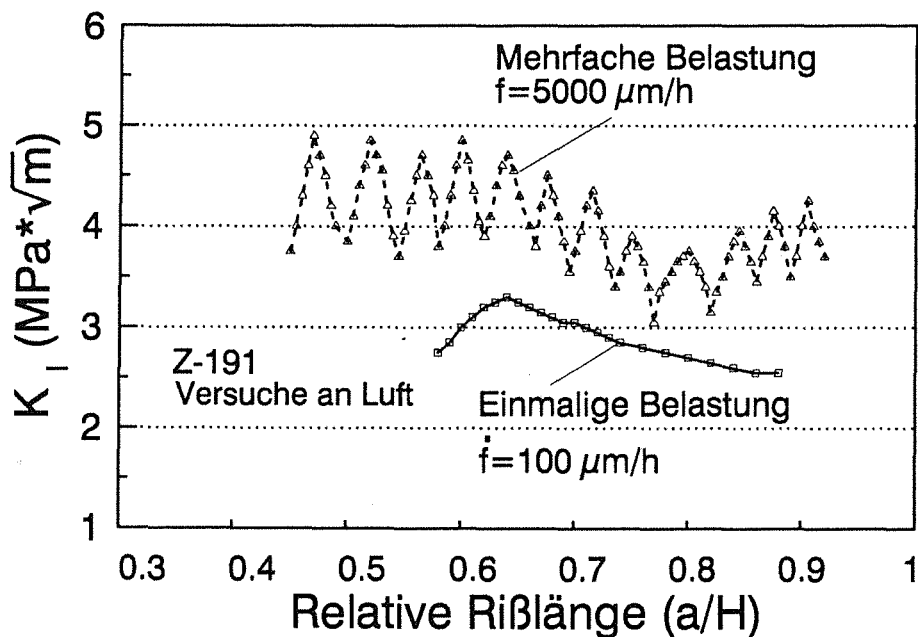


Abb.67 K_{I} -Kurven des Werkstoffs Z-191

Belastungsgeschwindigkeiten kleinere Werte an; Der Verlauf der K_I -Kurve bei der einmaligen Belastung weist ein Maximum aus; dieses Maximum wird schließlich auch in jedem individuellen Be-/Entlastungszyklus bei der Mehrfachbelastung gefunden. Dieses Verhalten wird offensichtlich durch das gleichzeitige Auftreten von durch die Umgebungsmedium bedingter unterkritischer Rißausbreitung verursacht. Da diese Versuche an Luft durchgeführt wurden, können die vom Umgebungsmedium abhängigen Mechanismen des langsamen Rißwachstums aktiviert werden. Der Riß kann infolgedessen bereits bei kleineren K_I -Werten als der K_{IC} -Wert wachsen (siehe v - K_I -Kurve in Abb.14). Je kleiner die Belastungsgeschwindigkeit ist, desto mehr

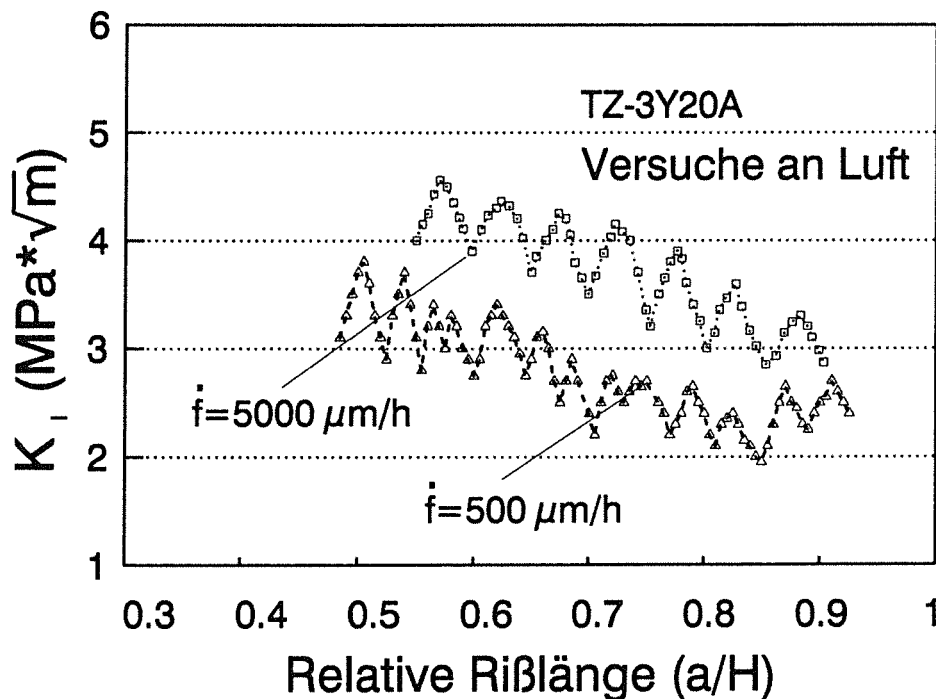


Abb.68 K_I -Kurven des Werkstoffs TZ-3Y20A

Zeit steht für den Riß zur Verfügung, sich unterkritisch auszubreiten, desto niedriger sind die infolgedessen gemessenen K_I -Werte. Diese unterkritische Rißausbreitung erklärt auch den Abfall der K_I -Kurve bei großen Rilngen, bei denen versuchsbedingt (konstante Durchbiegungsgeschwindigkeit) eine Abnahme der Rißgeschwindigkeit auftritt. Auch das Maximum der K_I -Werte in jedem individuellen Be-/Entlastungszyklus ist auf diesen Geschwindigkeitseffekt zurückzuführen. Am Beginn der Rißausbreitung nimmt die Rißgeschwindigkeit zu (siehe Abb.62), deswegen werden zunehmende K_I -Werte gemessen; anschließend nimmt die Rißgeschwindigkeit bei der

Entlastung wieder ab, was zur Erniedrigung der K_I -Werte führt. Diese ausgeprägte Geschwindigkeitsabhängigkeit und das Maximum der K_I -Kurve ist auch bei TZ-3Y20A Proben zu beobachten. Wie in Abb.68 dargestellt ist, liegt die K_I -Kurve mit höherer Belastungsgeschwindigkeit auch höher als die mit niedrigerer Belastungsgeschwindigkeit. In Abb.69 sind die K_I -Kurven der Proben TZ-2Y, TZ-3Y und TZ-3Y20A dargestellt. Alle K_I -Kurven zeigen wegen der unterkritischen Rißausbreitung niedrigere Werte als die K_{IC} -Werte mit der schnellen Belastungsgeschwindigkeit (siehe Abb.54).

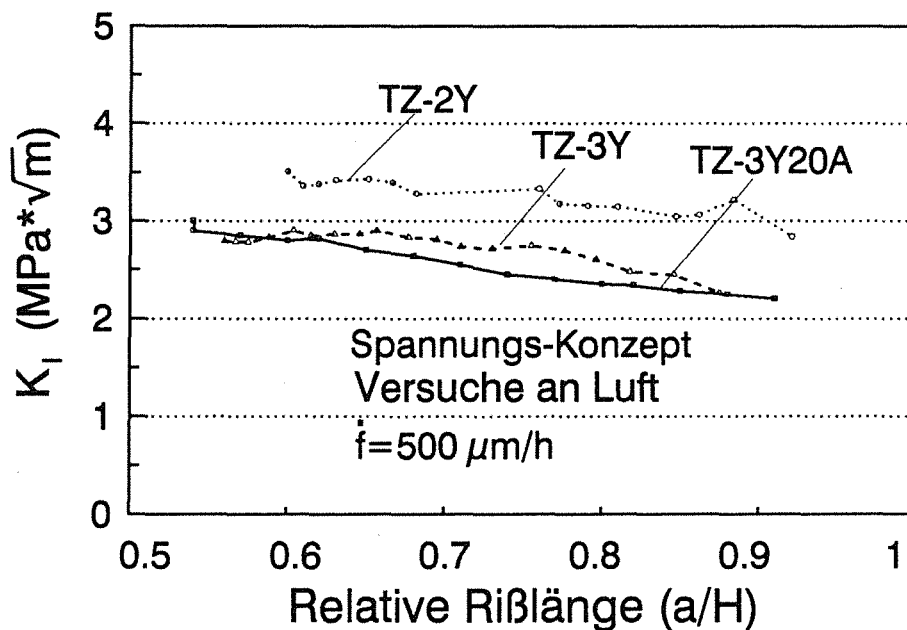


Abb.69 K_I -Kurven der Werkstoffe TZ-2Y, TZ-3Y und TZ-3Y20A

4.3.2.2 K_I -Kurven unter Vakuum

Um den Einfluß der unterkritischen Rißausbreitung genauer zu bestimmen, wurden K_I -Kurve auch unter Vakuumbedingungen gemessen. Wie in Abb.70 gezeigt ist, liegt die K_I -Kurve unter Vakuum 80% höher als die an Luft, wobei beide Versuche mit derselben Belastungsgeschwindigkeit von 500 $\mu\text{m/h}$ durchgeführt wurden. Auch das Maximum in jedem individuellen Be-/Entlastungszyklus ist bei der K_I -Kurve im Vakuum verschwunden. Der Verlauf der K_I -Kurve unter Vakuum zeigt eine wesentlich schwächer abfallende Tendenz als der an Luft.

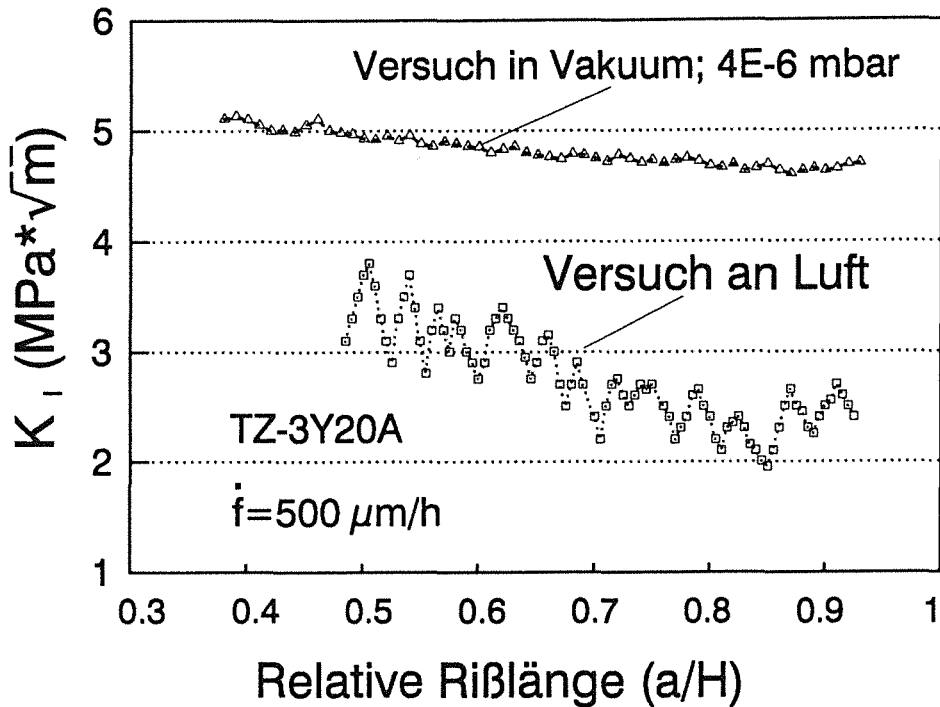


Abb.70 K_I -Kurven des Werkstoffs TZ-3Y20A in Luft und Vakuum

4.3.2.3 Vergleich der R- und G-Kurven

Abb.71 zeigt den Vergleich zwischen der R-Kurve aus dem Energie-Konzept und der G-Kurve aus dem Spannungs-Konzept der Z-191 Proben, wobei die Biegeproben sowohl mit (Abb.71-a) als auch ohne (Abb.71-b) vor dem Versuch erzeugte Umwandlungszonen getestet wurden. Bei dem Versuch mit Umwandlungszone liefern die beiden Konzepte eine ähnliche Tendenz der R- bzw. G-Kurve mit geringfügigen höheren R-Werten, die auf das kleine Offset der Last-Durchbiegungs-Kurven zurückzuführen ist. Wurde die Biegeprobe vor dem Versuch unter Vakuum geätzt und dadurch die t-m Umwandlungszone rückgängig gemacht, dann ist der Unterschied zwischen R- und G-Kurve viel größer, insbesondere am Beginn der Rißausbreitung (Abb.71-b), wo sich die Umwandlungszone von Null bis zu einer konstanten Größe entwickelt.

In Abb.72 ist der Vergleich zwischen der R- und G-Kurve des Werkstoffs TZ-3Y20A dargestellt. Es wird ähnliches Verhalten wie beim Werkstoff Z-191 beobachtet.

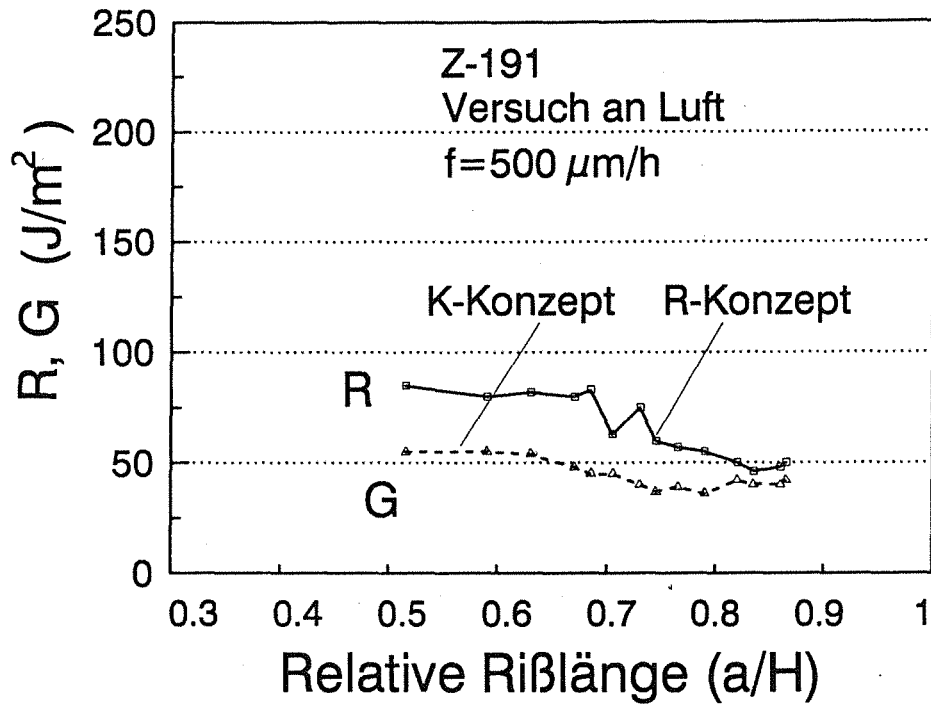


Abb.71-a: R-, G-Kurven mit Umwandlungszone

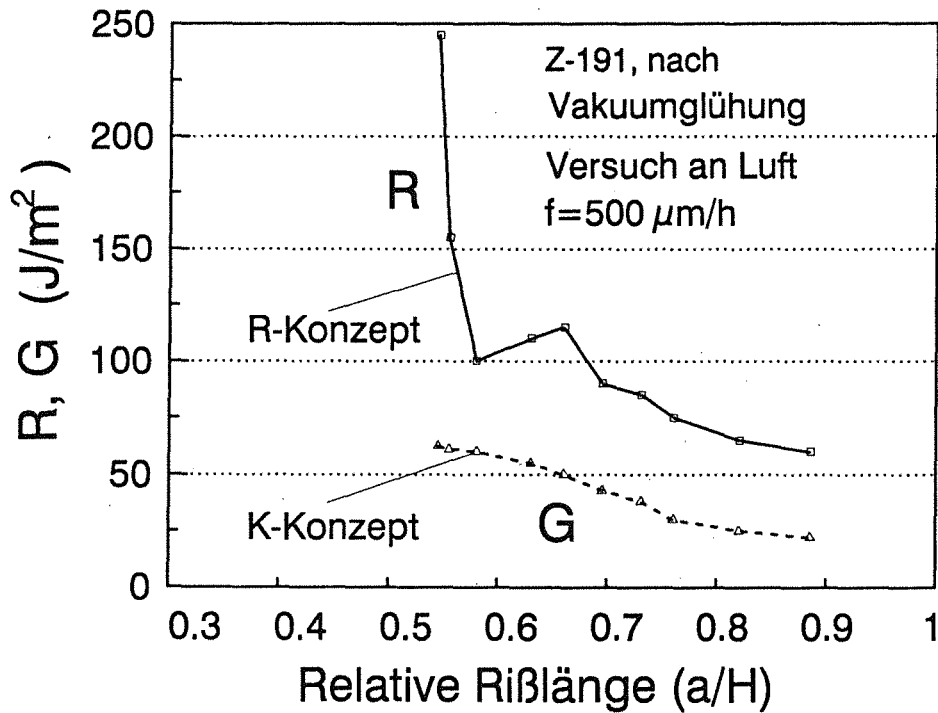


Abb.71-b: R-,G-Kurven ohne Umwandlungszone

Abb.71 Vergleich der R- und G-Kurven des Werkstoffs Z-191 mit und ohne Umwandlungszone

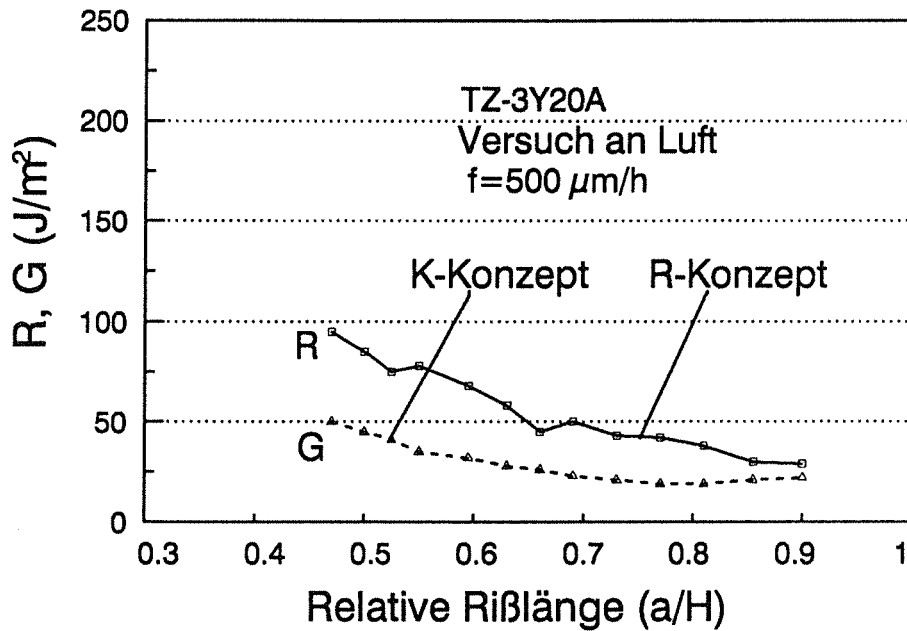


Abb.72-a: R- und G-Kurve mit Umwandlungszone

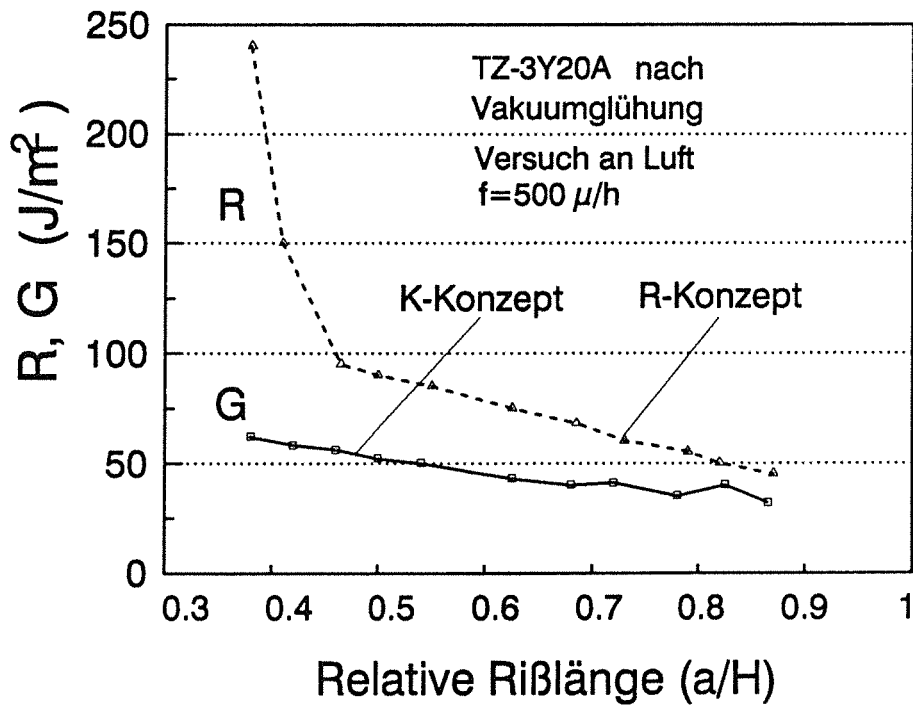


Abb.72-b R- und G-Kurve ohne Umwandlungszone

Abb.72 Vergleich der R- und G-Kurven des Werkstoffs
TZ-3Y20A mit und ohne Umwandlungszone

4.3.3 K_I - und J_R -Kurven von Ce-TZP Materialien

Abb.73 stellt die durch die "plastische" Zone korrigierten K_I -Kurven und die umgerechneten $K_{I,J}$ -Kurven der Ce-TZP Materialien dar, wobei die Proben nach der Glühung, d.h. im umwandlungsfreien Ausgangszustand getestet wurden. Drei wesentliche Charakteristiken sind hier zu erkennen:

(1) Die spannungsinduzierte t-m Umwandlung findet weit vor dem Beginn der Rißausbreitung statt, und die Spannungsintensität K_I steigt mit der Vergrößerung der Umwandlungszone von $K_{I,t-m}$, (die Spannungsintensität für das Einsetzen der spannungsinduzierten t-m Umwandlung) bis zur Spannungsintensität $K_{I,min}$, (die Spannungsintensität für den Beginn der Rißausbreitung) an. Dies ist durch den unteren, gepunkteten Teil der K_I -Kurve dargestellt. Bei der weiteren Rißausbreitung sind die K_I -Werte weiter gestiegen, was in dem oberen, durchgezogenen Teil der K_I -Kurve zu erkennen ist.

(2) Die gemessenen $K_{I,J}$ -Kurven aus dem J-Integral sind wesentlich höher als die K_I -Kurven aus dem K-Konzept, was darauf hinweist, daß die Probengröße von $3,5 \times 4,5 \times 45 \text{ mm}^3$ (Ausgangsrißlänge: ca. 2000 μm) bei den hier untersuchten Ce-TZP Werkstoffen mit der relativ großen "plastischen Zone" (Umwandlungszone) zu klein ist für die Gültigkeit des K-Konzepts /119/. Deswegen wurde die Rißzähigkeit $K_{I,JC}$ durch das Extrapolieren der $K_{I,J}$ -Kurven bestimmt.

(3) In Tabelle 11 sind die so bestimmten $K_{I,JC}$ -Werte, die optisch gemessene bzw. die nach dem Fließkriterium berechnete Größe der Umwandlungszone sowie die asymptotischen Γ -Werte nach der Gleichung 2 zusammenfassend dargestellt. Man erkennt hier, daß die optisch gemessene Umwandlungszone viel kleiner ist als die theoretisch /119/ berechnete Umwandlungszone, was auf die Verfestigung bei der Umwandlung zurückzuführen ist. Die $K_{I,JC}$ -Werte liegen zwischen 9 und 15 $\text{MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ wesentlich niedriger als die nach der Gleichung 2 von Evans et al /32-36/ erwartet. Beispielsweise sollte nach der Gleichung 2 beim Werkstoff Ce-TZP-I mit $h=200 \mu\text{m}$, $V_f=0,8$, $E=200 \text{ GPa}$, $e^T=0,05$ und $\nu=0,3$ die Rißzähigkeit 35 $\text{MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ betragen, der hier gemessene $K_{I,JC}$ -Wert liegt jedoch nur bei 15 $\text{MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$. Außerdem sind die asymptotischen Γ -Werte, die das Widerstandsverhalten der Werkstoffe gegen die Rißausbreitung beschrei-

ben, bei den 5 untersuchten Ce-TZP Werkstoffen unterschiedlich hoch, was der Theorie nach Evans et al /32-36/ widerspricht, nach der der Γ -Wert bei 0,21 für die Umwandlungsdehnung liegt (siehe Kapitel 2.2.1).

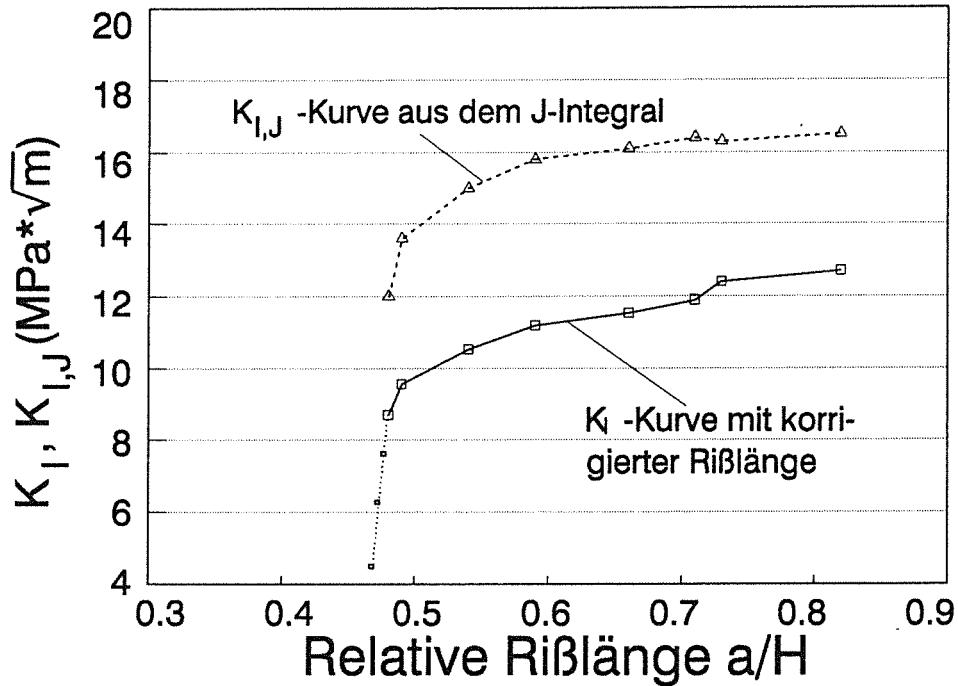


Abb.73-a: K_I - und $K_{I,J}$ -Kurven des Werkstoffs Ce-TZP-I

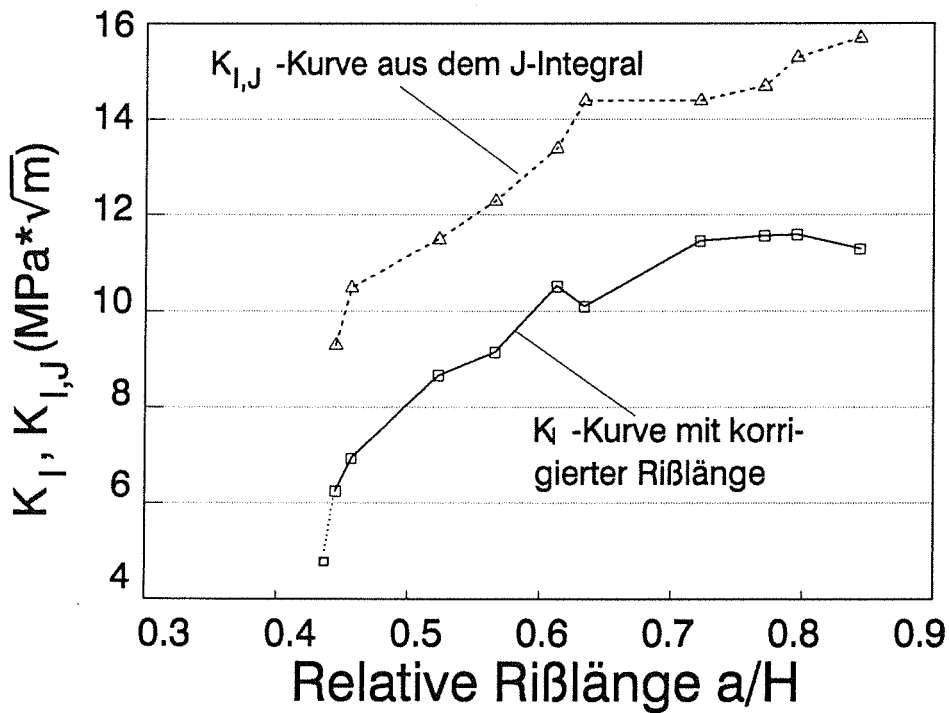


Abb.73-b: K_I - und $K_{I,J}$ -Kurven des Werkstoffs Ce-TZP-II

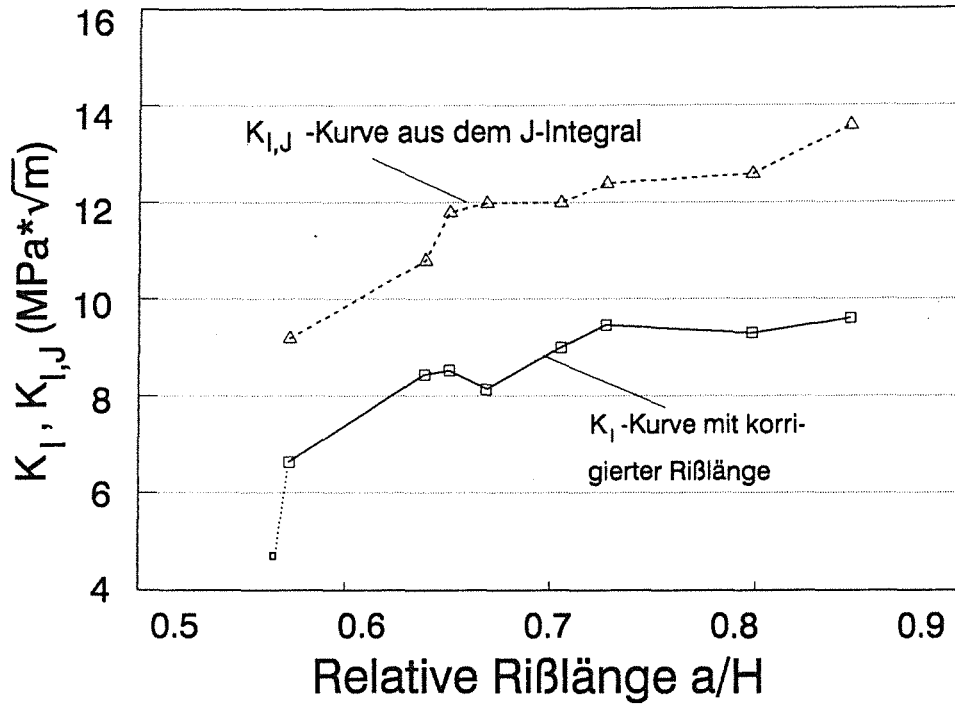


Abb.73-c: K_I - und $K_{I,J}$ -Kurven des Werkstoffs Ce-TZP-III

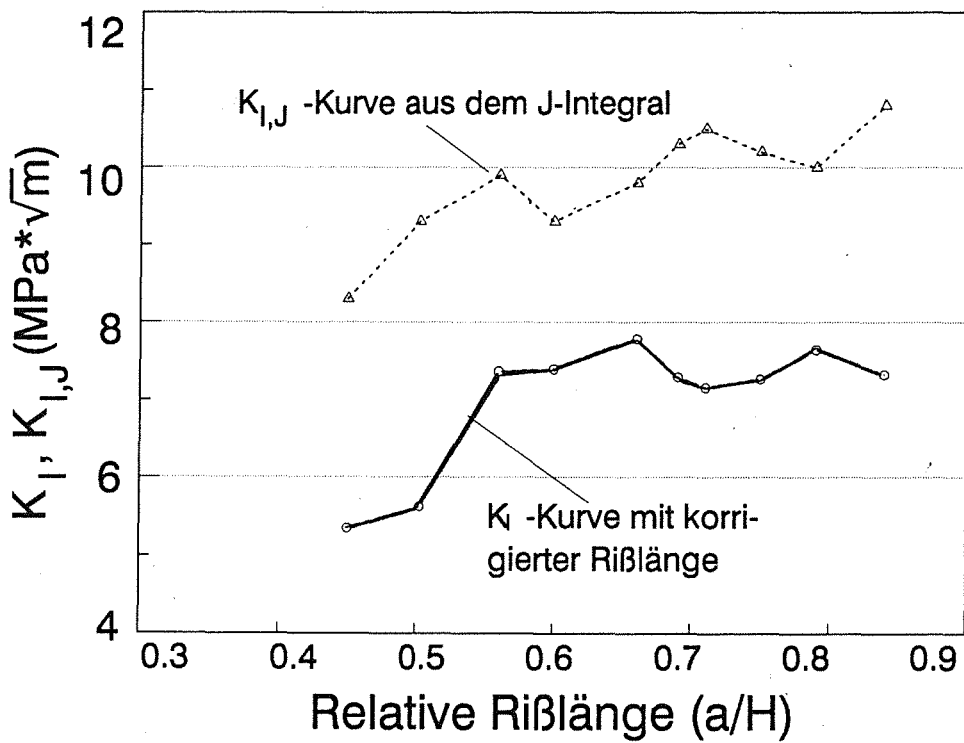


Abb.73-d: K_I - und $K_{I,J}$ -Kurven des Werkstoffs Ce-TZP-IV

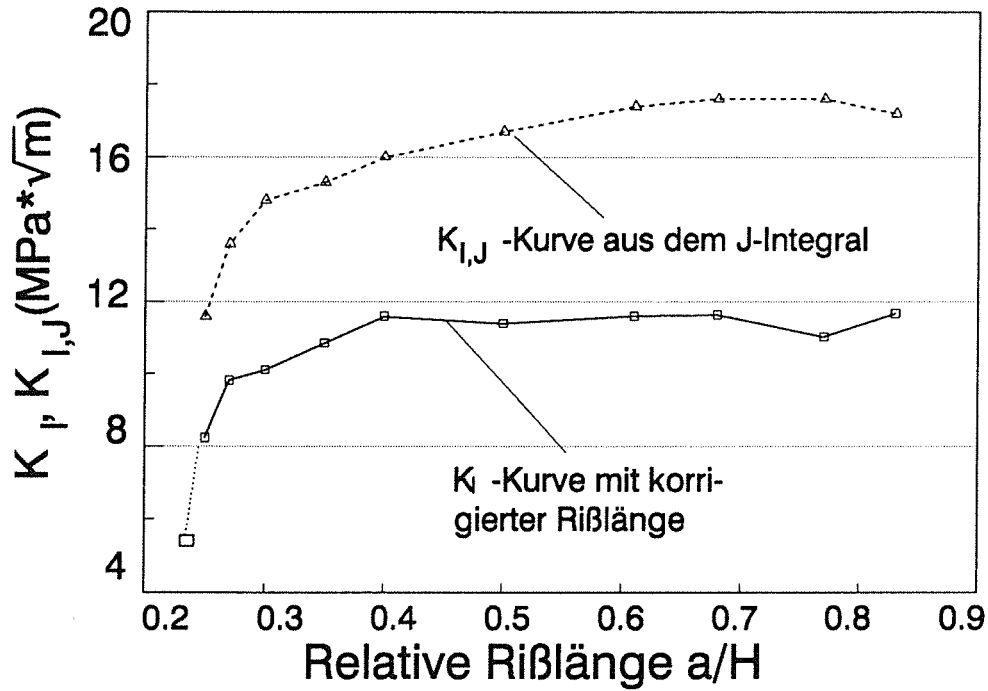


Abb.73-e: K_I - und $K_{I,J}$ -Kurven des Werkstoffs Ce-TZP-V

Abb.73 K_I -Kurven mit der durch die Umwandlungszone h korrigierten Rißlänge und $K_{I,J}$ -Kurven aus der J_R -Kurve der Ce-TZP Materialien

Tabelle 11: Charakterisierung der Ce-TZP Werkstoffe

Probenbezeichnung	h (μm)	h' (μm)	$K_{I,JC}$ ($\text{MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$)	Γ
Ce-TZP-I	200	467	15,0	0,09
Ce-TZP-II	120	243	11,3	0,10
Ce-TZP-III	100	219	11,0	0,11
Ce-TZP-IV	130	272	15,0	0,12
Ce-TZP-V	10	124	9,2	0,30

$$\Gamma = \frac{K_{I,JC} \cdot (1 - \nu)}{(E \cdot e^T \cdot v_f \cdot \sqrt{h})}$$

$$h' = \frac{1}{3 \pi} \left(\frac{K_{I,JC}}{\sigma_{c,t-m}} \right)^2$$

4.4 Thermische Degradation

4.4.1 Gefüge- und Phasenänderung nach langzeitiger Glühung

4.4.1.1 Phasenänderung nach langzeitiger Glühung

In Abb.74 ist der monokline ZrO_2 -Phasenanteil von Y-TZP(A) über die Glüh­temperatur aufgetragen. Während bei Z-191, TZ-3Y und TZ-3Y20A Proben keine Phasenänderung nach den langzeitigen Glühungen festgestellt wurde, nimmt der m- ZrO_2 Phasenanteil bei DN-Proben sehr stark zu, wobei die Zunahme der m- ZrO_2 Phase bei hohen Glüh­temperaturen niedriger ausfällt als bei 250°C. Durch die Al_2O_3 -Zu­gabe wurde die Zunahme der m- ZrO_2 Phase bei den DN-Proben eben­falls stark erniedrigt. Betrachtet man nun die Tiefenprofile der m- ZrO_2 Phase nach den langzeitigen Glühungen in Abb.75, dann stellt man fest, daß diese Zunahme der m- ZrO_2 Phase auf eine oberflächen­nahe Schicht von weniger als 30 μm Dicke beschränkt wird, mit der Ausnahme von DN- ZrO_2 bei 250°C, das eine Umwandlungstiefe von mehr als 200 μm aufweist.

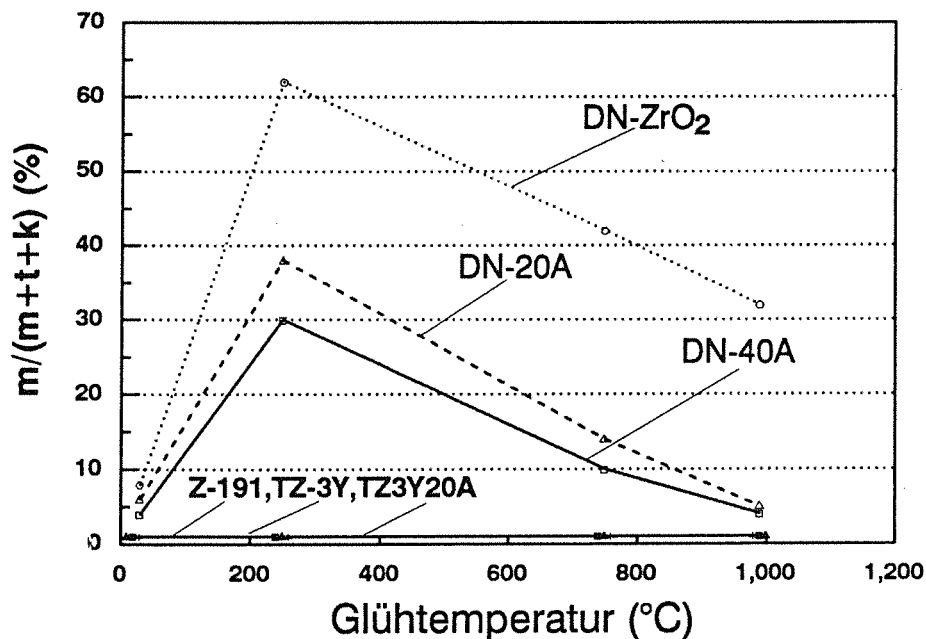


Abb.74 Monokliner Phasenanteil nach 200 Stunden Glühung bei 250°C, 750°C und 1000°C

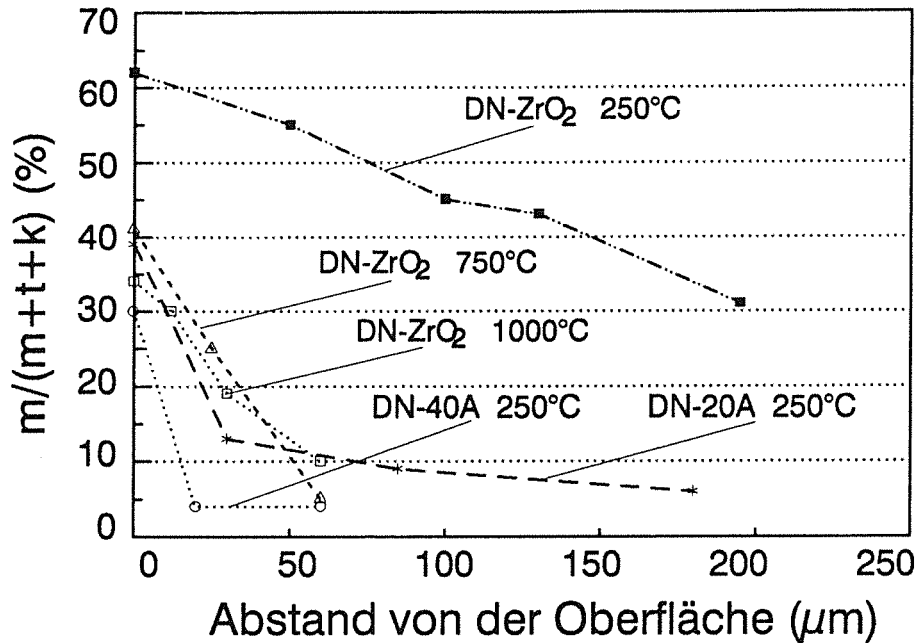


Abb.75 Verlauf des monoklinen Phasenanteils im oberflächennahen Bereich der DN-Proben nach 200 h Glühung bei 250°C, 750°C und 1000°C

4.4.1.2 Gefügeänderung nach langzeitiger Glühung

Diese starke Zunahme der monoklinen ZrO₂ Phase bis zu der Tiefe von mehr als 200 µm bei DN-ZrO₂ nach der 200 Stunden Glühung bei 250°C und die dadurch entstandene erhebliche Volumenvergrößerung führt zur Bildung eines ausgeprägten Rißnetzwerks, wie in Abb.76 an der vor der Glühung polierten Oberfläche zu sehen ist. Um überprüfen zu können, wie tief dieses Rißnetzwerk in das Probeninnere erstreckt, wurde der Querschnitt der DN-ZrO₂ Probe nach 200 Stunden Glühung bei 250°C poliert und im REM untersucht. Es hat sich gezeigt (Abb.76-b), daß das Rißnetzwerk bis in eine Tiefe von ca. 20 µm verläuft. Bei allen DN-Proben wurden bei den höheren Glühertemperaturen von 750°C und 1000°C inhomogene Bereiche festgestellt.

Wie in Abb.77 dargestellt ist, bestehen solche inhomogene Bereiche an vorher polierten Oberflächen aus einer glasartigen Schicht. Bei der DN-ZrO₂ Probe läßt sich diese glasartige Schicht im Ultraschallbad mit Aceton zerstören (Abb.78-a); unterhalb dieser Schicht erkennt man größere längliche Körner (Abb.78-d), die mehr als 10 µm groß sind. In der Umgebung dieses inhomogenen Bereichs sind ebenfalls größere Körner zu beobachten, die etwa doppelt so groß

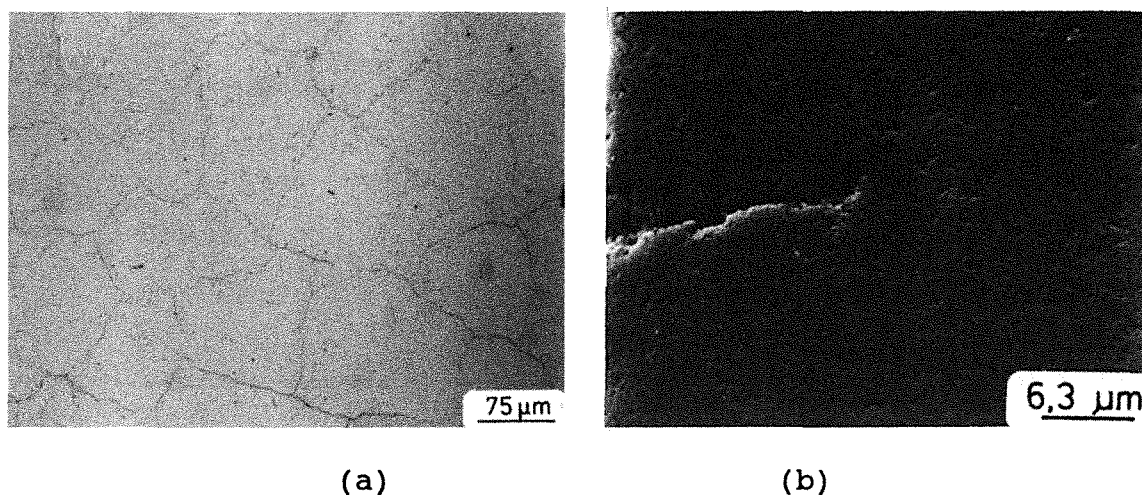


Abb.76 Rißnetzwerk in DN-ZrO₂ nach 200 h Glühung bei 250°C; (a) Oberfläche (b) Querschnitt

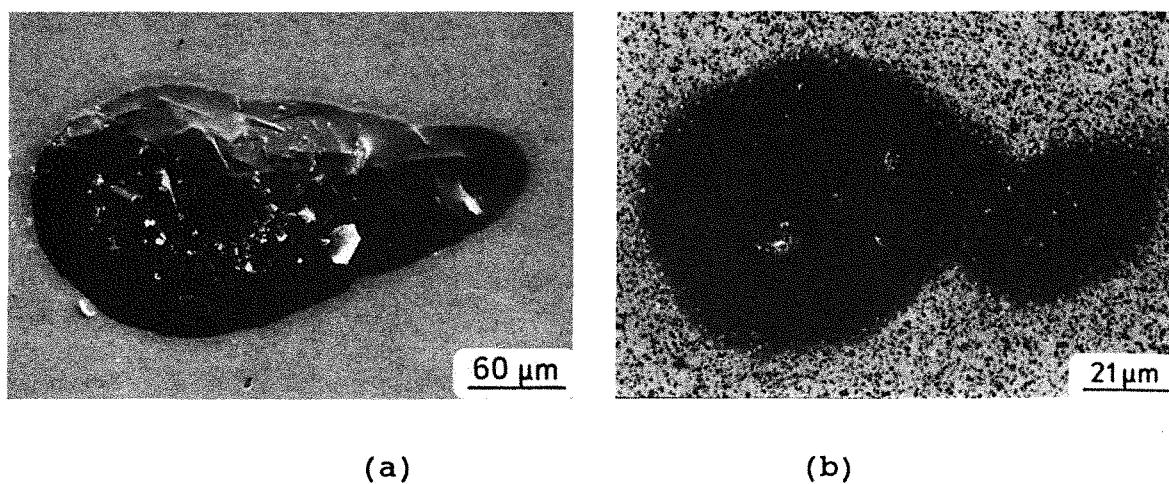
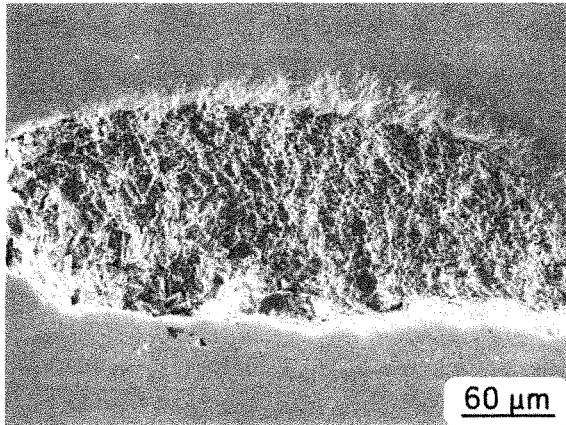
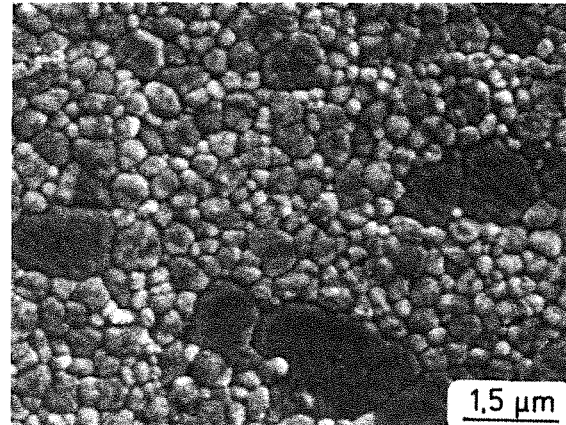


Abb.77 Inhomogenitäten mit glasartigen Charakter in den Oberflächen von (a) DN-ZrO₂ und (b) DN-20A nach 200 h Glühung bei 1000°C

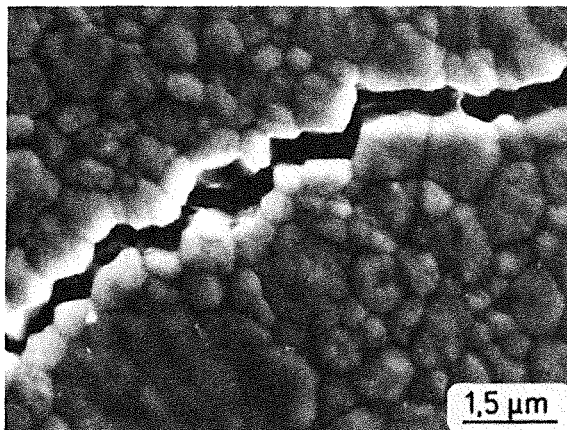
sind wie die normalen Körner (Abb.78-b und 78-c). Im Unterschied dazu lassen sich die Schichten von DN-20A und DN-40A Proben nicht durch Ultraschall zerstören, und es wird auch kein merkliches Kornwachstum in der Umgebung der Schicht festgestellt. Um überprüfen zu können, ob die Entstehung solcher inhomogenen Bereiche einen Oberflächeneffekt oder einen Volumeneffekt darstellen, wurden Biegeproben nach der Glühung durchgetrennt und die Gefüge im Quer-



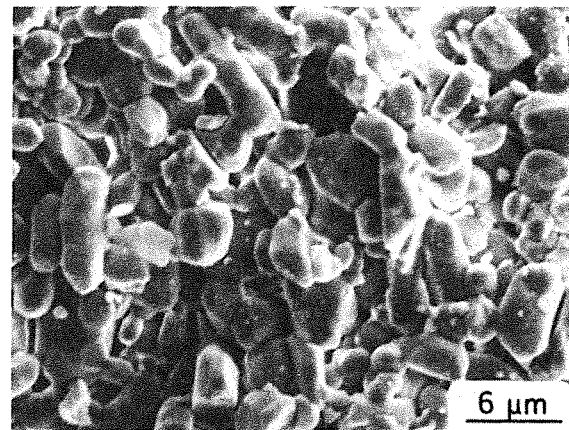
(a)



(b)

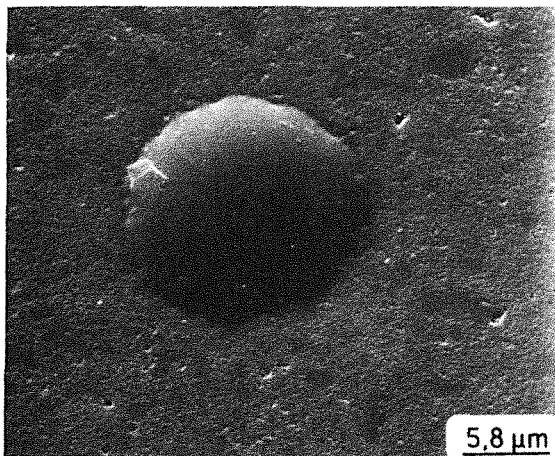


(c)

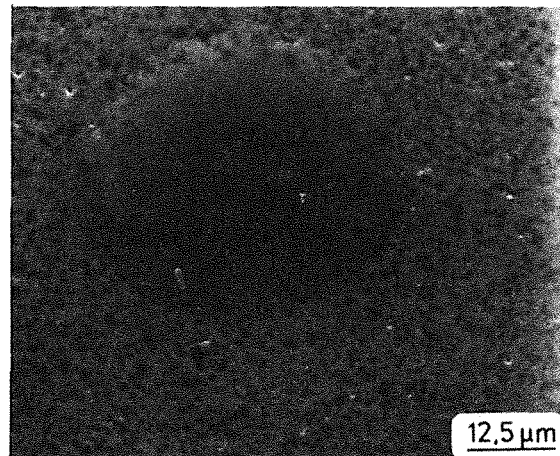


(d)

Abb.78 Inhomogener Bereich von DN-ZrO₂ nach 200 h Glühung bei 1000°C (a) Übersicht; (b) normales Gefüge; (c) Kornwachstum in der Nähe der Stelle (a) und (d) längliche Körner innerhalb der Stelle (a)



(a)



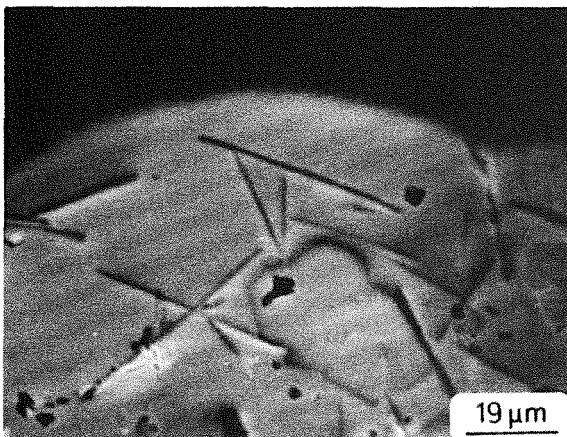
(b)

Abb.79 Glasartige Bereiche im Querschnitt von (a) DN-ZrO₂; (b) DN-20A nach 200 h Glühung bei 1000°C

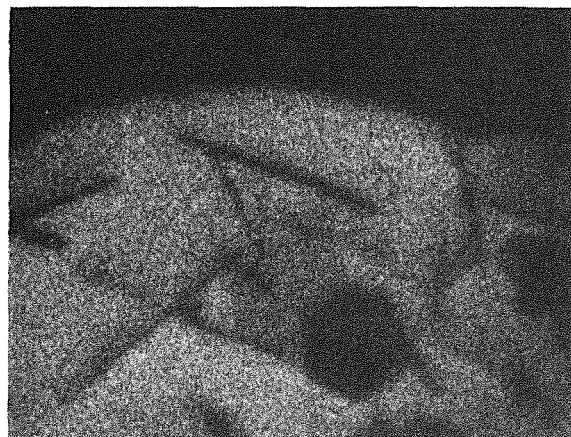
schnitt am REM untersucht. Wie in Abb.79 gezeigt wird, sind ebenfalls glasartige Schichten im Probeninneren zu beobachten, was bedeutet, daß diese Gefügefehler als Volumeneffekt anzusehen sind. Allerdings ist in den Abb.78 und Abb.79 zu erkennen, daß deutliche Unterschiede in der Größe dieser inhomogenen Bereiche auftreten. Die vergleichsweise großen Bereiche an der Oberfläche weisen auf einen zusätzlichen Oberflächeneinfluß hin.

4.4.1.3 Mikrosondenuntersuchungen

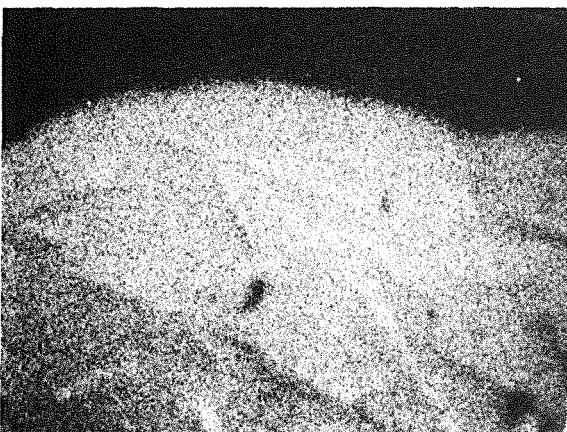
Um die chemische Zusammensetzung solcher Schichten bzw. der größeren Körner unterhalb der Schicht festzustellen, wurden Mikrosonden-Untersuchungen durchgeführt. Die Elementverteilung zeigt deutlich, daß die Schicht ausschließlich aus SiO_2 besteht (Abb.80), während die größeren Körner unterhalb dieser Deckschicht aus Al_2O_3 bestehen (Abb.81).



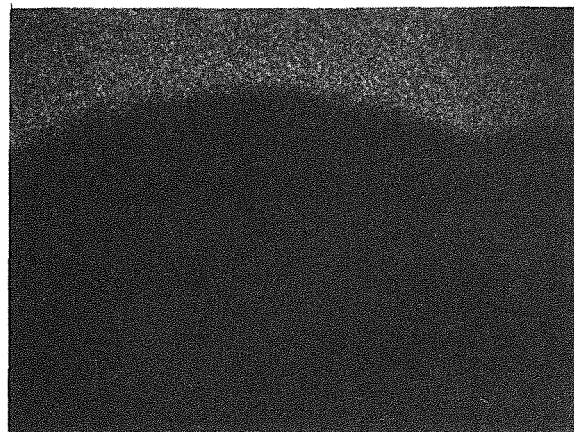
(a) Übersicht



(b) Si-Verteilung

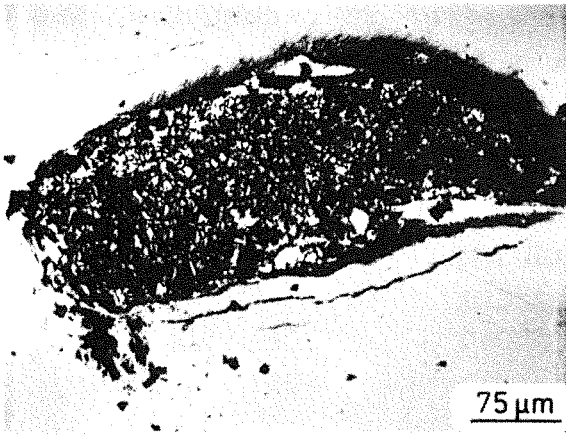


(c) O-Verteilung

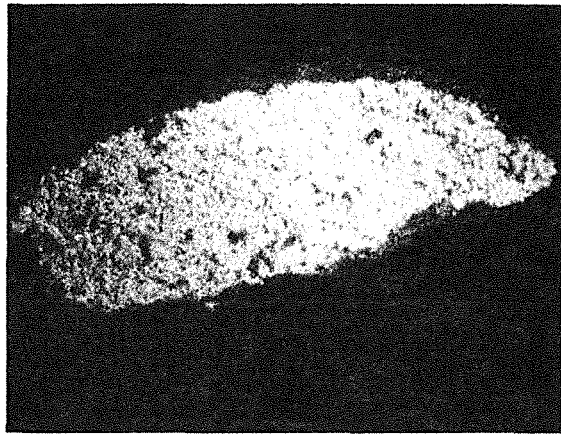


(d) Y- und Zr-Verteilung

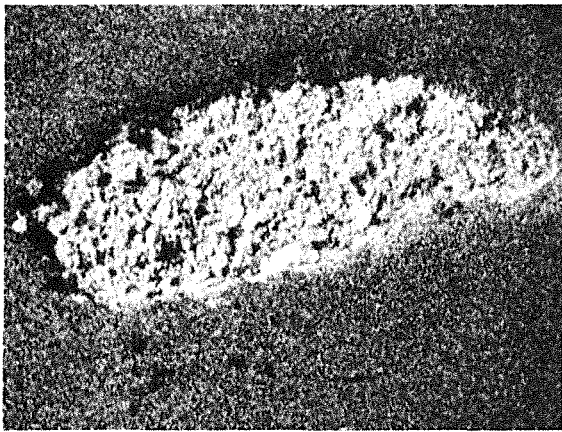
Abb.80 Elementverteilung der glasartigen Schicht in DN- ZrO_2 -Proben nach Mikrosonden-Untersuchung



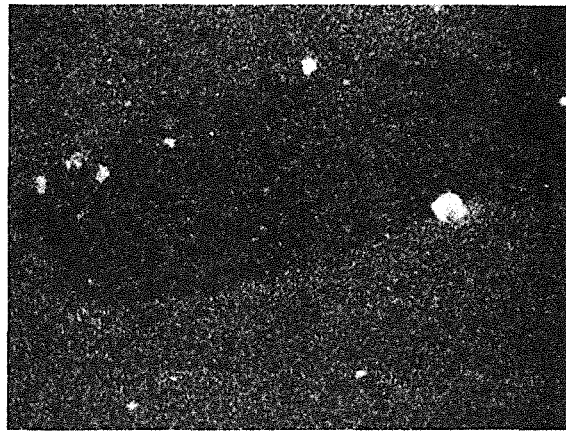
(a) Übersicht



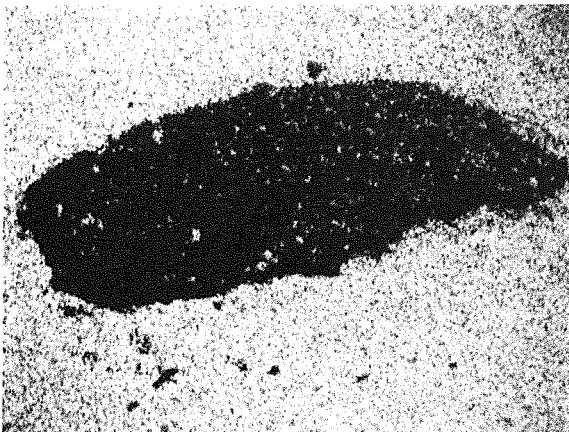
(b) Al-Verteilung



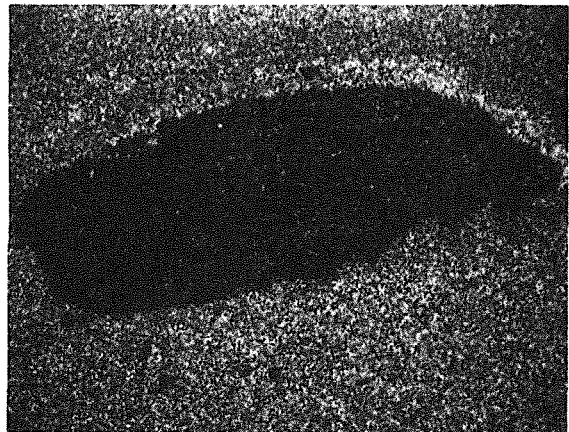
(c) O-Verteilung



(d) Si-Verteilung



(e) Zr-Verteilung



(f) Y-Verteilung

Abb.81 Elementverteilung der größeren Körner unterhalb der Glasdeckschicht in DN-ZrO₂-Probe

4.4.2 Mechanische Eigenschaften

Die deutlichen Gefüge- und Phasenänderungen der DN-Proben nach langzeitigen Glühungen sind von starken Eigenschaftsänderungen begleitet. Wie in Abb.82 dargestellt wird, ist die Vickers Härte der DN-ZrO₂-Probe nach der 200 h Glühung bei 250°C wegen der Zunahme der m-ZrO₂ Phase sehr stark erniedrigt, während die Vickers-Härte aller anderen Proben nach den langzeitigen Glühungen nur geringfügig erniedrigt wurden.

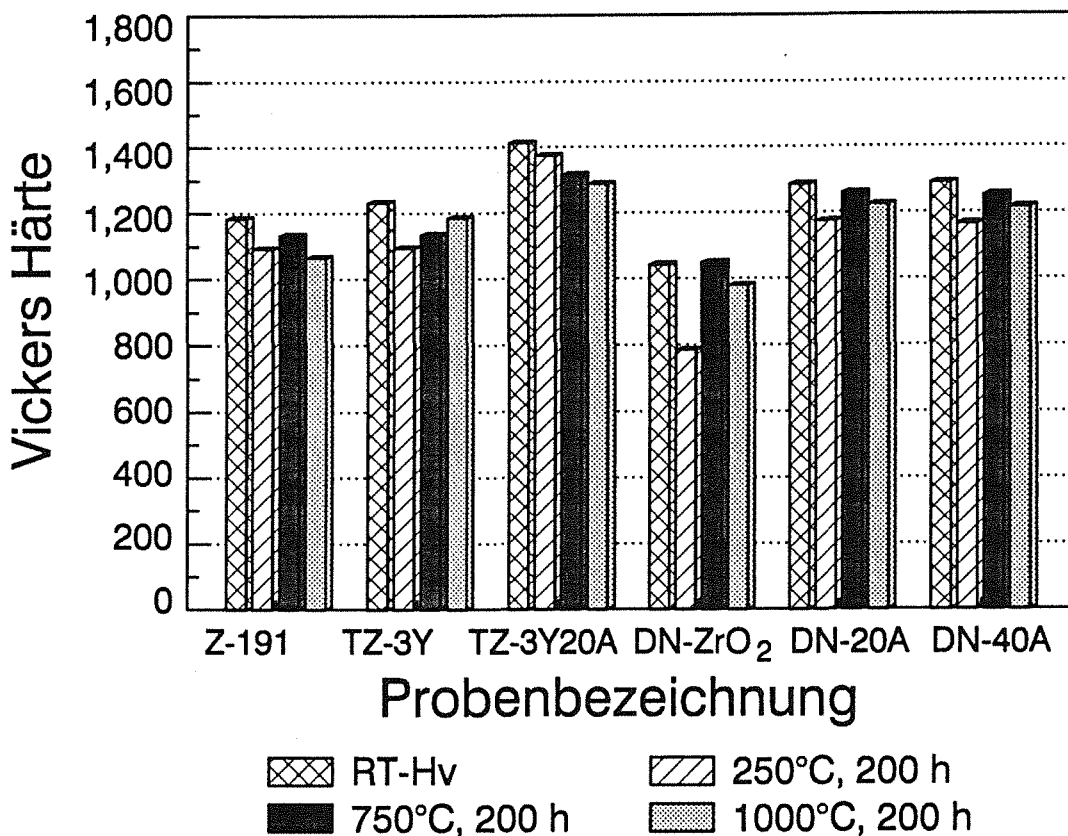


Abb.82 Vickers Härte im Ausgangszustand und nach 200 h Glühung bei 250°C, 750°C und 1000°C

In Abb.83 sind die Biegebruchfestigkeitswerte nach langzeitigen Glühungen über der Temperatur aufgetragen. Die Festigkeiten von DN-ZrO₂ Proben sind nach Glühung bei allen Temperaturen stark abgefallen, während sich die Festigkeiten von allen anderen Proben nach Glühung bei allen Temperaturen mit geringen Schwankungen kaum geändert haben.

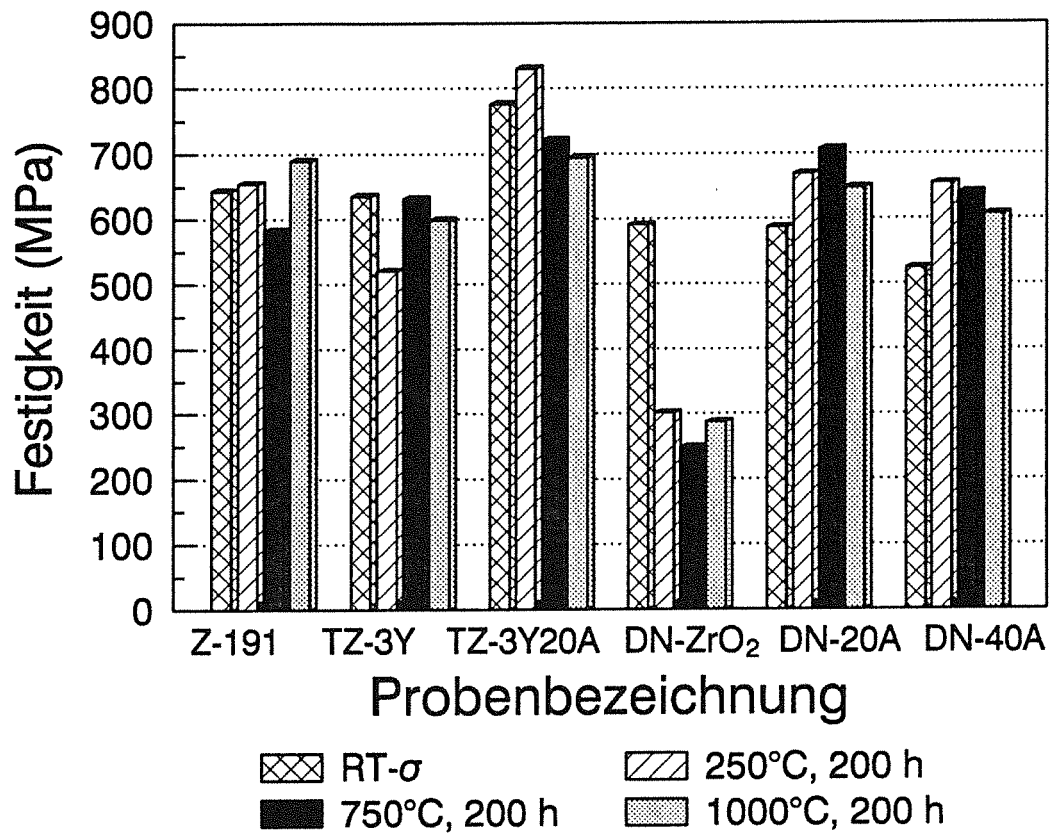


Abb.83 Festigkeit im Ausgangszustand und nach 200 h Glühung bei 250°C, 750°C und 1000°C

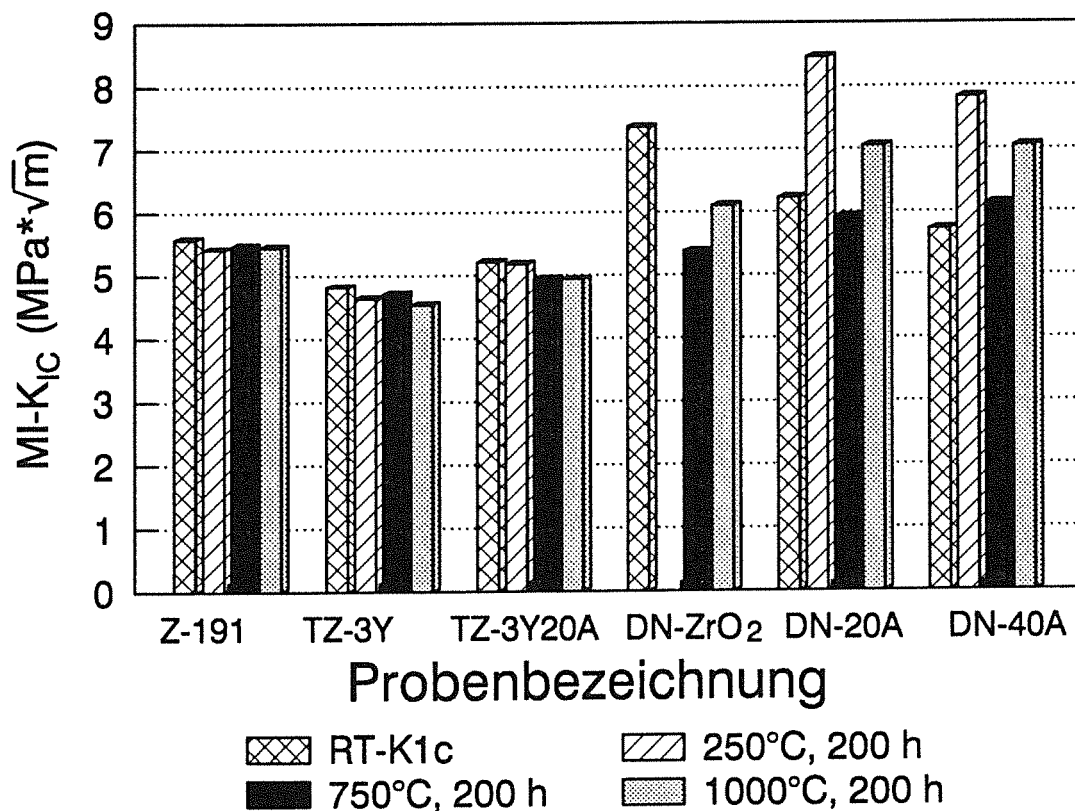


Abb.84 MI-K_{IC}-Werte im Ausgangszustand und nach 200 h Glühung bei 250°C, 750°C und 1000°C

Abb.84 stellt die K_{IC} -Werte nach der Härteeindruckmethode über der Glühtemperatur dar. Man erkennt hier eine starke K_{IC} -Erhöhung bei DN-20A und DN-40A Proben nach der Glühung. Werden diese Proben danach nochmals bei 1350°C, 2 Stunden spannungsarm gegläht, dann fallen die K_{IC} -Werte wieder auf die Ausgangswerte zurück. Wegen der starken Rißbildung von DN-ZrO₂ Probe nach 200 Stunden Glühung bei 250°C konnte der K_{IC} -Wert der DN-ZrO₂-Proben nicht durch Härteeindruck-Methode gemessen werden. Bei diesen Proben führt die Glühung bei 750°C und 1000°C zu einem starken Abfall der K_{IC} -Werte. Die K_{IC} -Werte von Z-191, TZ-3Y und TZ-3Y20A Proben sind dagegen nicht durch die Glühung beeinflusst.

4.5 Ermüdungsverhalten der Y-TZP(A) und der Ce-TZP Keramiken

4.5.1 Dynamische Ermüdung der ZN-100 Proben

In Abb.85 sind die Festigkeitswerte und die Standardabweichung der ZN-100 Proben in Abhängigkeit von der Belastungsgeschwindigkeit und von der Umgebungsatmosphäre dargestellt, wobei die Proben beim

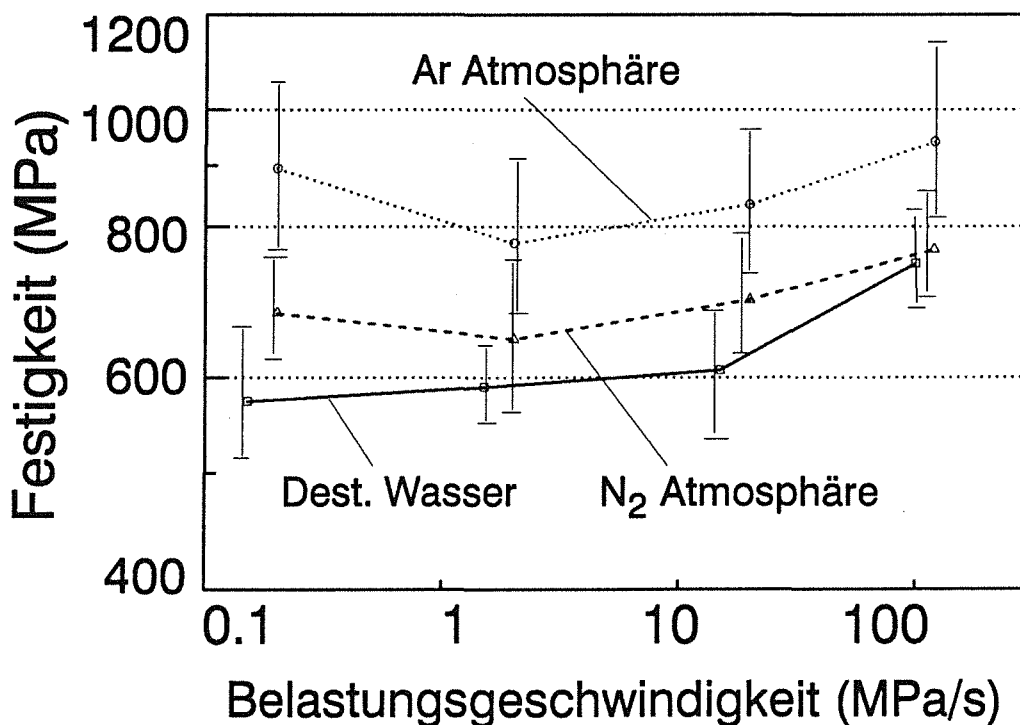


Abb.85 Dynamische Ermüdung der ZN-100 Proben in unterschiedlichen Atmosphären

Versuch unter Ar-Atmosphäre vorevakuiert wurden, während die Proben beim Versuch unter N₂ nicht evakuiert wurden. Dadurch ist die Feuchtigkeit unter Ar-Atmosphäre wesentlich geringer als die unter N₂-Atmosphäre. Trotz der relativ großen Streuung der Festigkeitswerte läßt sich erkennen, daß die Festigkeit unter Ar-Atmosphäre bei allen Belastungsgeschwindigkeiten ca. 150 MPa höher als die unter N₂-Atmosphäre und 200 MPa höher als die im destillierten Wasser ist. Offensichtlich ist dieser Unterschied der Festigkeit durch die von der Feuchtigkeit bedingte unterkritische Rißausbreitung verursacht. Diese unterkritische Rißausbreitung führt auch dazu, daß die Festigkeit mit abnehmender Belastungsgeschwindigkeit abnimmt, mit der Ausnahme, daß die Festigkeit unter Ar und N₂ bei der Belastungsgeschwindigkeit von 0,17 MPa/s erstaunlicherweise wieder ansteigt. Die Ursache dafür könnte daran liegen, daß die spannungsinduzierte t-m Umwandlung bzgl. des Ausmasses und der Größe der Umwandlungszone mit langsamer Belastungsgeschwindigkeit zunimmt, was zur Erhöhung der Festigkeit führt. Deswegen wurde die Phasenanalyse an der Zugseite der Biegeproben nach den Versuchen mit verschiedener Belastungsgeschwindigkeit durchgeführt. Es zeigte sich, daß nur die Probe mit der langsamsten Belastungsgeschwindigkeit von 0,17 MPa/s eine spannungsinduzierte t-m Umwandlung von 5% an der Zugseite aufweist, während bei den anderen Proben mit schneller Belastungsgeschwindigkeit keine spannungsinduzierte t-m Umwandlung an der Zugseite festgestellt wurde. Um diesen Zeiteffekt der t-m Umwandlung besser zu untersuchen, wurde die ZN-100 Probe bei einer Last von 450 MPa statisch bis 30 Stunden belastet. Die spannungsinduzierte t-m Umwandlung an der Zugseite der Biegeprobe betrug danach 16%. Offensichtlich sind zwei Mechanismen, nämlich die unterkritische Rißausbreitung und die spannungsinduzierte t-m Umwandlung, bei den ZN-100 Proben wirksam, die die Festigkeit der untersuchten Materialien bzgl. der Belastungsgeschwindigkeit in entgegengesetzter Richtung beeinflussen.

4.5.2 Statische und zyklische Ermüdung

4.5.2.1 Statische und zyklische Ermüdung der Y-TZP(A) Keramiken

(a) Z-191 Proben

Abb.86 stellt die Meßergebnisse der Vierpunkt-Biegeschwellversuche bei 2 und 200 Hz dar, indem die Oberspannung über der Lastspielzahl bis zum Bruch aufgetragen wurde. Eine sehr große Streuung der Meßwerte ist hier zu sehen. Trotzdem läßt sich tendenziell eine Zunahme der Lastspielzahl mit der Erniedrigung der Oberspannung erkennen. Die bei 2 Hz zyklisierten Proben zeigen vergleichsweise kleinere Bruchlastspielzahlen als die bei 200 Hz belasteten Proben. Vergleicht man die Lastspielzahl bei 50% der Bruchwahrscheinlichkeit nach den Weibull-Parametern aus der Maximum-Likelihood Methode /125/ für 2 Hz und 200 Hz, dann erkennt man, daß die Lastspielzahl bis zum Bruch bei 200 Hz fast eine Größenordnung höher liegt als die bei 2 Hz. Dies deutet auf einen Einfluß der Zeit, d.h. der durch die Feuchtigkeit bedingten unterkritischen Rißausbreitung auf das Ermüdungsverhalten hin, denn sonst müßte die Lastspielzahl bis zum Bruch bei 2 und 200 Hz gleich sein. Betrachtet man nun die Darstellung der Oberspannung über der Lebensdauer in Abb.87, dann erkennt man einen ausgeprägten Frequenzeinfluß auf das Ermüdungsverhalten. Hier ist die Lebensdauer bei 2 Hz eine Größenordnung höher als die bei 200 Hz. Zusätzlich sind in dieser Darstellung Ergebnisse aus statischen Versuchen in destilliertem Wasser eingetragen; die Zeit bis zum Bruch unter statischer Belastung ist trotz der verschärften Bedingung für die unterkritische Rißausbreitung ca. 4 Größenordnungen höher als die der bei 200 Hz zyklisch belasteten Proben. Offensichtlich sind sowohl statische als auch zusätzlich zyklische Ermüdungseffekte bei den Z-191 Proben vorhanden.

Um feststellen zu können, welche Gefügemerkmale für die zusätzliche zyklische Ermüdung verantwortlich sind, wurden zahlreiche Gefügeuntersuchungen an der Bruchfläche der zyklisch belasteten Proben im REM durchgeführt. Wie in Abb.88 für Schwingungsbrüche dargestellt, sind die Bruchflächen in der Nähe des Ausgangsfehlers sehr glatt (Abb.88-a) im Vergleich zu weiter entfernten Stellen

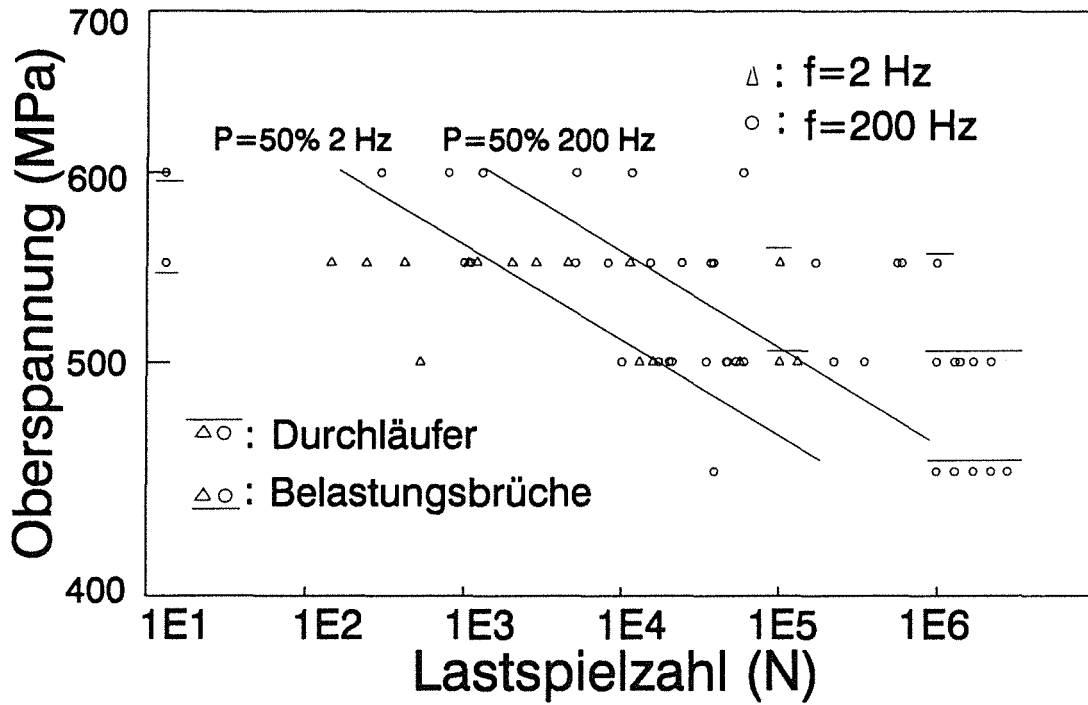


Abb.86 Biegeschwellversuche der Z-191 Proben mit 2 und 200 Hz; Darstellung Oberspannung gegen Lastspielzahl; $R=0,2$; Versuch an Luft

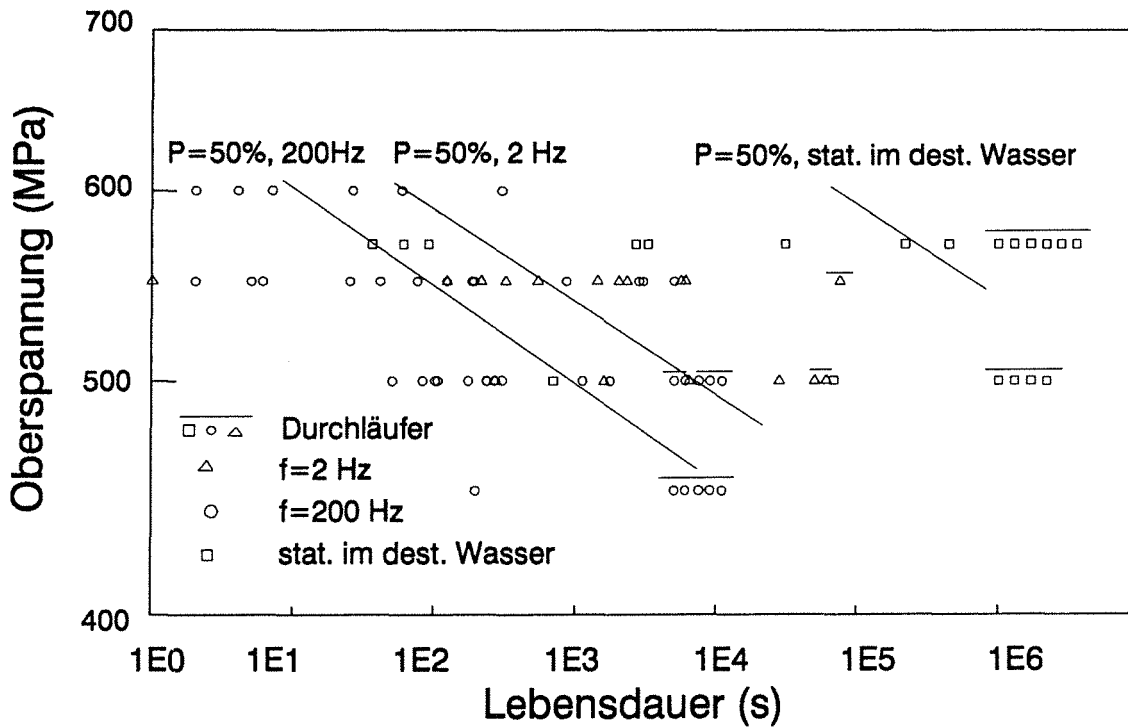


Abb.87 Statische und zyklische Ermüdungsversuche der Proben Z-191; Darstellung Oberspannung gegen Lebensdauer;

(Außenbereich) der Bruchfläche (Abb.88-b), die großen kubischen ZrO_2 Körner sind im Ausgangsbereich ausschließlich transkristallin gebrochen (Abb.88-c), während die Bruchart der großen kubischen ZrO_2 Körner im Außenbereich der Bruchfläche überwiegend interkristallin ist. Möglicherweise können diese großen kubischen ZrO_2 Körner für die zusätzliche zyklische Ermüdung beitragen.

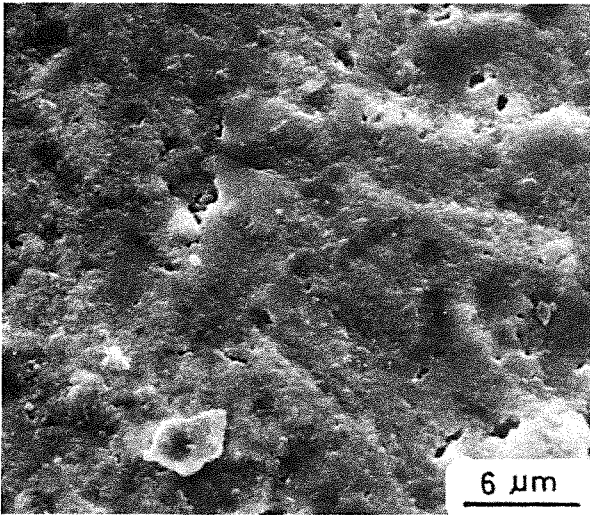


Abb. 88-a

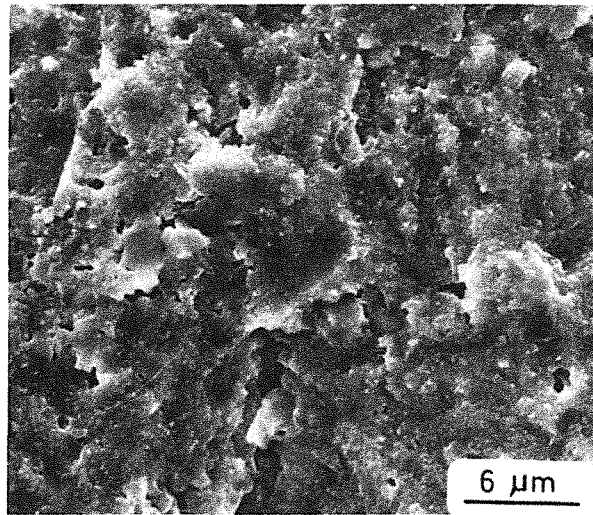


Abb. 88-b

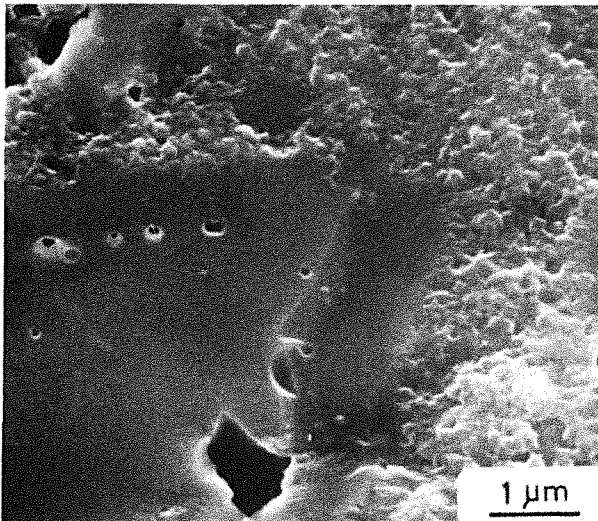


Abb. 88-c

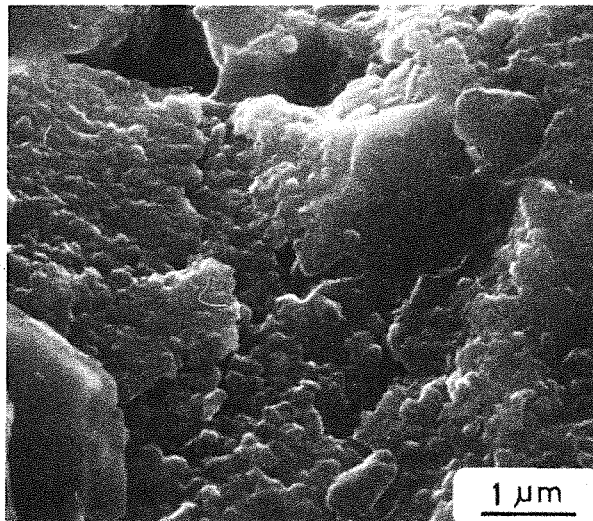


Abb. 88-d

Abb.88 Bruchfläche einer zyklisch gebrochenen Z-191 Probe; (a) Ausgangsbereich; (b) Außenbereich; (c) Ausgangsbereich mit dem transkristallinen Bruch der großen k- ZrO_2 Körner; (d) Außenbereich mit überwiegend interkristallinem Bruch der großen k- ZrO_2 Körner

(b) TZ-3Y20A Proben

In Abb.89 sind die Ergebnisse der zyklischen Ermüdung in der Darstellung Oberspannung gegen Lastspielzahl dargestellt. Bei verschiedenen Oberspannungen wurden jeweils 7 bis 9 Proben getestet; lediglich bei 650 MPa wurde die Probengruppe auf 18 Proben ausgedehnt. Mit ebenfalls 18 Proben wurde die Vierpunkt-Biegefestigkeit im Ausgangszustand des Materials bestimmt. Aus Abb.89 ist ersichtlich, daß bei einer Oberspannung von 500 MPa alle Proben die Grenzlastspielzahl $N_G=10^7$ überleben. Auch auf allen anderen Spannungsniveaus treten Durchläufer ($N_G=10^6$) auf, gleichzeitig wird jedoch eine mit zunehmender Spannung ansteigende Zahl von Belastungsbrüchen (Versagen im 1 Lastzyklus) festgestellt. Im Gebiet der Ermüdungsbrüche ($1 < N_B < 10^6$) sind vergleichsweise wenig Proben angesiedelt. Für die 18 Proben der Versuchsreihe mit der Oberspannung 650 MPa ergibt sich nach den zyklischen Versuchen folgende Situation: 5 Belastungsbrüche, 3 Ermüdungsbrüche, 10 Durchläufer. Diese 10 Durchläufer wurden auf ihre Restfestigkeit getestet.

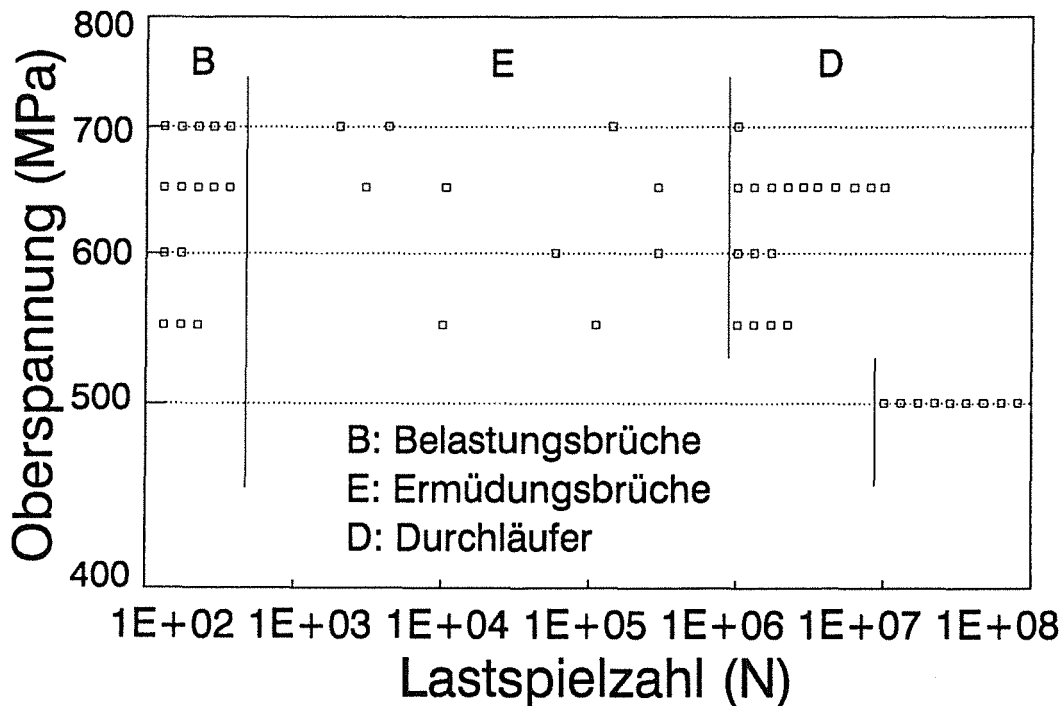


Abb.89 Biegeschwellversuch der TZ-3Y20A Proben bei 200 Hz mit $R=0,2$ Versuch an Luft

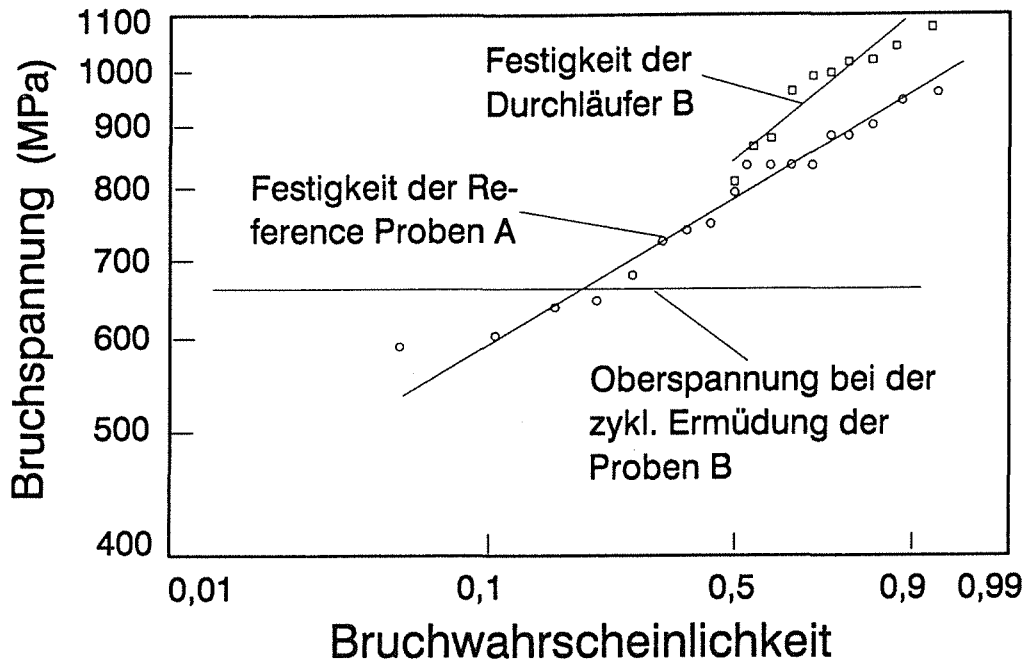


Abb.90 Festigkeitssteigerung von TZ-3Y20A nach Schwingbeanspruchung; Proben A: 18 Referenz Proben im Ausgangszustand
Proben B: 10 Durchläufer (mit erhöhter Restfestigkeit) aus 18 Proben für Biegeschwellversuch (vgl. Abb.89) mit $f=200$ Hz, $R=0,2$, $\sigma_0=650$ MPa (5 Belastungsbrüche und 3 Ermüdungsbrüche); Weibull-Parameter: $m=8,3$; $\sigma_0=824$ MPa

In Abb.90 ist die Weibull-Verteilung der Ausgangsfestigkeit (Referenz Proben A) und die abgeschnittene Verteilungskurve der Restfestigkeit der 10 Durchläufer der bei der Oberspannung von 650 MPa zyklisierten 18 Proben B dargestellt. Mit einer Restfestigkeit von $\sigma_R=992$ MPa (für $F=0,8$) ist ein deutlicher Festigkeitsanstieg nach dem Schwingversuch gegenüber der Ausgangsfestigkeit $\sigma_B=872$ MPa ($F=0,8$) zu verzeichnen.

Um überprüfen zu können, ob dieser eng begrenzte Ermüdungsbereich durch die durch die Spannungskorrosion bedingte unterkritische Rißausbreitung verursacht ist, oder ob ein zusätzlicher zyklischer Ermüdungseffekt neben der unterkritischen Rißausbreitung vorhanden ist, wurden weitere 18 Proben (C) in destilliertem Wasser bei einem Lastniveau von 660 MPa bis 200 Stunden statisch belastet. Dabei ergaben sich 4 Belastungsbrüche, 5 Ermüdungsbrüche und 9 Durchläufer. Vergleicht man nun die Weibull-Verteilung der Ausgangsfestigkeit mit der abgeschnittenen Verteilungskurve der 9

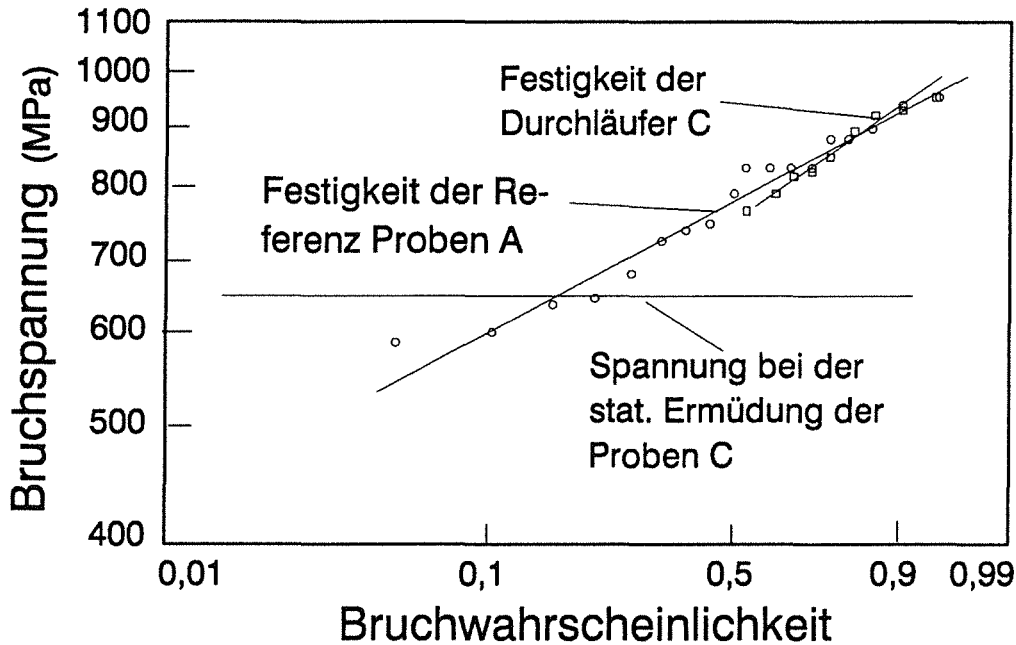


Abb.91 Weibull-Verteilung der Ausgangsfestigkeit der Referenz TZ-3Y20A Proben A und die abgeschnittene Weibull-Verteilung der Restfestigkeit der 9 Durchläufer der 18 statisch belasteten TZ-3Y20A Proben C (4 Belastungsbrüche, 5 Ermüdungsbrüche)

Tabelle 12: Vergleich der Restfestigkeit σ_R der Durchläufer bei statischer und zyklischer Belastung mit der Ausgangsfestigkeit σ_B für die Bruchwahrscheinlichkeit $F=0,8$; TZ-3Y20A Proben; Anzahl der Durchläufer ist in Abb.89 zu ersehen. (für den statischen Fall: 9 Durchläufer)

Ermüdungsversuche	σ_B (MPa)	σ_R (MPa)
$\sigma_S=660$ MPa, $t=200$ h	872	870
$\sigma_O=500$ MPa, $N=10^7$	872	928
$\sigma_O=550$ MPa, $N=10^6$	872	943
$\sigma_O=600$ MPa, $N=10^6$	872	930
$\sigma_O=650$ MPa, $N=10^6$	872	992
$\sigma_O=700$ MPa, $N=10^6$	872	—

Durchläufer bei der statischen Belastung in Abb.91, dann stellt man fest, daß die Restfestigkeit der 9 Durläufer genau auf der

Festigkeitsverteilung der 9 besten Proben der Ausgangsverteilung liegt, ein Anstieg der Festigkeit ist hier nicht zu beobachten.

In Tabelle 12 ist der Vergleich der Restfestigkeit der Durchläufer aller Versuche mit der Ausgangsfestigkeit bei der Bruchwahrscheinlichkeit von $F=0,8$ dargestellt. Alle Durchläufer bei der zyklischen Belastung zeigen einen Anstieg der Restfestigkeit gegenüber der Ausgangsfestigkeit, während dies bei der statischen Belastung nicht der Fall ist.

(c) TZ-3Y und TZ-2Y Proben

Ähnlich wie bei den TZ-3Y20A Proben wurden auch statische und zyklische Ermüdungsversuche an TZ-3Y und TZ-2Y Proben durchgeführt. In Abb.92 ist die Weibull-Verteilung der Ausgangsfestigkeit der 24 TZ-3Y Referenz Proben A und die abgeschnittene Weibull-Verteilung

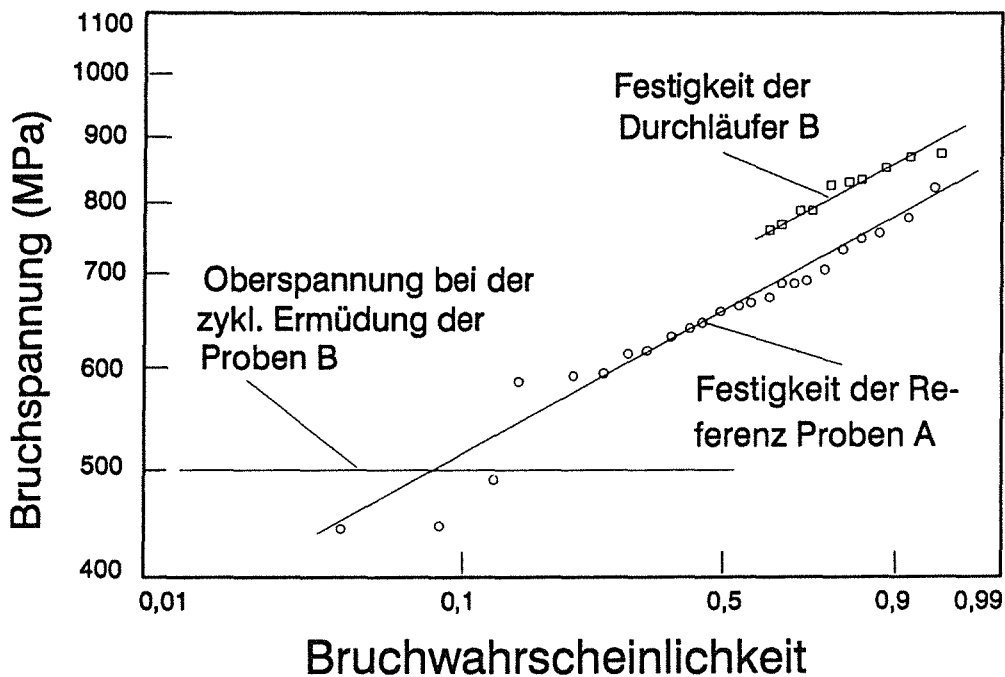


Abb.92 Festigkeitssteigerung von TZ-3Y nach Schwingbeanspruchung
Proben A: 24 Referenz Proben im Ausgangszustand
Proben B: 10 Durchläufer (mit erhöhter Restfestigkeit) aus 24 Proben für Biegeschwellversuch an Luft $f=200$ Hz, $R=0,2$, $\sigma_0=500$ MPa; (3 Belastungsbrüche, 11 Ermüdungsbrüche); Weibull-Parameter: $m=8,4$; $\sigma_0=673$ MPa

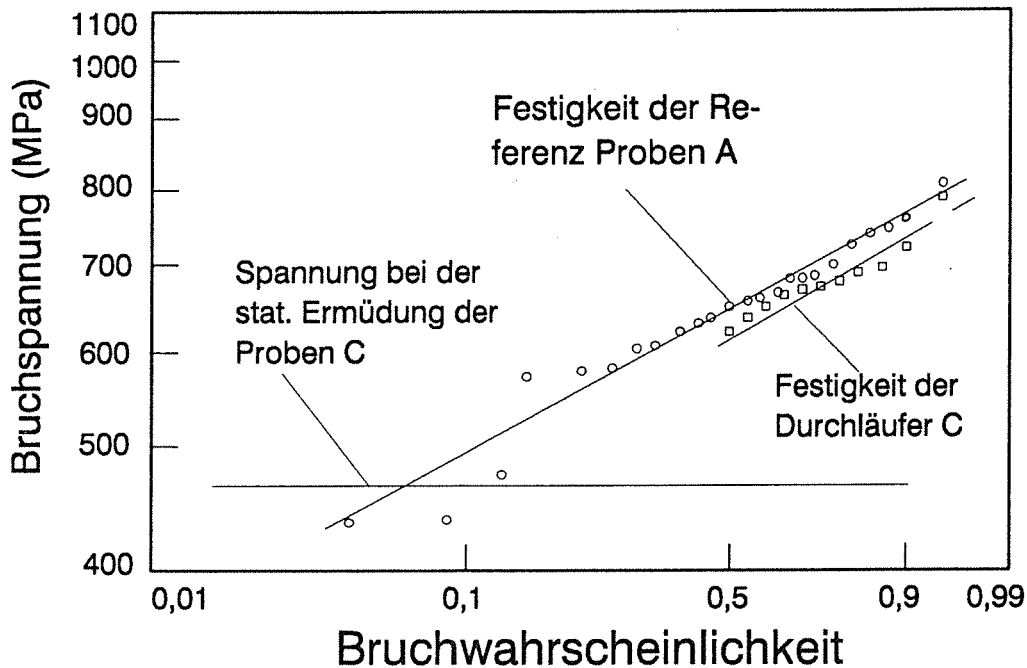


Abb.93 Weibull-Verteilung der Ausgangsfestigkeit der Referenz TZ-3Y Proben A und die abgeschnittene Weibull-Verteilung der Restfestigkeit der 11 Durchläufer der 18 statisch belasteten TZ-3Y Proben bei einer Spannung von 470 MPa (2 Belastungsbrüche, 5 Ermüdungsbrüche)

der 10 Durchläufer der 24 zyklisch belasteten TZ-3Y Proben B dargestellt. Bei den zyklisch belasteten Proben mit der Oberspannung von 500 MPa brachen 3 Proben vor dem Erreichen der Oberspannung (Belastungsbrüche), 11 Proben im Zeitfestigkeitsbereich (Ermüdungsbrüche), und 10 Proben überlebten eine Grenzlastspielzahl von 10^7 (Durchläufer). Ein Festigkeitsanstieg von 80 MPa der 10 Durchläufer gegenüber der Ausgangsfestigkeit bei $F=0,8$ ist hier ebenfalls zu erkennen. Betrachtet man nun die Restfestigkeit der 11 Durchläufer der 18 statisch belasteten Proben C bei einer Spannung von 470 MPa (2 Proben davon sind Belastungsbrüche und 5 Proben sind Ermüdungsbrüche) in Abb.93, dann stellt man fest, daß eine leichte Erniedrigung der Restfestigkeit der Durchläufer bei der statischen Belastung gegenüber der Ausgangsfestigkeit zu beobachten ist.

Abb.94 stellt die Weibull-Verteilung der Ausgangsfestigkeit der Referenz TZ-2Y Proben A und die abgeschnittene Verteilung der Restfestigkeit der Durchläufer der zyklisch belasteten Proben B

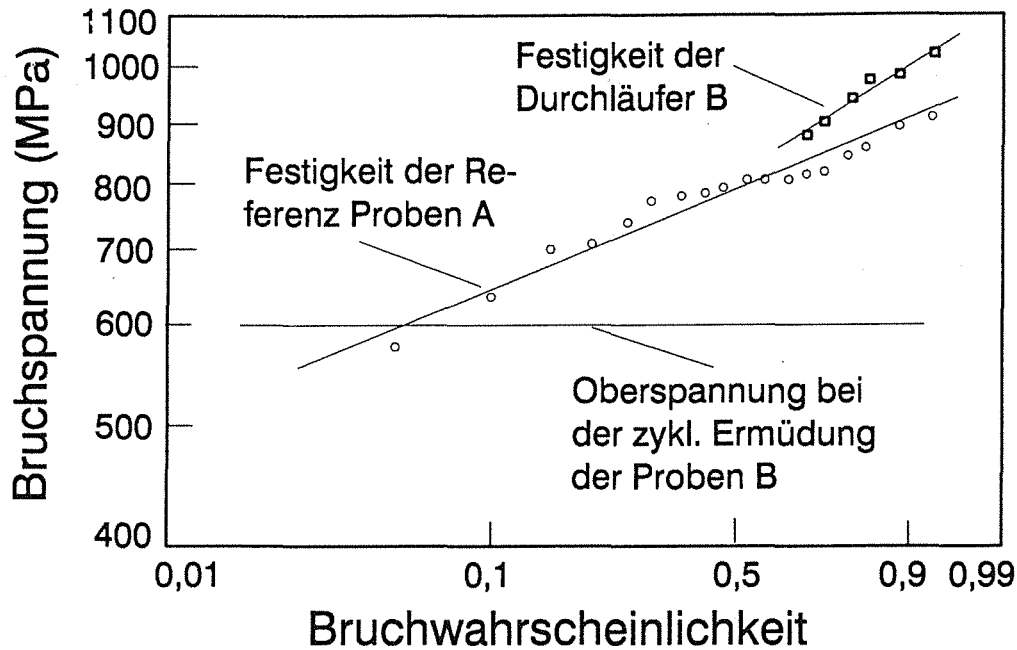


Abb.94 Festigkeitssteigerung von TZ-2Y nach Schwingbeanspruchung
Proben A: 18 Reference Proben im Ausgangszustand
Proben B: 18 Proben für Biegeschwellversuch $f=200$ Hz, $R=0,2$, $\sigma_0=600$ MPa: (12 Ermüdungsbrüche, 6 Durchläufer mit erhöhter Restfestigkeit); Weibull-Parameter: $m=13,5$, $\sigma_0=811$ MPa

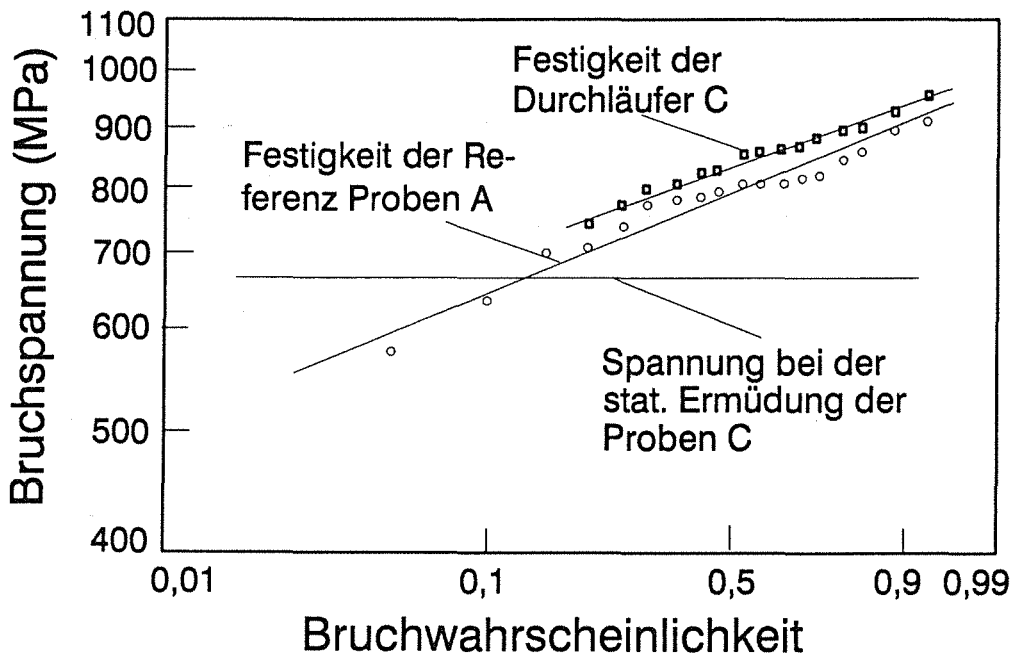


Abb.95 Weibull-Verteilung der Ausgangsfestigkeit der Referenz TZ-2Y Proben A und die abgeschnittene Weibull-Verteilung der Restfestigkeit der 15 Durchläufer der 18 statisch belasteten TZ-2Y Proben bei einer Spannung von 660 MPa (3 Ermüdungsbrüche)

dar. Bei den 18 zyklisch belasteten TZ-2Y Proben B mit der Ober-
spannung von 600 MPa ergeben sich 12 Ermüdungsbrüche und 6 Durch-
läufer. Bei diesen 6 Durchläufer ist wiederum eine Festigkeitser-
höhung von 120 MPa gegenüber der Ausgangsfestigkeit (bei $F=0,8$) zu
verzeichnen. Bei der statischen Belastung in destilliertem Wasser
mit $\sigma_S=600$ MPa traten weder Belastungsbrüche noch Ermüdungsbrüche
auf, alle 18 TZ-2Y Proben C sind Durchläufer. Eine Erhöhung der
statischen Last auf 660 MPa hat dazu geführt, daß 3 Proben im
Bereich der Zeitstandfestigkeit gebrochen wurden.

In Abb.95 ist die Weibull-Verteilung der Ausgangsfestigkeit der
Referenz Proben A und die abgeschnittene Verteilung der Restfes-
tigkeit der Durchläufer der bei 660 MPa statisch belasteten Proben
C dargestellt. Man erkennt hier eine leichte Erhöhung der Restfes-
tigkeit gegenüber der Ausgangsfestigkeit.

In Tabelle 13 sind die wichtigen Ergebnisse der statischen und zy-
klischen Ermüdungsversuche von Y-TZP(A) Werkstoffen zusammenfas-
send dargestellt.

Tabelle 13: Zusammenfassung der Ergebnisse der Ermüdungs-
versuche von Y-TZP(A) Werkstoffen; B:Belastungsbrüche; E:
Ermüdungsbrüche; D: Durchläufer. σ_R : Restfestigkeit bei
 $F=0,8$ σ_B : Ausgangsfestigkeit bei $F=0,8$; t_L : Grenzbelas-
tungsdauer (=200h); N_L : Grenzlastspielzahl (=10⁷=14,5h)

Probenbe- zeichnung	Belastung (MPa)	Anzahl der			Lebensdauer $t_{p=50\%}$ (h)	$\sigma_R-\sigma_B$ (MPa)
		B	E	D		
Z-191	$\sigma_S=570$;stat.	2	6	6	55,36	—
	$\sigma_O=550$;200 Hz	0	9	1	0,04	—
	$\sigma_O=550$;2 Hz	1	11	1	0,38	—
	$\sigma_O=500$;200 Hz	0	8	5	0,36	—
TZ-2Y	$\sigma_S=660$;stat.	0	3	15	$> t_L$	+50
	$\sigma_O=600$;200 Hz	0	12	6	1,7 E+4	+120
TZ-3Y	$\sigma_S=470$;stat.	2	5	11	$> t_L$	-13
	$\sigma_O=500$;200 Hz	3	11	10	5,8 E+2	+80
TZ-3Y- 20A	$\sigma_S=660$;stat.	4	5	9	$> t_L$	0
	$\sigma_O=650$;200 Hz	5	3	10	$> N_L$	+120

4.5.2.2 Statische und zyklische Ermüdung der Ce-TZP Keramiken

Bei den Ce-TZP Materialien konnte der Biegeschwellversuch wegen der sehr kleinen Streuung der Festigkeit ($< \pm 20$ MPa) mit verringerter Probenzahl pro Lastniveau und bei verschiedenen Spannungen durchgeführt werden. In Abb.96 sind die Oberspannung und ihr Verhältnis zur Festigkeit über der Lastspielzahl bis zum Bruch für die Proben Ce-TZP-I aufgetragen. Als Biegefestigkeitswerte wurden die Mittelwerte in Abb.61 benutzt. Bei den niedrigen Oberspannungen von 53% und 73% der Biegebruchfestigkeit überlebten alle 12 zyklisierten Proben die Grenzlastspielzahl von $N_G=10^7$. Mit steigender Oberspannung ergeben sich mehr Ermüdungsbrüche. Die Dauerfestigkeit ist hier bei 73% der Biegebruchfestigkeit erstaunlich hoch (der Beginn der plastischen Verformung bzw. der spannungsinduzierten t-m Umwandlung liegt bei ca. 50% der Biegebruchfestigkeit). In Abb.97 ist der Vergleich der Meßergebnisse der statischen und der zyklischen Ermüdungsversuche von Ce-TZP-I dargestellt. Während die Dauerfestigkeit bei der zyklischen Belastung bei 73% der Biegebruchfestigkeit liegt, ist die Dauerfestigkeit bei der statischen Belastung um 5% höher, nämlich bei 78% der Biegebruchfestigkeit.

Auch die Lebensdauer der statisch belasteten Proben bei denselben Spannungsniveaus ist ca. um 1-2 Größenordnungen höher als die unter zyklischer Belastung. Sowohl diese verkürzte Lebensdauer als auch die Erniedrigung der Dauerfestigkeit unter zyklischer Belastung im Vergleich zu den unter statischer Belastung deuten auf einen zusätzlichen zyklischen Ermüdungseffekt hin. Allerdings ist dieser Effekt sehr gering, vor allem wenn man bedenkt, daß die plastische Verformung dieses Materials sowohl bzgl. des Beginns als auch bzgl. ihres Ausmasses sehr ausgeprägt ist.

In Abb.98 sind die Ergebnisse der statischen und zyklischen Ermüdungsversuchen der Proben Ce-TZP-II dargestellt. Die Auftragung der Oberspannung über der Lastspielzahl bei der zyklischen Belastung in Abb.98-a zeigt deutlich die Abhängigkeit der Lebensdauer von dem Niveau der Oberspannung. Die Dauerfestigkeit bei der zyklischen Belastung liegt bei 68% der Biegebruchfestigkeit. Bei der statischen Belastung (Abb.98-b) liegt die Dauerfestigkeit bei etwa dem selben Niveau wie die bei der zyklischen Belastung, die Lebens-

dauer ist jedoch um 2-3 Größenordnungen höher als die unter zyklischer Belastung.

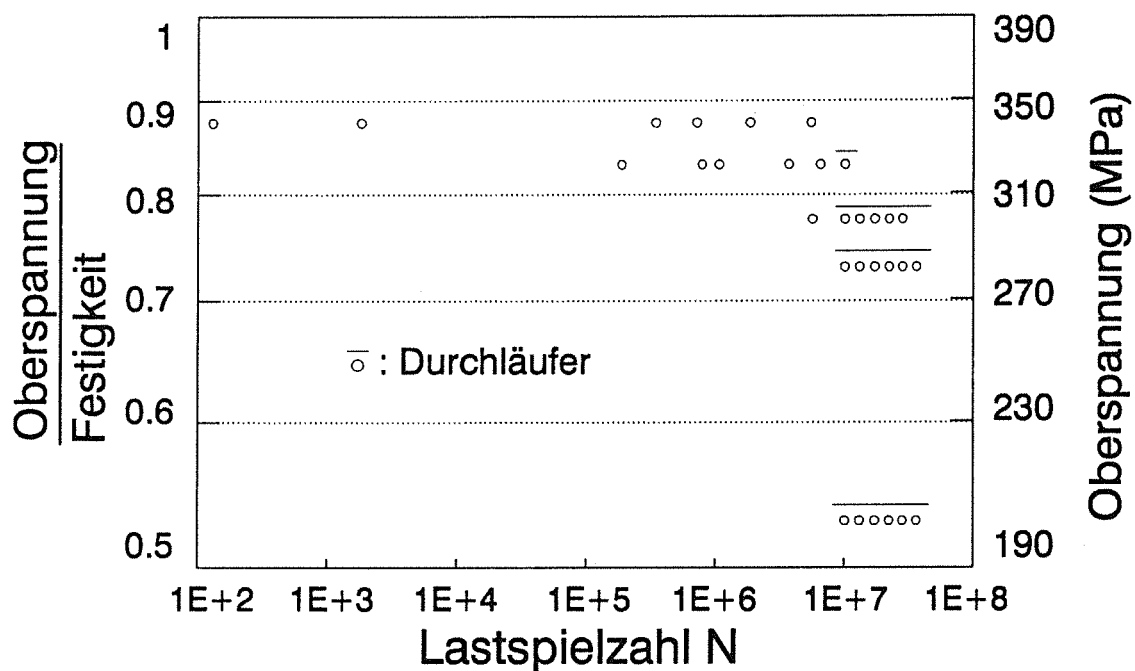


Abb.96 Biegeschwellversuch der Proben Ce-TZP-I bei 180 Hz mit $R=0,2$; Darstellung Oberspannung gegen Lastspielzahl;

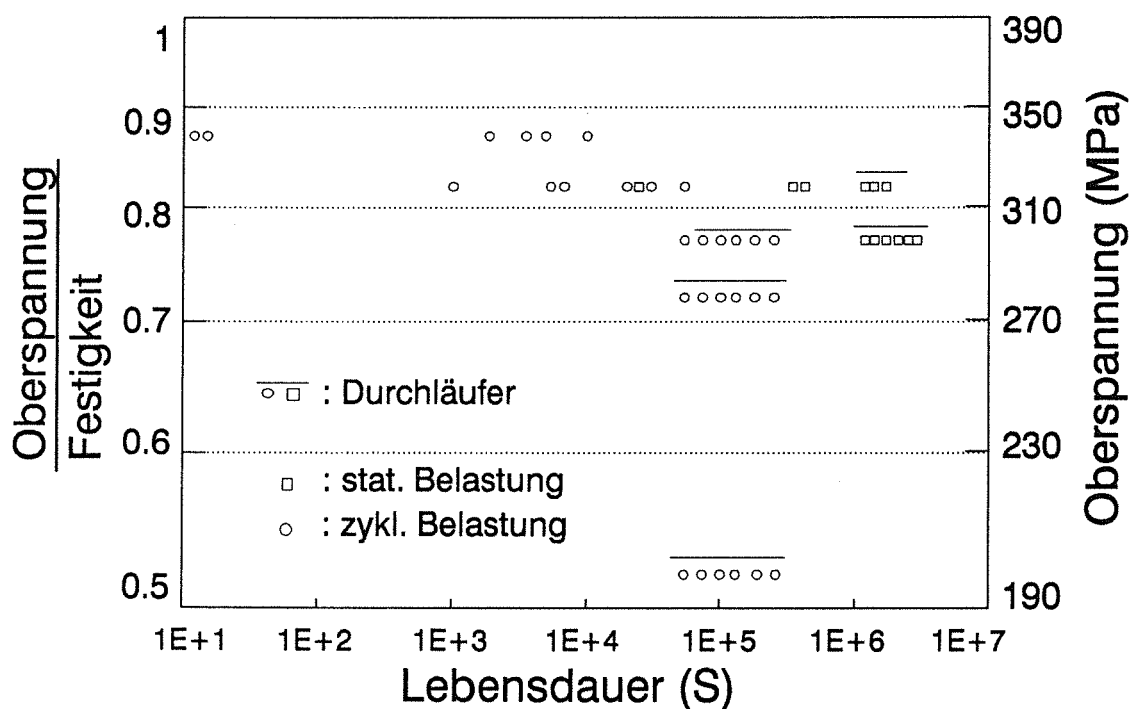


Abb.97 Vergleich der statischen und zyklischen Ermüdung der Proben Ce-TZP-I; Darstellung Oberspannung gegen Lebensdauer;

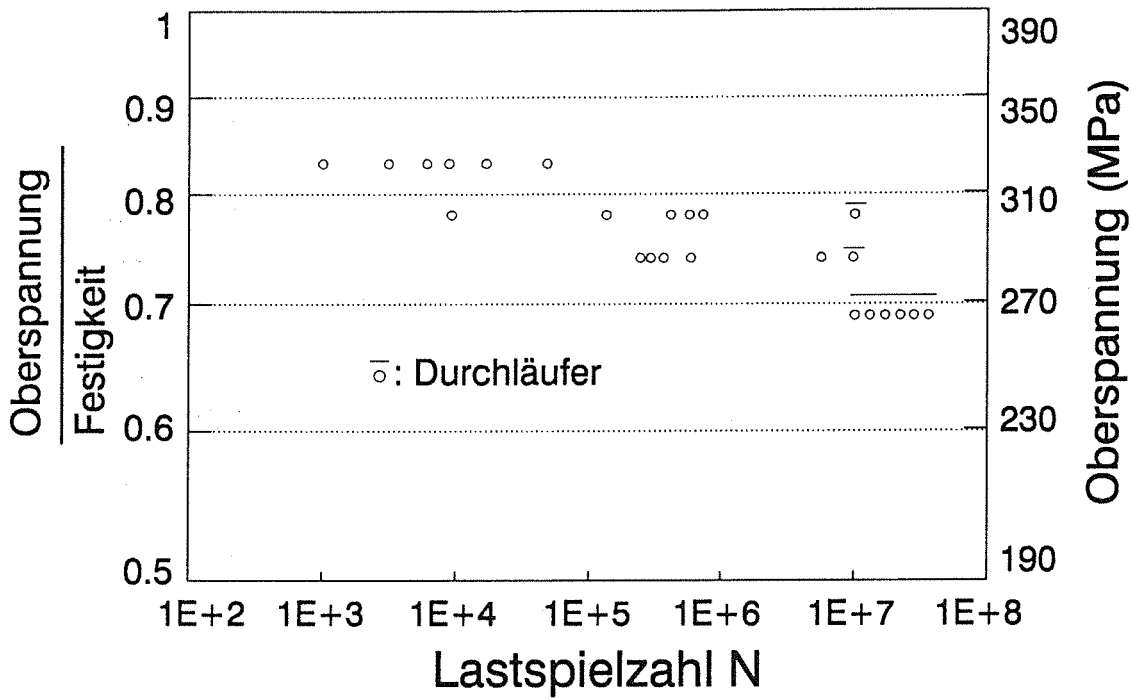
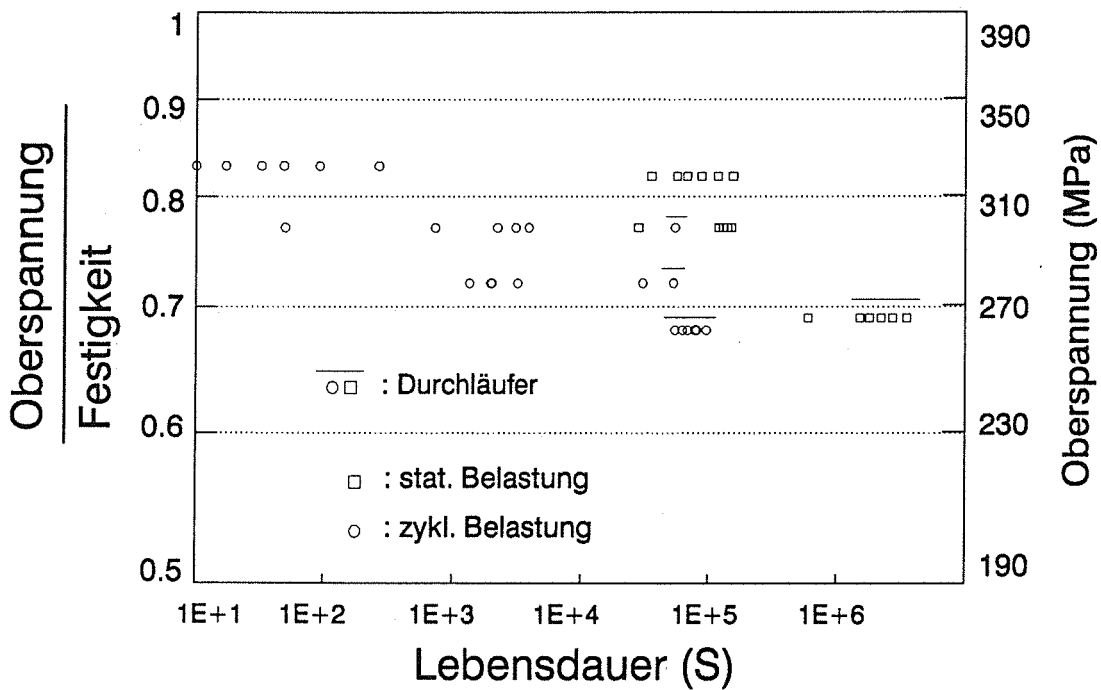


Abb.98-a: Darstellung Oberspannung gegen Lastspielzahl



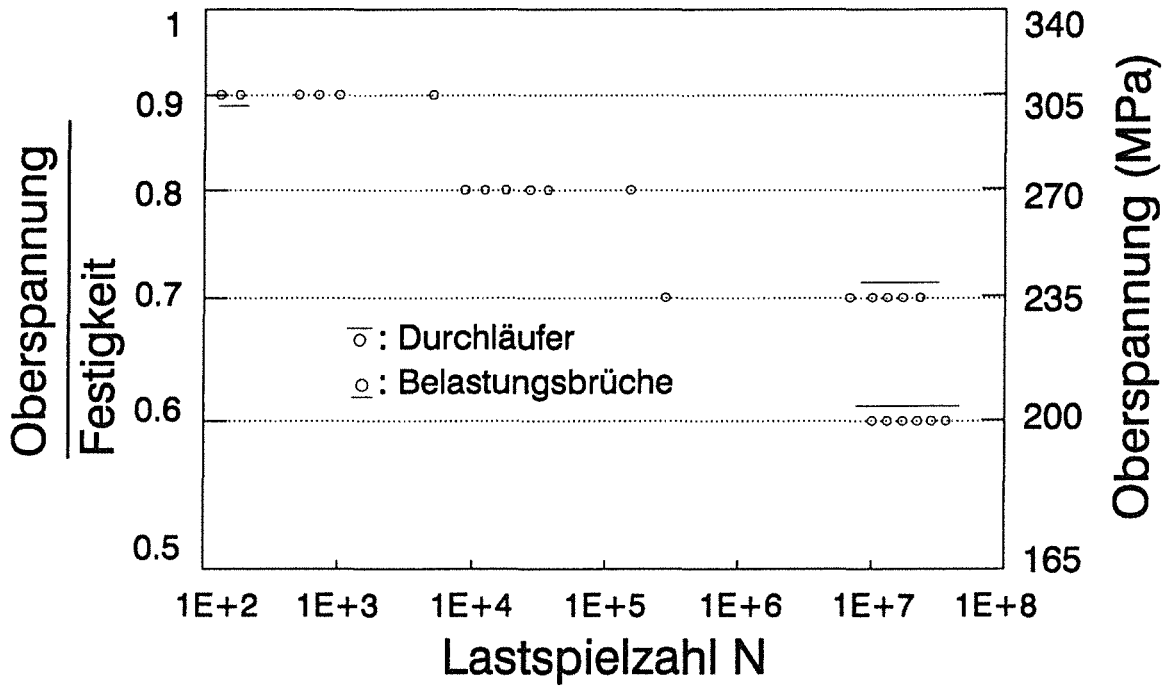


Abb.99-a: Darstellung Oberspannung gegen Lastspielzahl

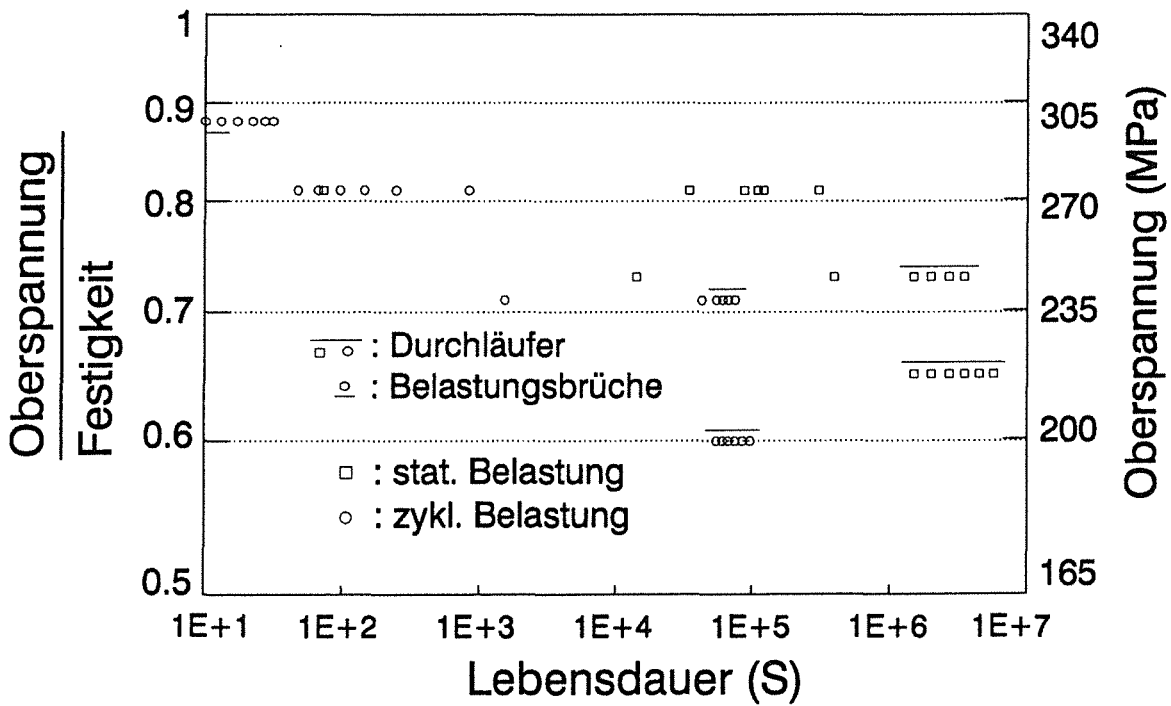


Abb.99-b: Darstellung Oberspannung gegen Lebensdauer

Abb.99 Vergleich der statischen und zyklischen Ermüdung der Proben Ce-TZP-III; ($f=180$ Hz, $R=0,2$, Biegeschwellversuch)

In Abb.99 sind die Meßergebnisse der statischen und der zyklischen Ermüdung der Proben Ce-TZP-III dargestellt. Die Dauerfestigkeit unter zyklischer Belastung ist mit 60% der Biegebruchfestigkeit wesentlich geringer als die der Ce-TZP-I und Ce-TZP-II Materialien (Abb.99-a). Die ausgeprägte Lastabhängigkeit der Lastspielzahl ist hier ebenfalls zu beobachten. Unter statischer Belastung ist wiederum eine längere Lebensdauer und eine um 5% höhere Dauerfestigkeit zu erkennen (Abb.99-b).

In Abb.100 ist das Verhältnis der Anzahl der Brüche zu der gesamten Anzahl der Proben für jede Belastung über der Oberspannung bzw. der statischen Spannung aufgetragen. Es läßt sich erkennen, daß mit zunehmender Korngröße (s. Tabelle 7) und kleinerer Umwandlungszone (s. Tabelle 10) die Kurven zu niedrigeren Spannungsniveaus verschoben wurden. Außerdem liegen die Kurven unter statischer Belastung rechts von den unter zyklischer Belastung des selben Werkstoffs, was auf einen zusätzlichen zyklischen Ermüdungseffekt hindeutet.

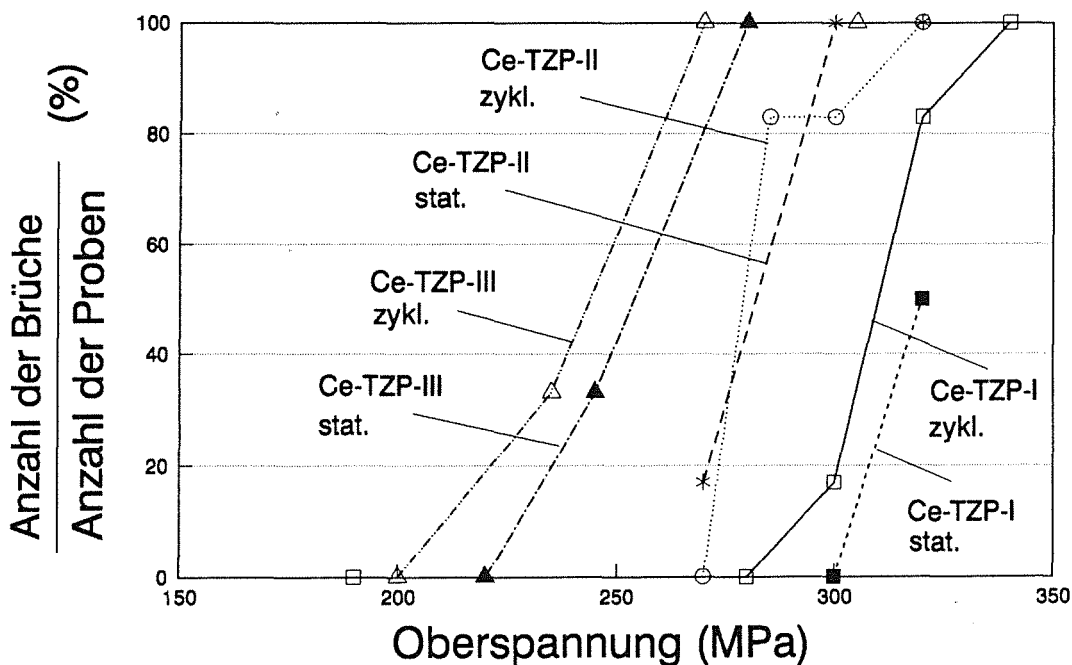


Abb.100 Verhältnis der Anzahl der Brüche zu der gesamten Anzahl der Proben der Ce-TZP Werkstoffe in Abhängigkeit von der Belastung

4.5.3 Vergleich der Dauerfestigkeit bzw. der Schwellwerte K_{I0} unter statischer und zyklischer Belastung

4.5.3.1 Bestimmung der Schwellwerte K_{I0} unter statischer und zyklischer Belastung

Bei Materialien mit großer Streuung der Festigkeit bzw. kleinen Weibull-Modul lassen sich die K_{I0} -Werte unter statischer und zyklischer Belastung wie folgt herleiten:

Mit 20 Referenz Proben A wird zunächst die Inert-Ausgangsfestigkeit σ_{ic} bestimmt. Dann werden weitere 20 Proben B bei einer Ober-
spannung von $\sigma_o = \sigma_1$ ($P_{\sigma 1} \approx 20\%$) zyklisch bis zu einer Grenzlast-
spielzahl z.B. $N_g = 10^7$ belastet. Weitere 20 Proben C werden sta-
tisch bis zu einer Grenzbelastungsdauer von z.B. 200 Stunden bei
einer Last von $\sigma_s = \sigma_1$ belastet. Unter der Annahme, daß die Vertei-
lung der Ausgangsfehler bzw. der Ausgangsfestigkeit der Proben-
Serien A, B und C gleich sei und der Zusammenhang

$$K_{Ic} = \sigma_c \cdot \sqrt{a_c} \cdot Y(a_c/H) \quad (21)$$

gilt, kann man die K_{I0} -Werte bezogen auf den K_{Ic} -Wert nach folgen-
den Formeln bestimmen:

$$K_{I0,s} = \sigma_s \cdot \sqrt{a_{n+1}^C} \cdot Y(a_{n+1}^C) = \sigma_s \cdot \sqrt{a_{n+1}^A} \cdot Y(a_{n+1}^A) \quad (22)$$

$$K_{I0,z} = \sigma_o \cdot \sqrt{a_{n+1}^B} \cdot Y(a_{n+1}^B) = \sigma_o \cdot \sqrt{a_{n+1}^A} \cdot Y(a_{n+1}^A) \quad (23)$$

$$\frac{K_{I0,s}}{K_{Ic}} = \frac{\sigma_s \cdot \sqrt{a_{n+1}^A} \cdot Y(a_{n+1}^A)}{\sigma_{n+1} \cdot \sqrt{a_{n+1}^A} \cdot Y(a_{n+1}^A)} = \frac{\sigma_s}{\sigma_{n+1}} \quad (24)$$

$$\frac{K_{I0,z}}{K_{Ic}} = \frac{\sigma_o \cdot \sqrt{a_{n+1}^A} \cdot Y(a_{n+1}^A)}{\sigma_{n+1} \cdot \sqrt{a_{n+1}^A} \cdot Y(a_{n+1}^A)} = \frac{\sigma_o}{\sigma_{n+1}} \quad (25)$$

wobei die $K_{I0,s}$, $K_{I0,z}$, a_{n+1} , σ_{n+1} jeweils die Schwellwerte unter
statischer und zyklischer Belastung, Ausgangsfehlergröße und Aus-
gangsfestigkeit der Probe Nummer $n+1$ bedeuten, vorausgesetzt, daß
 n Proben bei der statischen bzw. zyklischen Belastung gebrochen
wurden.

Bei den Proben mit sehr kleiner Streuung der Festigkeit wie z.B. bei den Ce-TZP Materialien kann man das Verhältnis der Schwellwerte zu den K_{IC} -Werte aus dem Verhältnis der Dauerfestigkeit zu der mittleren Festigkeit umrechnen.

4.5.3.2 Vergleich der Schwellwerte K_{I0} unter statischer und zyklischer Belastung

In Abb.101 sind die K_{I0} -Werte aller untersuchten Materialien nach obengenannter Methode zusammenfassend dargestellt. Es soll an dieser Stelle erwähnt werden, daß die Ausgangsfestigkeit der Y-TZP(A) Proben an Luft mit einer Belastungsgeschwindigkeit von 2 N/s gemessen wurde, sodaß die gemessenen Festigkeitswerte etwas niedriger als die Inert-Festigkeit sind. Dementsprechend dürften die echten K_{I0} -Werte auch niedriger als die hier angegebenen Werte

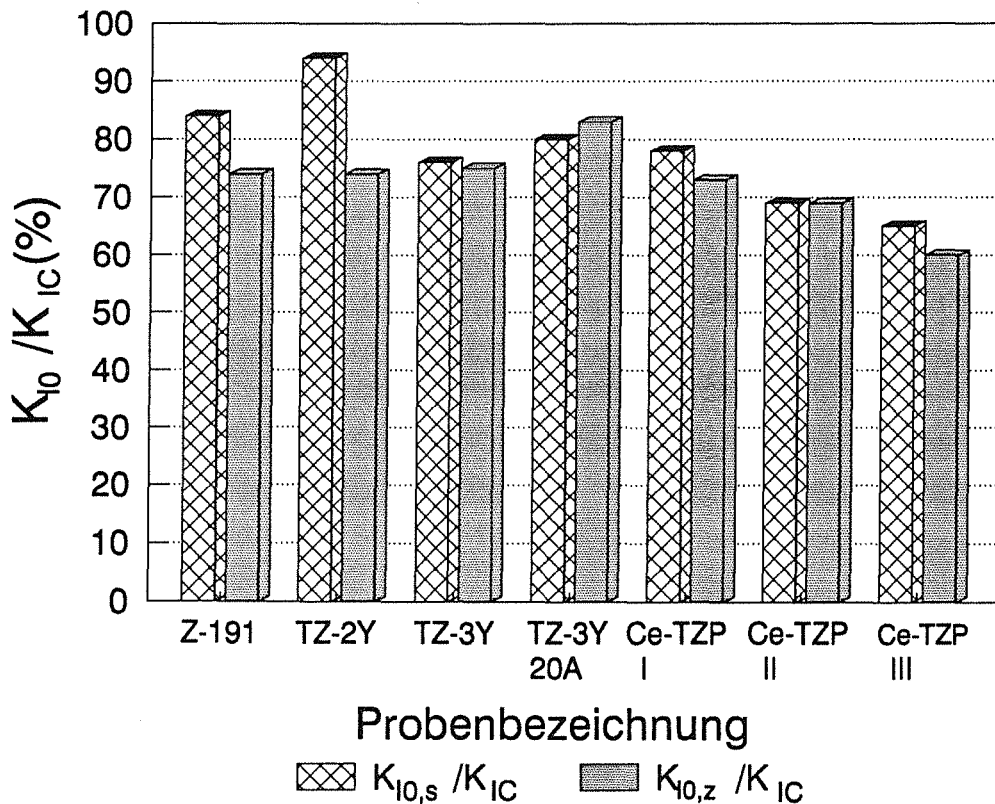


Abb.101 Schwellwerte K_{I0} unter statischer ($K_{I0,s}$) und zyklischer ($K_{I0,z}$) Belastung bezogen auf die Rißzähigkeit K_{IC} ; (K_{IC} -Werte sind in Abb.54 und Abb.57 zu ersehen)

sein. Diese Abweichung sollte jedoch den Vergleich der K_{I0} -Werte unter statischer und zyklischer Belastung nicht beeinträchtigen. Kritisch wäre der Vergleich der K_{I0} -Werte verschiedener Y-TZP(A) Materialien, da das Ausmaß der unterkritischen Rißausbreitung bei verschiedenen Y-TZP(A) Materialien unterschiedlich ist. Aus Abb.101 ist ersichtlich, daß bei den Y-TZP und Y-TZPA Werkstoffen die Schwellwerte unter zyklischer Belastung $K_{I0,z}$ etwa konstant bleiben, während die Schwellwerte unter statischer Belastung $K_{I0,s}$ mit zunehmender spannungsinduzierten t-m Umwandlung steigen. Dies deutet darauf hin, daß die spannungsinduzierte t-m Umwandlung die $K_{I0,s}$ -Werte erhöht und die $K_{I0,z}$ -Werte erniedrigt hat. Bei den Ce-TZP Werkstoffen erkennt man eine Abnahme der Schwellwerte sowohl unter statischer als auch unter zyklischer Belastung ($K_{I0,s}$ und $K_{I0,z}$) mit steigender Sintertemperatur (siehe Tab.6), die letztere eine Vergrößerung der Korngröße (siehe Abb.45 und Tab.7) sowie eine Verkleinerung der Größe der Umwandlungszone (siehe Abb.50 und Tab.10) bedeutet. Außerdem ist eine Erniedrigung der $K_{I0,z}$ -Werte gegenüber der $K_{I0,s}$ -Werte bei den Ce-TZP-I und Ce-TZP-III zu ersehen.

5 Diskussion

5.1 Entwicklung und Optimierung von umwandlungsverstärkten Keramiken

In Abb.102 sind die wichtigsten Kenngrößen, Prozesse und Werkstoffeigenschaften bei der Entwicklung und Optimierung der umwandlungsverstärkten Keramiken aufgelistet. Die Zusammenhänge zwischen den einzelnen Kenngrößen, Prozessen und dem Werkstoffverhalten werden im folgenden anhand der hier erhaltenen Ergebnisse und der bekannten Theorien über die spannungsinduzierte t-m Umwandlungsverstärkung sowie die Bruchmechanik diskutiert.

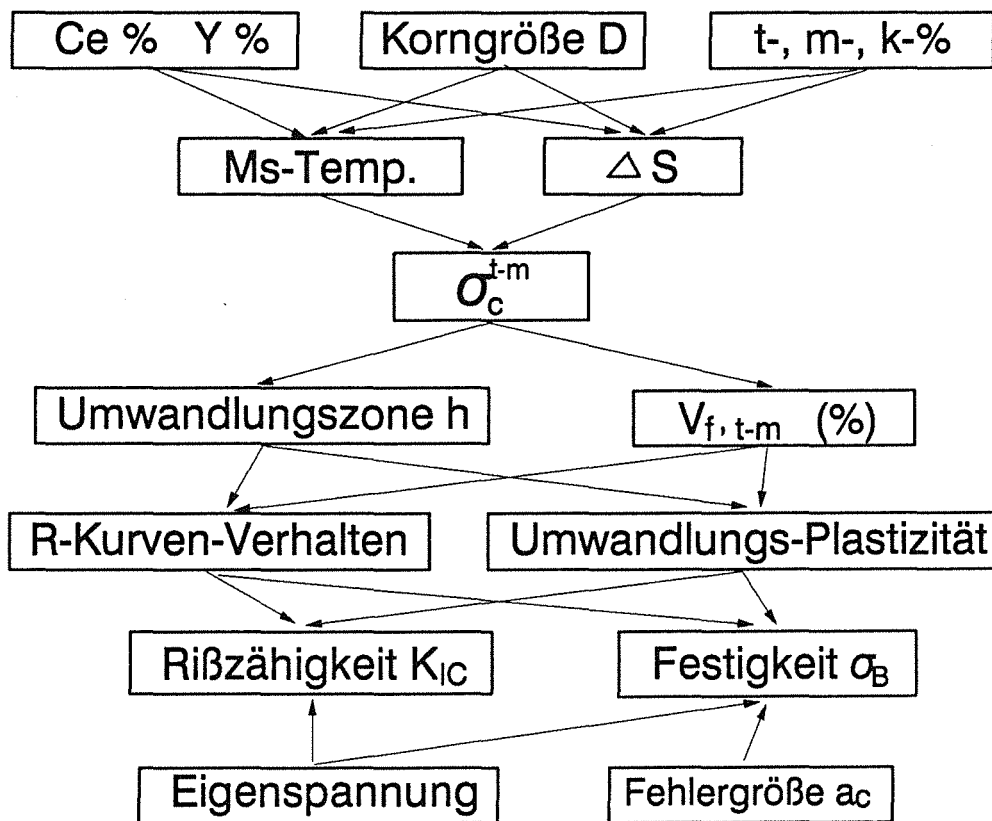


Abb.102 Entwicklung und Optimierung der umwandlungsverstärkten Keramiken; Ms: Starttemperatur für die martensitische t-m Umwandlung; ΔS : Änderung der Entropie bei der t-m Umwandlung; σ_c : kritische Spannung für die spannungsinduzierte t-m Umwandlung; $V_{f, t-m}$: Volumenanteil der spannungsinduzierten t-m Umwandlung.

5.1.1 Sinterverhalten und Gefügeentwicklung von Y-TZP(A) und Ce-TZP Werkstoffen

5.1.1.1 Sinterverhalten im System $ZrO_2(Y)-Al_2O_3$

Im Vergleich zum reinen $ZrO_2(Y)$ verlagert die Zugabe von Al_2O_3 zu ZrO_2 die Sinterung zu höherer Temperatur und erniedrigt stark die Schwindungsrate. Da im eutektischen System von ZrO_2/Al_2O_3 nur geringfügige Randlöslichkeit auftritt /126/, und die spezifische Oberfläche bzw. die äquivalente Teilchengröße verschiedener Ausgangspulver etwa gleich groß ist, spielen Diffusionsvorgänge bzw. deren Beeinflussung durch die Al_2O_3 -Zugabe die dominierende Rolle für die Sinterung. Für das Randgebiet Al_2O_3 mit bis zu 15 Gew.-% ZrO_2 -Zugabe wurde in der Literatur festgestellt /127-130/, daß die Zugabe von ZrO_2 zu Al_2O_3 sowohl die Sinterung als auch das Kornwachstum des Al_2O_3 behindert. Nach /131/ ist das Kornwachstum der Al_2O_3 -Phase durch die Korngrenzen- bzw. Phasengrenzendiffusion der Matrix-Ionen Al^{+3} in der Umgebung der ZrO_2 -Phase bestimmt. Diese Diffusion ist jedoch durch Zugabe von ZrO_2 stark behindert. Es wäre denkbar, daß diese gegenseitige Behinderung des Diffusionsvorgangs im System ZrO_2/Al_2O_3 die Ursache für den hemmenden Einfluß der Al_2O_3 -Zugabe auf die Sinterung des ZrO_2 darstellt.

5.1.1.2 Gefügeentwicklung und der Einfluß der Agglomerate bzw. Aggregate und Sinterbedingung in Y-TZP(A) Werkstoffen

Die Bildung der Agglomerate bzw. Aggregate ist von entscheidender Bedeutung für die Gefügeentwicklung in ultrafeinen ZrO_2 -Pulvern. Allgemein wirkt die Aggregatbildung negativ für die Verdichtung und Gefügeentwicklung /132/. Nach /133/ kann bei ZrO_2 -Pulver ohne feste Aggregatbildung die Sinterung bis zur hohen Dichte und die homogene Gefügeentwicklung schon bei Temperaturen zwischen 1100-1250°C erreicht werden, während die Aggregatbildung zu einer höheren notwendigen Sintertemperatur und einer inhomogenen Gefügeentwicklung führt. Ursachen dafür haben F.F.Lange et al /134-136/ und W.H.Rhodes /137/ untersucht. Beide Autoren bezeichnen dies als Folgerung des unterschiedlichen Sinterverhalten innerhalb und zwischen den Aggregaten. Die festen Aggregate sintern bei niedrigeren Temperaturen relativ schnell, während die

Interaggregatsinterung erst bei höheren Temperaturen stattfindet. Dieses unterschiedliche Sinterverhalten führt zur Gefügeschädigung wie z.B. zu Rissen an den Grenzflächen zwischen den Aggregaten und der Matrix. Wenn die Aggregatgröße und dadurch die Gefügeschädigung zu groß sind, lassen sie sich in späteren Sinterstadien nicht mehr ausheilen. Es sind diese größeren, festen Aggregate beim TZ-3Y Pulver (siehe Tab.3), die für die größeren Ausgangsfehler dieser Proben nach dem Sintern verantwortlich sind (siehe Abb.43). Sehr wahrscheinlich sind die größeren Ausgangsfehler in den Werkstoffen Z-191 und ZN-100 ebenfalls auf größere Aggregate zurückzuführen.

Neben der Qualität der Ausgangspulver spielt die Aufheizgeschwindigkeit auch eine große Rolle bei der Gefügeentwicklung. Eine zu schnelle Aufheizgeschwindigkeit wirkt sich negativ auf die Gefügeentwicklung aus, da sie zum einen den Unterschied zwischen der Inter- und Intraaggregatsinterung aus Gründen des großen Temperaturgradienten im Sinterkörper und der starken Temperaturabhängigkeit der Inter- und Intraaggregatsinterung verstärkt, und zum anderen zu größeren thermischen Spannungen durch den Temperaturgradienten und dadurch zur Gefügeschädigung führen kann.

5.1.1.3 Spannungsinduzierte t-m Phasenumwandlung

Untersuchungen über das Ausmaß der t-m Umwandlung sowie Größe der Umwandlungszone von Y-TZP(A) und Ce-TZP Werkstoffen zeigen deutlich, daß das Ausmaß der t-m Umwandlung und die Größe der Umwandlungszone durch Variation der Stabilisatoren (Art und Menge) und Korngröße kontrolliert werden kann. Entsprechend dem Fließkriterium bei Metallen läßt sich die Größe (Dicke h) der Umwandlungszone, die hier als plastische Zone betrachtet wird, durch folgende Formel /138/ beschreiben:

$$h = B \cdot (K_{IC,m} / \sigma_{C,t-m})^2 \quad (26)$$

wobei B, $K_{IC,m}$ und $\sigma_{C,t-m}$ jeweils ein vom Spannungszustand (Grenzfall EDZ und ESZ) abhängiger Parameter, die Rißzähigkeit der Matrix und die kritische Spannung für die t-m Umwandlung bedeuten. Aus der Gleichung (26) ist ersichtlich, daß die Größe der Umwandlungszone im wesentlichen von der kritischen Spannung für die t-m

Umwandlung $\sigma_{c,t-m}$ und von der Reißfähigkeit der Matrix $K_{IC,m}$ abhängig ist. Je höher die $\sigma_{c,t-m}$ ist, desto kleiner ist die Größe der Umwandlungszone. Dies stimmt sehr gut mit den Ergebnissen der hier untersuchten Werkstoffen überein. Beispielsweise ist die Umwandlungszone von Y-TZP(A) Werkstoffen weniger als 5 μm groß, und die kritische Spannung für die spannungsinduzierte t-m Umwandlung ist höher als die Festigkeit. Im Unterschied dazu weisen die Ce-TZP Werkstoffe mit einer kritischen Spannung für die t-m Umwandlung von etwa 50% der Festigkeit eine Umwandlungszone bis 200 μm auf. Im folgenden soll die Fragestellung diskutiert werden, welcher Zusammenhang zwischen den Stabilisatoren, der Korngröße und der kritischen Spannung für die t-m Umwandlung besteht.

In einem teilstabilisierten ZrO_2 -System wie z.B. $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ und $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ kann die t-m Umwandlung durch äußere Belastung bzw. die entsprechende Dehnungsenergie ΔU induziert werden. Diese von außen aufzubringende Dehnungsenergie läßt sich wie folgt beschreiben:

$$\Delta U = \sigma_{c,t-m} \cdot e^T = \Delta G_{t-m} = (T - M_s) \cdot \Delta S \quad (27)$$

wobei $\sigma_{c,t-m}$, e^T , ΔG_{t-m} , T , M_s und ΔS jeweils die kritische Spannung für die t-m Umwandlung, die t-m Umwandlungsdehnung, die Änderung der freien Energie bei der t-m Umwandlung, die Versuchstemperatur, die Starttemperatur der martensitischen t-m Umwandlung und die Änderung der Entropie bedeuten.

Aus der Gleichung (27) erkennt man, daß die kritische Spannung für die t-m Umwandlung von der Versuchstemperatur, der Starttemperatur der martensitischen Umwandlung und von der Änderung der Entropie bei der t-m Umwandlung abhängig ist. In Abb.103 ist die M_s Temperatur in Abhängigkeit von der Korngröße und von den Stabilisatoren dargestellt /139-141,64-67/. Man erkennt hier deutlich, daß mit größerer Korngröße die M_s Temperatur erhöht wird, wobei die Steigung im System $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ und $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ viel höher ist als die im System $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ und $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$, was darauf hinweist, daß das Potential der spannungsinduzierten t-m Umwandlung bei Mg-PSZ und Ca-PSZ empfindlicher gegen die Korngröße ist.

Von entscheidender Bedeutung ist hier auch die Art der Stabilisatoren, die zu unterschiedlichen Korngrößen bei gleicher M_s Temperatur führen kann. Dies bedeutet, daß die chemische Stabilisierung den effektivsten Weg für die Kontrolle der Stabilität der t-ZrO₂ Phase bzw. der Größe der Umwandlungszone darstellt, insbesondere im System ZrO₂-Y₂O₃ und ZrO₂-CeO₂. Neben der Art der Stabilisatoren führt die Erniedrigung des Gehalts der Stabilisatoren zur Verschiebung der M_s Temperatur zu kleineren Korngrößen.

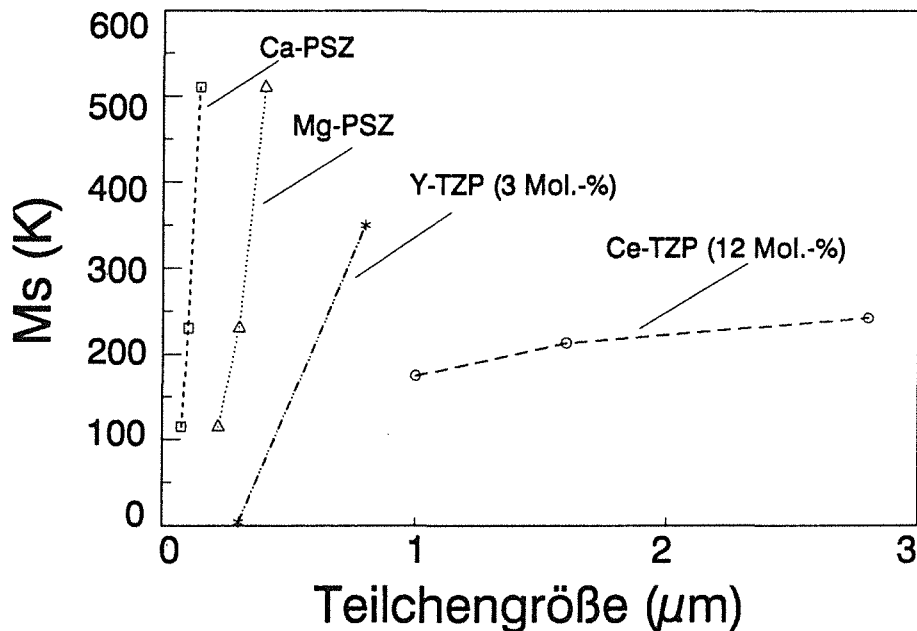


Abb.103 Start-Temperatur M_s für martensitische t-m Umwandlung in Abhängigkeit von der Korngröße sowie der Art und Menge der Stabilisatoren /139-141,64-67/

Auch die Änderung der Entropie bei der t-m Umwandlung ΔS spielt eine Rolle für die kritische Spannung für die t-m Umwandlung und dadurch auch für die Größe der Umwandlungszone. Die ΔS Werte hängen hauptsächlich von der chemischen Zusammensetzung d.h. von den Stabilisatoren ab /139/.

Die kleine Größe der Umwandlungszone bzw. höhere kritische Spannung für die t-m Umwandlung bei den hier untersuchten Y-TZP(A) Werkstoffen sind offensichtlich auf die niedrigere M_s Temperatur und höhere ΔS zurückzuführen. Im Unterschied dazu sind die relativ höhere M_s Temperatur und kleinere ΔS bei den Ce-TZP Werkstof-

fen verantwortlich für die größere Umwandlungszone und niedrigere kritische Spannung für die t-m Umwandlung.

Bei den Ce-TZP Werkstoffen wurden aufgrund der höheren Ms-Temperatur größere Umwandlungszonen festgestellt. Von großer Bedeutung ist hier aber die Variation der Größe der Umwandlungszone selbst mit der Variation der Sinterbedingungen bzw. der Korngröße. Aus dem Aspekt der Thermodynamik (Gleichung 27) sollte mit zunehmender Korngröße die kritische Spannung für die t-m Umwandlung abnehmen. Die niedrige kritische Spannung für die spannungsinduzierte t-m Umwandlung sollte nach dem Fließkriterium (Gleichung 26) eine größere Umwandlungszone zur Folge haben. In Abb. 104 ist die gemessene und die berechnete Umwandlungszone in Abhängigkeit von der Korngröße dargestellt. Der Unterschied zwischen der gemessenen und der berechneten Umwandlungszone ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß bei der theoretischen Berechnung die bei der Umwandlung auftretende Verfestigung (siehe Abb.60) nicht berücksichtigt wurde, was zur größeren berechneten Umwandlungszone führt. Der Verlauf der beiden Kurve stimmt jedoch überein. Weiterhin erkennt man hier ein Maximum der Umwandlungszone in Abhängigkeit von der Korngröße, was darauf hinweist, daß die Umwandlungszone nicht nur von der Thermodynamik der t-m Umwandlung, sondern auch von der

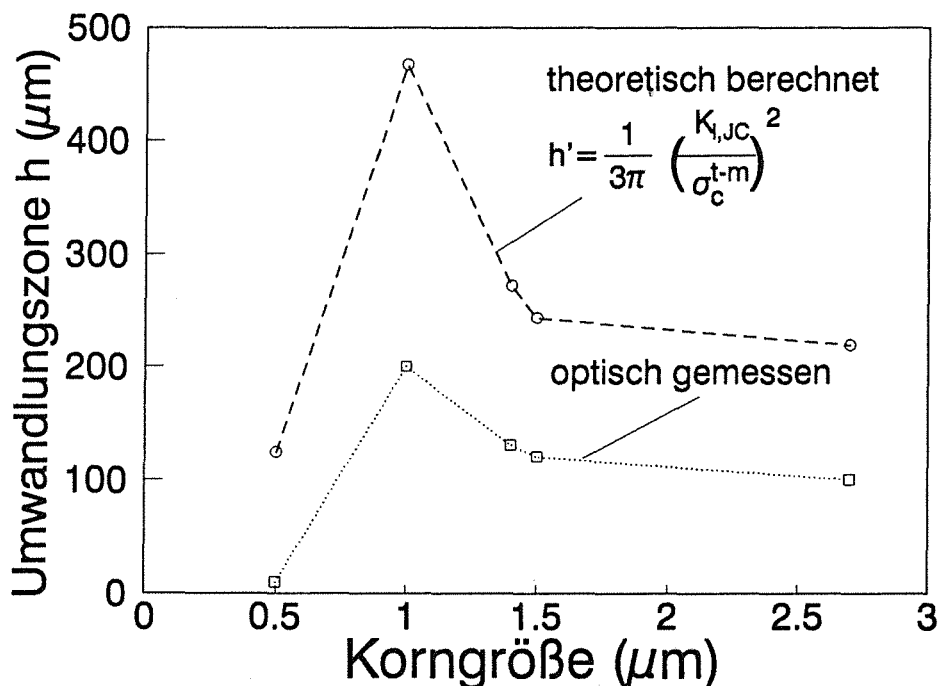


Abb.104 Größe der Umwandlungszone in Abhängigkeit von der Korngröße

Rißzähigkeit $K_{I,JC}$ abhängig ist. Dies ist auch in der Gleichung 26 ersichtlich. Offensichtlich sind zwei vom Gefüge bzw. von der Korngröße abhängige Mechanismen, nämlich die Thermodynamik und die Bruchmechanik, bei der Entwicklung der Umwandlungszone wirksam, die die Umwandlungszone bzgl. der Korngröße in entgegengesetzter Richtung beeinflussen. Mit zunehmender Korngröße ist nicht nur das thermodynamische Potential der t-m Umwandlung erhöht, sondern gleichzeitig auch das Ausmaß der Gefügeschädigung durch die t-m Umwandlung innerhalb der Umwandlungszone vergrößert. Diese Gefügeschädigung während der Entwicklung der Umwandlungszone führt wiederum zur Erniedrigung der Rißzähigkeit und dadurch zu kleinerer Umwandlungszone.

5.1.2 Mechanische Eigenschaften

5.1.2.1 Y-TZP(A) Werkstoffe

Die Ergebnisse der R-Kurven-Untersuchungen an den Y-TZP und Y-TZPA Werkstoffen liefern drei wesentliche Erkenntnisse:

(1) Es wurden keine ansteigenden R-Kurven gemessen, was auf die sehr kleine Korngröße und die sehr kleine Größe der Umwandlungszone ($< 5\mu\text{m}$) zurückzuführen ist. Nach dem theoretischen Modell über die Umwandlungsverstärkung von Evans et al /32-36/ soll der Plateau K_{I} -Wert bei einer Rißausbreitung von etwa 5 facher Dicke der Umwandlungszone erreicht werden. Bei den hier untersuchten Y-TZP(A) Werkstoffen mit der Größe der Umwandlungszone von weniger als $5\mu\text{m}$ bedeutet dies eine Rißausbreitung von weniger als $30\mu\text{m}$. Diese kleine Rißausbreitung erreicht die Grenze der Meßgenauigkeit der Rißlängenmessung der hier verwendeten Versuchstechnik. Deswegen konnte der K_{I} -Anstieg bei der Rißausbreitung von Null bis zu $30\mu\text{m}$ nicht erfaßt werden. Abgesehen von dieser Problematik der Versuchstechnik ist die Erhöhung der Rißzähigkeit bei den Y-TZP(A) Werkstoffen, auch wenn sie real existiert, sehr klein, was sowohl in der theoretischen Abschätzung nach der Gleichung 2 als auch in dem linear-elastischen Bruchverhalten ersichtlich ist. Diese kleine Größe der Umwandlungszone bzw. die kleine Rißausbreitung für die K_{IC} -Erhöhung bestätigt auch die Tatsache, daß die Festig-

keit von Y-TZP(A) Werkstoffen durch die Größe der Ausgangsfehler entschieden wird.

(2) Die gemessenen R- oder G_I -Kurven sind sehr stark von der Belastungsgeschwindigkeit bzw. der Rißgeschwindigkeit sowie der Umgebungsatmosphäre abhängig, was auf eine ausgeprägte unterkritische Rißausbreitung hinweist. Die gute Übereinstimmung des K_{IC} -Wertes der TZ-3Y20A Probe nach der Brücken-Methode mit sehr schneller Belastungsgeschwindigkeit (4,7 MPa \sqrt{m}) mit der K_I -Kurve unter Vakuum (siehe Abb.70) deutet darauf hin, daß die K_{IC} -Messung nach der Brücken-Methode bei den Y-TZP(A) Werkstoffen den "richtigen" K_{IC} -Wert liefert.

(3) Ein Unterschied zwischen der R-Kurve (Energie-Konzept) und der G_I -Kurve (Spannungs-Konzept) wurde bei den Y-TZP(A) Werkstoffen (ohne Umwandlungszone vor dem Versuchsbeginn) besonders in der Anfangsphase der Rißausbreitung festgestellt (siehe Abb.71-72). Ursachen dafür bestehen in der Entwicklung der Umwandlungszone und in den Einflüssen der Versuchstechnik auf die Ermittlung der R- und G_I -Werte. Während die G_I - bzw. K_I -Werte nur von dem Spannungszustand an der Rißspitze abhängen und experimentell die Last P bzw. die Rißlänge a und physikalisch nur die elastische Energiefreisetzungsrates erfassen, hängt die Messung der R-Kurve auch von den plastischen Vorgängen bei der Be-/Entlastung ab und reagiert empfindlicher auf die spannungsinduzierte t-m Umwandlung bei der Rißausbreitung, auf die daraus resultierende Druckeigenspannung bei der Entlastung und auf den Reibungseffekt zwischen der Probe und den Hartmetallrollen. Diese irreversiblen Vorgänge führen insbesondere in der Anfangsphase der Rißausbreitung zu höheren R-Werten. Diese unterschiedliche R-Kurve aus dem K-Konzept und aus dem R-Konzept wurde auch von M.V.Swain et al /38/ bei den Mg-PSZ Werkstoffen festgestellt und theoretisch aus dem Aspekt der Bruchmechanik begründet.

Die Meßergebnisse der Rißzähigkeit von Y-TZP(A) Werkstoffen zeigen einen großen Unterschied zwischen der Härteeindruck-Methode und der Brücken-Methode (siehe Abb.54). Ursachen dafür lassen sich in der Art der Rißinitiiierung, der Rißausbreitung sowie ihrer Abhängigkeit vom Gefüge, dem spannungsinduzierten t-m Umwandlungsverhalten und dem Eigenspannungszustand erkennen. Beim Vickers-

Eindruck entstehen aufgrund der "plastischen Verformung" Druckspannungen an den 4 Seiten und Zugspannungen an den 4 Ecken des Vickersseindrucks, die letzteren führen zur Rißinitiiierung und Ausbreitung. Ein wesentliches Merkmal dieser Methode besteht darin, daß die durch den Härteeindruck erzeugten Druck- und Zugspannungen sowie die Rißinitiiierung bzw. Ausbreitung an der Oberfläche und im oberflächennahen Bereich stattfinden. Dies führt dazu, daß die Rißlänge bzw. die gemessenen Rißzähigkeitswerte sehr stark von dem Oberflächenzustand wie z.B. von den Eigenspannungen an der Oberfläche durch die Bearbeitung (Schleifen und Polieren) und durch die spannungsinduzierte t-m Umwandlung abhängig sind. Die Auftragung MI- K_{IC} -Werte gegen $\sqrt{l/a}$ in Abb.53 zeigt deutlich den Einfluß der Eigenspannung an der Oberfläche durch Schleifen und Polieren. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von D.J.Green et al /142-144/ erzielt. Der Einfluß der spannungsinduzierten t-m Umwandlung auf die MI- K_{IC} -Werte ist in Abb.54 und Abb.47 deutlich zu ersehen. Da die angegebenen MI- K_{IC} -Werte in Abb.54 an den Oberflächen nach der Spannungsarmglühung gemessen wurden, sind die unterschiedlichen MI- K_{IC} -Werte hauptsächlich auf das unterschiedliche Ausmaß der spannungsinduzierten t-m Umwandlung während der Rißinitiiierung bzw. der Rißausbreitung und dadurch auf die unterschiedliche Druckspannung zurückzuführen. Neben der spannungsinduzierten t-m Umwandlung wurde in /145/ auch festgestellt, daß die MI- K_{IC} -Werte von TZ-3Y Proben mit zunehmender feinverteilter Mikroporosität erhöht werden. Die feinverteilten Mikroporen der DN-Proben (siehe Abb.41 und Tab. 5) können für die höheren MI- K_{IC} -Werte verantwortlich sein.

Im Unterschied zu der MI-Methode, die eine Art von "Oberflächen-Rißzähigkeit" /146/ darstellt, beschreibt die Brücken-Methode mehr die Volumeneigenschaft der Werkstoffe. Diese Methode basiert auf der bruchmechanischen Grundlage und stellt somit sinngemäß die "richtige" Rißzähigkeit dar. Die gemessenen K_{IC} -Werte erfassen zwar ebenfalls die Einflüsse der spannungsinduzierten t-m Umwandlung, das Ausmaß der Abhängigkeit ist jedoch nicht so ausgeprägt wie bei der MI-Methode, weil die Druckspannung an der Rißspitze aufgrund der t-m Umwandlung durch die äußere Belastung kompensiert bzw. überwunden werden kann. Deswegen führt die Brücken-Methode allgemein zu niedrigeren K_{IC} -Werten. Die für verschiedene Werkstoffe unterschiedlich große Differenz der K_{IC} -Werte deutet zu

einem auf das unterschiedliche Ausmaß der t-m Umwandlung und zum anderen auf die sonstigen Gefügeeinflüsse wie z.B. Phasenzusammensetzung, Porosität sowie Glasphase und Al_2O_3 -Gehalt hin. In /147/ wurde festgestellt, daß feinverteilte Porosität, im Unterschied zur MI-Methode, die K_{IC} -Werte von TZ-3Y50A (TZ-3Y mit 50 Gew.-% Al_2O_3) nach der Brücken-Methode erniedrigt, was auch bei den K_{IC} -Werten der DN-Proben zum Ausdruck kommt. Auch die bimodale Korngrößenverteilung bzw. der geringe k-ZrO₂ Phasenanteil mit niedriger Rißzähigkeit können die K_{IC} -Werte von Z-191 und DN-Proben erniedrigen. In /148/ wurde auch der Einfluß der Glasphase auf die mechanischen Eigenschaften von ZrO₂ Werkstoffen untersucht und angenommen, daß die Glasphase die Eigenspannung (volumenmäßig) aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung bei der Abkühlung von der Herstellungstemperatur und dadurch die K_{IC} -Werte erniedrigt, was zum Teil auch die niedrigeren K_{IC} -Werte der DN-Proben mit höherer SiO₂-Verunreinigung erklärt. Die leichte Erniedrigung der K_{IC} -Werte nach verschiedenen HIP-Bedingungen ist auf die niedrigere Herstelltemperatur bzw. die kleinere Korngröße und dadurch auf das geringere Ausmaß der spannungsinduzierten t-m Umwandlung zurückzuführen.

Die Y-TZP(A) Werkstoffe mit sehr kleiner t-m Umwandlungszone weisen linear-elastisches Bruchverhalten auf. Die gemessene Biegebruchfestigkeit ist daher durch die Rißzähigkeit K_{IC} (Brücken-Methode) und die Größe der bruchauslösenden Ausgangsfehler a_c bestimmt. Im gesinterten Zustand treten größere Ausgangsfehler bei den Werkstoffen TZ-3Y, ZN-100 und Z-191 auf (Abb.43), die eine niedrigere Festigkeit gegenüber TZ-2Y und TZ-3Y20A Proben bei ähnlichen Rißzähigkeiten zur Folge haben. Die niedrigere Festigkeit von DN-Proben nach dem Sintern ist durch die niedrigere Rißzähigkeit bestimmt (Abb.54). Die allgemeine Erhöhung der Festigkeit durch verschiedene HIP-Verfahren ist auf die Minimierung der Größe der Ausgangsfehler zurückzuführen. Bemerkenswert ist hier jedoch der unterschiedliche Betrag der Festigkeitserhöhung zwischen TZ-3Y, TZ-2Y und TZ-3Y20A (siehe Abb.58 und Abb.59). Die relativ niedrige Festigkeit von TZ-3Y nach dem HIPen ist offensichtlich darauf zurückzuführen, daß die größeren Sinterfehler durch das HIPen nur schwierig in ihrer Größe zu reduzieren sind. Die sehr hohe Biegebruchfestigkeit der TZ-3Y20A Proben nach dem HIPen von etwa 1500 MPa deutet auf den Einfluß der Al_2O_3 -Zugabe hin; Eigen-

spannungsmessungen zeigten, daß TZ-3Y20A höhere Druckeigenstressungen in der ZrO₂-Phase als TZ-3Y sowohl im geschliffenen als auch im geblühten Zustand (siehe Tab.8) aufweisen.

5.1.2.2 Ce-TZP Werkstoffe

Drei wesentliche Erkenntnisse sind bei der Messung der K_I- bzw. K_{I,J}-Kurve der Ce-TZP Werkstoffe festzuhalten und zu diskutieren:

(1) Die spannungsinduzierte t-m Umwandlung findet, im Unterschied zu den Y-TZP(A) und Mg-PSZ Werkstoffen, weit vor der Rißausbreitung statt, und die Spannungsintensität nimmt mit der Vergrößerung der Umwandlungszone zu, ohne daß Rißausbreitung stattfindet (gepunktete K_I-Kurven in Abb.73). Dies ist ein charakteristisches Merkmal der Ce-TZP Werkstoffe mit niedriger kritischer Spannung für die t-m Umwandlung, für die neue Modelle der Verstärkungsmechanismen zu erarbeiten sind.

(2) Die K_{I,J}-Kurven aus dem J-Integral sind wesentlich höher als die K_I-Kurven aus dem K-Konzept, was darauf hinweist, daß die Probengröße zu klein ist für die Anwendbarkeit der linear-elastischen Bruchmechanik bzw. des K-Konzepts. Nach /119/ soll die Rißlänge a, die Probendicke B bzw. die Ligamentgröße H-a folgende Voraussetzung erfüllen, damit die linear-elastische Bruchmechanik bzw. das K-Konzept sinnvoll anwendbar ist:

$$a, B, H-a \geq 2,5 \left(\frac{K_{I,JC}}{\sigma_{c,t-m}} \right)^2 \quad (28)$$

Die Probengeometrie der hier verwendeten Proben (3,5*4,5*45 mm), die K_{I,JC}-Werte sowie die kritischen Spannungen $\sigma_{c,t-m}$ für die t-m Umwandlung der Ce-TZP Werkstoffe können jedoch diese Voraussetzung nicht erfüllen. In diesem Fall läßt sich die Rißzähigkeit nur aus dem J-Integral bestimmen, das nicht von der Probengröße abhängig ist.

(3) In Abb.105 sind die K_{I,JC}-Werte über die Größe der Umwandlungszone aufgetragen. Es läßt sich erkennen, daß die gemessenen K_{I,JC}-Werte der 5 untersuchten Ce-TZP Werkstoffe nicht mit der Abschätzung nach der Gleichung 2 übereinstimmen (nach Gleichung 2

sollen die K_{IC} -Werte 30-35 $\text{MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ betragen), und die $K_{I,JC}-V_f\cdot\sqrt{h}$ Kurve nicht gerade verläuft, was der Gleichung 2 widerspricht. Die Ursache dafür liegt in den unterschiedlichen asymptotischen Γ -Werten. Physikalisch stellt der asymptotische Γ -Wert die Auswirkung der spannungsinduzierten t-m Umwandlung (ausgedrückt in e^T , V_f und \sqrt{h}) auf das mechanische Verhalten, d.h. das Widerstandsverhalten des Werkstoffs gegen die Rißausbreitung dar. Diese unterschiedlichen Γ -Werte bedeuten gleichzeitig unterschiedliche Auswirkung der spannungsinduzierten t-m Umwandlung auf das Widerstandsverhalten des Werkstoffs gegen die Rißausbreitung. Infolgedessen kann die Umwandlungsverstärkung verschiedener Systeme nicht durch eine mathematische Formel (d.h. einen Γ -Wert) wie Gleichung 2 beschrieben werden. Offensichtlich sind es zwei Größen, nämlich die Größe der Umwandlungszone und die mit der Umwandlung verbundene Gefügeschädigung, die die $K_{I,JC}$ bzw. die Rißzähigkeit K_{IC} beeinflussen. Die für die Auswirkung der spannungsinduzierten t-m Umwandlung auf den Materialwiderstand gegen die Rißausbreitung verantwortlichen Mechanismen sowie ihre Gefügeeinflüsse müssen jedoch weiter untersucht werden. Hierfür scheinen nicht nur die durch die Thermodynamik bzw. die Bruchmechanik beschreibbare Umwandlungsverstärkung,

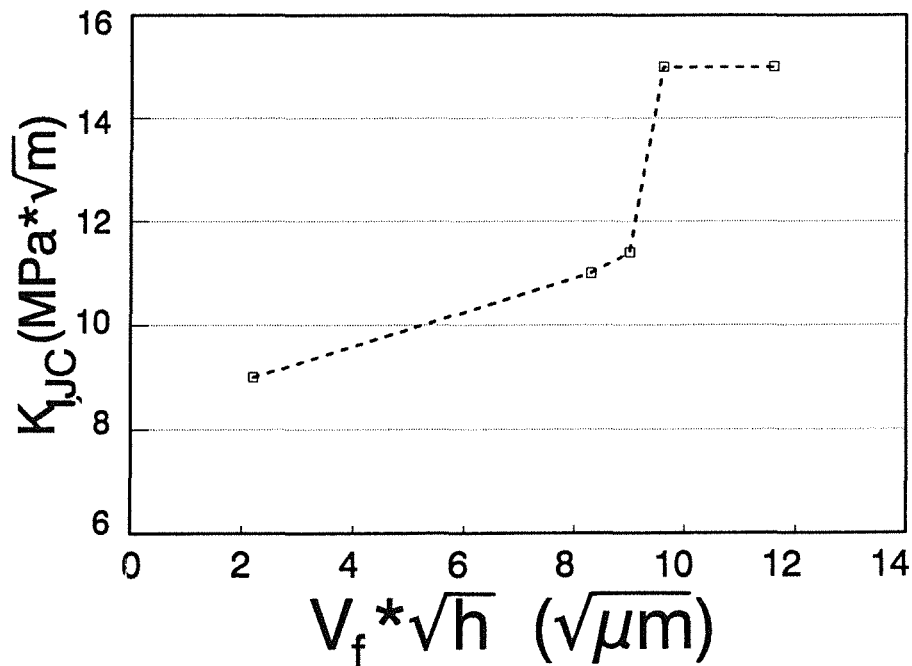


Abb.105 Rißzähigkeit in Abhängigkeit von der Größe der Umwandlungszone der Ce-TZP Werkstoffe; V_f : Anteil der monoklinen ZrO_2 -Phase an der Bruchfläche (s. Abb.48); h : Größe der Umwandlungszone (s. Tab. 11)

sondern auch die dabei auftretende Gefügeschädigung eine große Rolle zu spielen.

Bei Werkstoffen mit dieser ausgeprägten Umwandlungsplastizität stellen nicht nur die Festigkeit (bzw. die Reißfähigkeit), sondern auch die kritische Spannung für die t-m Umwandlung sowie die Verfestigung durch diese spannungsinduzierte t-m Umwandlung wichtige mechanische Kenngrößen dar. Die Festigkeit ist bei solchen Werkstoffen sehr fehlertolerant und hängt hauptsächlich von der Reißfähigkeit $K_{I,JC}$ bzw. K_{IC} und der Größe der Umwandlungszone h ab. Der Zusammenhang zwischen der Reißfähigkeit, der Festigkeit und der Größe der Umwandlungszone läßt sich anschaulich in Abb.106 darstellen, indem die Festigkeit über das Verhältnis der Reißfähigkeit zu der Größe der Umwandlungszone aufgetragen wird. Wenn auch der genaue Verlauf der Kurve nicht zu erklären ist, läßt sich tendenziell doch eine Zunahme der Festigkeit mit ansteigendem Verhältnis der Reißfähigkeit zu der Größe der Umwandlungszone erkennen. Die dafür verantwortlichen Mechanismen sind die Umwandlungsplastizität (Größe der Umwandlungszone h) und der Verfestigungseffekt (Γ oder E'). Der Einfluß der Gefügeparameter auf diese beiden Prozesse sollte jedoch weiter untersucht werden.

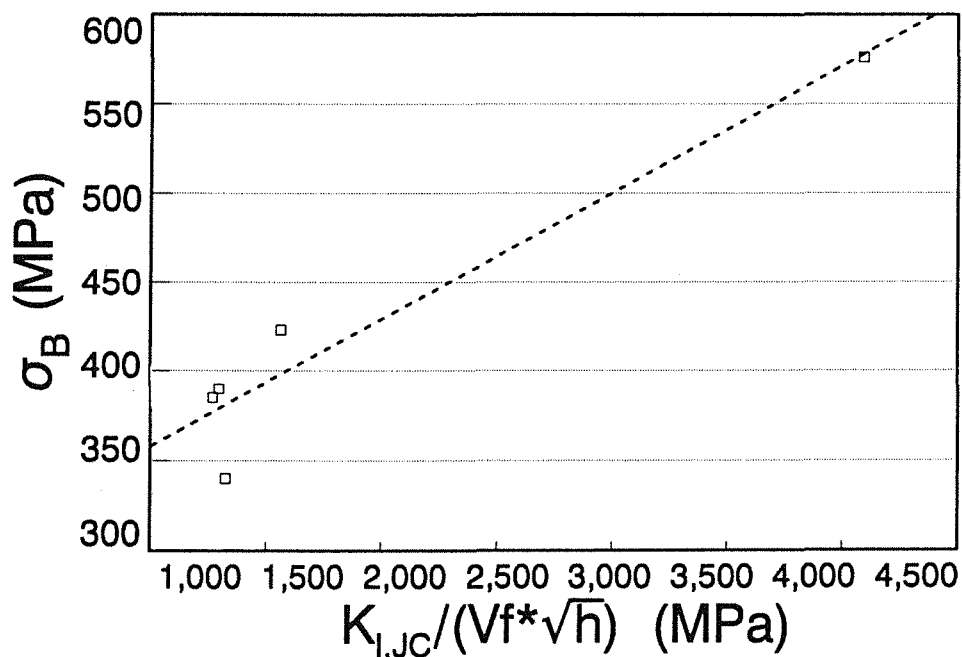


Abb.106 Zusammenhang zwischen der Festigkeit, der Reißfähigkeit und der Größe der Umwandlungszone

5.2 Degradation der Eigenschaften unter langzeitiger Beanspruchung

5.2.1 Thermisches Degradationsverhalten von Y-TZP(A)

5.2.1.1 Phasen- und Gefügeänderung

Die TZ-3Y und TZ-3Y20A Proben mit ihrer engen Y-Verteilung, homogenen Phasenzusammensetzung und Korngrößenverteilung von 0,27 und 0,26 μm weisen keine Gefüge- und Phasenänderung nach 200 Stunden Glühungen bei 250°C, 750°C und 1000°C auf. Dies stimmt sehr gut mit den Ergebnissen von /78/ überein, wonach die kritische Korngröße bei 3 Mol.-% Y_2O_3 für die t-m Umwandlung bzw. die Gefügeänderung nach langzeitiger Glühung um 250°C zwischen 0,3 und 0,4 μm liegt.

Bei der Z-191 Probe mit der inhomogenen Y-Verteilung und Phasenzusammensetzung sowie der bimodalen Korngrößenverteilung wurden ebenfalls keine Phasen- und Gefügeänderung nach 200 Stunden Glühungen bei 250°C, 750°C und 1000°C festgestellt. Ursache dafür liegt in der kleineren Korngröße der t-ZrO₂ Phase von 0,19 μm . Bei dem nominalen Y_2O_3 -Gehalt von 3 Mol.-% von Z-191 Probe wurde die Y_2O_3 -Konzentration in der t-ZrO₂ Phase von ca. 2 Mol.-% durch Berechnung der Gitterparameter nach der Röntgen-Diffraktometer-Untersuchung ermittelt /149/. Nach /78/ liegt die kritische Korngröße für 2 Mol.-% Y_2O_3 bei etwa 0,2-0,3 μm . Deswegen zeigt die Z-191 Probe auch keine thermische Degradation.

Im Unterschied zu TZ-3Y, TZ-3Y20A und Z-191 Proben wurden bei den DN-Proben starke Phasen- und Gefügeänderungen nach den 200 Stunden Glühungen bei 250°C, 750°C und 1000°C festgestellt. Diese Ergebnisse unterstützen weitgehend die Ergebnisse bzw. die in der Literatur vorgeschlagenen Mechanismen, nach denen die thermische Degradation ein Umwandlungsprozeß ist, der durch die Destabilisierung der t-ZrO₂ Phase aufgrund der chemischen Reaktion der Y^{3+} Ionen mit den OH^- Ionen aus dem Umgebungsmedium verursacht wird, und zur Mikro- bzw. Makrorißbildung und dadurch zur Eigenschaftsdegradation führen kann. Die starke Zunahme der m-ZrO₂ Phase des Werkstoffs DN-ZrO₂ nach 200 Stunden Glühung bei 250°C ist offensichtlich auf die inhomogene Y-Verteilung und dadurch die niedrigere

Y_2O_3 -Konzentration in der t-ZrO₂ Phase und deren größere Korngröße von 0,36 μm zurückzuführen. Diese größere Korngröße der t-ZrO₂ Phase in Verbindung mit der niedrigeren Y_2O_3 -Konzentration in der t-ZrO₂ Phase wegen der inhomogenen Y-Verteilung überschreitet die kritische Korngröße von etwa 0,2-0,3 μm , was die starke Zunahme der m-ZrO₂ Phase zur Folge hat.

Al₂O₃-Zugaben von 20 bis 40 Gew.-% zu den DN-ZrO₂ führen dazu, daß nicht nur das Ausmaß, sondern auch die Tiefe der t-m Umwandlung erniedrigt wurde, obwohl die Korngröße der t-ZrO₂ Phase in den DN-20A und DN-40A Proben sogar geringfügig größer als die der reinen DN-ZrO₂ Probe ist (0,40 und 0,41 μm). Ursachen dafür liegen in der Tatsache, daß die bimodale Korngrößenverteilung der ZrO₂ Phase in den DN-20A und DN-40A Proben nicht so ausgeprägt wie in der DN-ZrO₂ Probe ist, was darauf hinweist, daß die Y-Verteilung in der DN-ZrO₂ Probe weniger homogen als die in den DN-20A und DN-40A Proben ist. Dies führt logischerweise dazu, daß die Y_2O_3 -Konzentration in der t-ZrO₂ Phase von DN-20A und DN-40A Proben höher als die der DN-ZrO₂ Probe ist, was zur höheren Stabilität der t-ZrO₂ Phase führt. Neben diesem chemischen Effekt spielt die physikalische Stabilisierung durch Al₂O₃ mit höherem E-Modul eine wichtige Rolle für die Stabilisierung der t-ZrO₂ Phase, indem das Al₂O₃ die Triebkraft der t-m Umwandlung ΔG_{t-m} erniedrigt hat. Eine unmittelbare Bestätigung dafür ist in der höheren Druckeigenspannung der ZrO₂ Phase der TZ-3Y20A Probe gegenüber der TZ-3Y Probe (siehe Tab.8) zu sehen.

Die Mikro- bzw. die Makrorißbildung bei der thermischen Degradation wird in der Literatur durch die kritische Korngröße erklärt (siehe Kapitel 2.4), oberhalb der die t-m Umwandlung und dadurch die Volumenvergrößerung zur Mikro- bzw. zur Makrorißbildung führt. Die Ergebnisse der hier untersuchten DN-Proben zeigen jedoch eine sehr ausgeprägte Abhängigkeit der Mikrorißbildung von dem Ausmaß und der Tiefe der t-m Umwandlung. Die DN-ZrO₂ Probe mit 60 % m-ZrO₂ Phase und einer Umwandlungstiefe von mehr als 300 μm zeigt ein ausgeprägtes Rißnetzwerk nach der 200 Stunden Glühung bei 250 °C, während die DN-20A und DN-40A Proben mit jeweils 40 und 30 % m-ZrO₂ Phase und einer Umwandlungstiefe von etwa 30 μm keine Mikrorißbildung nach der 200 Stunden Glühung bei 250 °C aufweist. Die bei der t-m Umwandlung entstandene Volumenvergrößerung von

etwa 3-5 % führt zur Druckeigenspannung in der umgewandelten m-ZrO₂ Phase und in der umgebenden Matrix in der radialen Richtung. In der tangentialen Richtung an der Grenze zwischen der umgewandelten m-ZrO₂ Phase und der umgebenden Matrix entstehen jedoch Zug- und/oder Scherspannungen, die die Druckspannung kompensieren. Mit zunehmendem Ausmaß und fortschreitender Tiefe der t-m Umwandlung erhöht sich sowohl die Druck- als auch die Zug- und Scherspannung, da die größere Volumenzunahme zur höheren Druckspannung in der radialen Richtung führt, die zwangsläufig durch höhere Zug- und Scherspannung in der tangentialen Richtung kompensiert werden muß. Wenn das Ausmaß bzw. die Tiefe der t-m Umwandlung und damit verbunden die Volumenzunahme zu groß ist, kann die Zug- oder Scherspannung so hoch sein, daß sie die Festigkeit des ZrO₂ (t- oder m-ZrO₂) erreicht. Infolgedessen bilden sich Mikro- bzw. Makrorisse, die die weitere t-m Umwandlung im Probeninneren begünstigen, indem einerseits die OH⁻ Ionen schneller ins Probeninneren diffundieren und die t-ZrO₂ Phase destabilisieren, und andererseits die dabei entstandenen Spannungen die weitere t-m Umwandlung initiieren können (Autokatalytischer Effekt).

Während die TZ-3Y, TZ-3Y20A und Z-191 Proben nach 200 Stunden Glühungen bei 750°C und 1000°C keine Gefüge- und Phasenänderung aufweisen, wurden bei den DN-Proben große Inhomogenitätsbereiche festgestellt. Mikrosonden-Untersuchungen konnten zeigen, daß die Bildung solcher inhomogenen Bereiche auf die Verunreinigungen wie Al₂O₃ und SiO₂ zurückzuführen ist. Der hohe Anteil an Glasphase stammt aus zwei Quellen, nämlich aus dem Ausgangspulver und aus den Al₂O₃-Mahlkugeln beim Atrittor-Mischmahlvorgang. TEM-Untersuchungen /148/ an Y-TZP mit unterschiedlicher Menge an SiO₂ durch Variation der Mahldauer mit Al₂O₃ Mahlkugeln (mit 15% SiO₂) zeigen deutlich, daß die amorphen Glasphasen nicht gleichmäßig verteilt sind, sondern nur an einem Teil der Korngrenzen und Tripelpunkten auftreten. Möglicherweise treten bei den langzeitigen Glühungen bei 750 und 1000°C durch Diffusionsvorgänge bedingt eine Erniedrigung der Viskosität und in der Folge Inhomogenitätsbereiche mit erhöhtem Glasanteil auf. Eine Ausbildung der flüssigen Phase bei 750°C und 1000°C wäre zumindest in ternären Systemen der hier in Frage kommenden Komponenten (ZrO₂, Y₂O₃, Al₂O₃ und SiO₂) unmöglich, da alle eutektische Temperaturen oberhalb von 1200°C liegen /150/.

5.2.1.2 Eigenschaftsdegradation

Der starke Festigkeitsabfall von ca. 50% der DN-ZrO₂ Proben nach 200 Stunden Glühungen bei 250°C, 750°C und 1000°C ist offensichtlich auf die ausgeprägte Mikro- bzw. Makrorißbildung bei 250°C sowie die Ausbildung der Inhomogenitätsbereiche zurückzuführen.

Zugabe von Al₂O₃ zu der DN-ZrO₂ Probe führt zu einer Festigkeitssteigerung nach den langzeitigen Glühungen. Möglicherweise liegt dies an der Eigenspannungsbildung, die gleichzeitig zur Steigerung der Oberflächenrißzähigkeit (MI-Methode) führt. Scheinbar existiert ein kritischer Wert der Eigenspannung, unterhalb der die gemessenen Festigkeits- und Rißzähigkeitswerte (Oberflächenrißzähigkeit) erhöht werden und oberhalb der sich Gefügeschädigungen bilden, die Eigenschaftsdegradation zur Folge haben.

5.2.2 Ermüdungsverhalten

Vier wichtige Fragestellungen sind ausschlaggebend für die Untersuchung des Ermüdungsverhaltens von umwandlungsverstärkten Keramiken (Abb.107):

- (1) Welche Gefügeänderungen sind bei langzeitigen mechanischen Beanspruchungen wirksam ?
- (2) Wie wirken sich solche Gefügeänderungen auf die "mikroskopischen", mechanischen Eigenschaften aus ?
- (3) Wie sind die Wechselwirkungen zwischen den Gefügen bzw. den beteiligten Mechanismen und den äußeren Belastungen ?
- (4) Wie lassen sich die aktivierten Mechanismen durch "makroskopische" Meßdaten beschreiben ?

In folgenden werden anhand von zwei Belastungsarten, nämlich statischer (oder dynamischer) und zyklischer Belastung, die jeweils aktivierten Mechanismen sowie ihre Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften diskutiert.

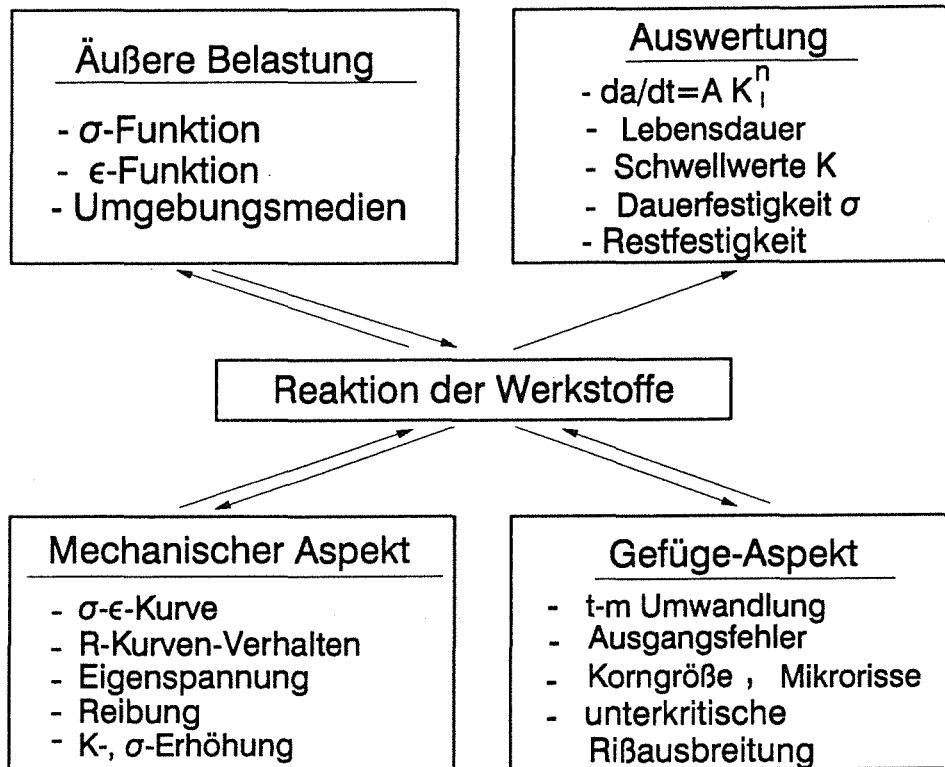
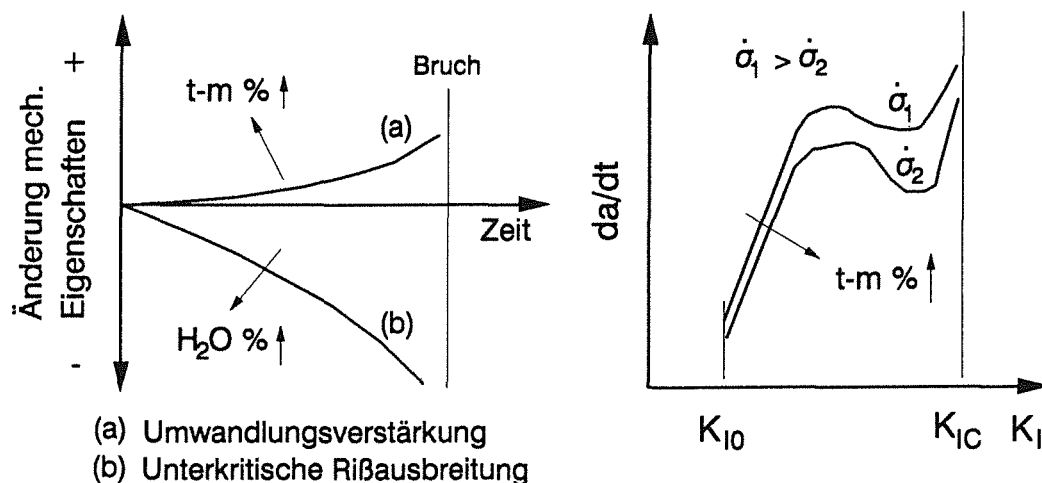


Abb.107 Problemübersicht über die Ermüdung von umwandlungsverstärkten Keramiken

5.2.2.1 Ermüdungsmechanismen unter statischer und dynamischer Belastung

Zwei wesentliche zeitabhängige Mechanismen lassen sich bei den dynamischen Ermüdungsversuchen von ZN-100 Proben erkennen: die durch die Feuchtigkeit bedingte unterkritische Rißausbreitung und die spannungsinduzierte t-m Umwandlungsverstärkung. Die durch die Feuchtigkeit bedingte unterkritische Rißausbreitung ist bei Glas und Al_2O_3 -Keramik viel untersucht und als eindeutige Ursache für die Degradation der mechanischen Eigenschaften anerkannt worden /151-154/. Die Zeitabhängigkeit der spannungsinduzierten martensitischen t-m Umwandlung des ZrO_2 läßt sich durch zwei Mechanismen erklären: die Vergrößerung der t-m Umwandlungszone aufgrund der durch die Spannungs-korrosion bedingten Rißausbreitung und der sogenannte "autokatalytische Effekt" /85,86/: Bei einer bestimmten Belastung wird mit zunehmender Zeit die neue t-m Umwandlung durch die Spannung aufgrund der schon umgewandelten ZrO_2 -Teilchen initiiert, dadurch nimmt das Ausmaß der t-m Umwandlung zu. Obwohl die

Belastungs- und Zeitabhängigkeit der t-m Umwandlung bzw. der auto-katalytische Effekt beim ZrO_2 bzgl. des Ausmasses und der Mechanismen zur Zeit noch nicht vollständig untersucht bzw. verstanden ist, kann man davon ausgehen, daß tendenziell die spannungsinduzierte t-m Umwandlung mit zunehmender Zeit zunimmt. Diese mit der Zeit zunehmende t-m Umwandlung führt bei der statischen sowie dynamischen Belastung ebenfalls zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wie Rißzähigkeit und Festigkeit.



108-a

108-b

Abb.108 Schematische Darstellung der Eigenschaftsänderung durch die spannungsinduzierte t-m Umwandlung und die unterkritische Rißausbreitung 108-a sowie des Einflusses der spannungsinduzierten t-m Umwandlung auf die da/dt-K_I Kurve 108-b; statische Belastung

In Abb.108 ist die Auswirkung der zwei obengenannten, sich entgegengerichteten Mechanismen auf die mechanischen Eigenschaften sowie die da/dt-K_I Kurve schematisch dargestellt. Während die durch die Feuchtigkeit bedingte unterkritische Rißausbreitung mit zunehmender Zeit die mechanischen Eigenschaften verschlechtert, führt die spannungsinduzierte t-m Umwandlung mit zunehmender Zeit zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften (Abb.108-a). Die spannungsinduzierte t-m Umwandlung führt zur Verschiebung der da/dt-K_I Kurve zu höheren K_I-Werten und zur Erniedrigung der Rißgeschwindigkeit ($n < 0$) der da/dt-K_I Kurve (Abb.108-b). Diese Hypothese spiegelt sich deutlich in den Ergebnisse dieser Arbeit wieder.

Beispielsweise wurde bei ZN-100 Proben ein negativer n-Wert festgestellt, was auf die zeitabhängige spannungsinduzierte t-m Umwandlung zurückzuführen ist. In Abb.109 sind die Schwellwerte $K_{I0,s}$ bzw. $K_{I0,z}$ bezogen auf die RiBzähigkeit K_{IC} (siehe Abb.101) und die K_{IC} -Werte (siehe Abb.54) über das Ausmaß der spannungsinduzierten t-m Umwandlung an der Bruchfläche der vier Y-TZP(A) Werkstoffe aufgetragen. Man erkennt hier deutlich, daß mit zunehmendem Ausmaß der spannungsinduzierten t-m Umwandlung nicht nur die RiBzähigkeit K_{IC} , sondern auch die Schwellwerte $K_{I0,s}$ sowie das Verhältnis der $K_{I0,s}/K_{IC}$ erhöht werden, wobei das letztere auf eine verstärkte $K_{I0,s}$ -Erhöhung im Vergleich zur K_{IC} -Erhöhung hinweist.

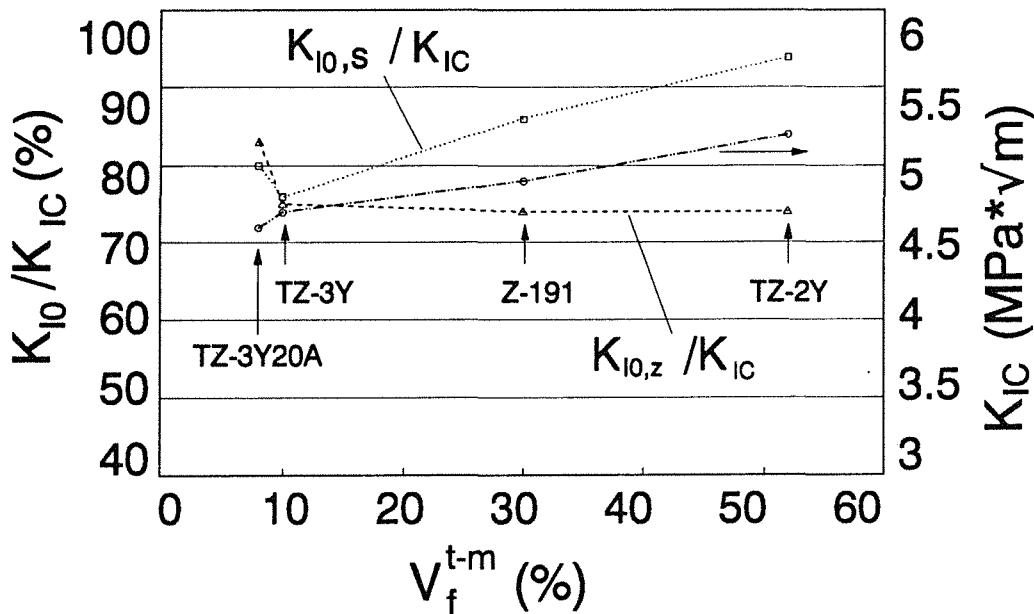


Abb.109 RiBzähigkeit K_{IC} bzw. Schwellwerte $K_{I0,s}$ und $K_{I0,z}$ in Abhängigkeit vom Anteil der spannungsinduzierten t-m Umwandlung von Y-TZP(A) Werkstoffen

Dieser positiver Einfluß der spannungsinduzierten t-m Umwandlung auf die langzeitigen mechanischen Eigenschaften unter statischer Belastung ist auch bei den hier untersuchten Ce-TZP Werkstoffen ersichtlich. Sowohl die Schwellwerte $K_{I0,s}$ als auch die Lebensdauer sind bei der Ce-TZP-I Probe mit mehr t-m Umwandlung bzw. größerer Umwandlungszone und dadurch dem höchsten $K_{I,JC}$ -Wert am höchsten, während die Ce-TZP-III Probe mit relativ weniger t-m Umwandlung bzw. kleinerer Umwandlungszone und dadurch niedrigerem $K_{I,JC}$ -

Wert einen niedrigeren Schwellwert $K_{I0,s}$ und eine kürzere Lebensdauer aufweisen (siehe Abb.73 bzw. Abb.97-101).

Auch die Ergebnisse in der Literatur über die statische bzw. dynamische Ermüdung (siehe Kapitel 2.5.1) stimmen mit dieser Hypothese überein.

5.2.2.2 Ermüdungsmechanismen unter zyklischer Belastung

Bei den hier untersuchten feinkörnigen Y-TZP und Y-TZPA Werkstoffen mit der Biegeschwellbelastung ($R=0,2$) lassen sich ebenfalls zwei wesentliche Mechanismen erkennen: die unterkritische Rißausbreitung und die spannungsinduzierte t-m Umwandlung. Die Auswirkung der spannungsinduzierten t-m Umwandlung auf die mechanischen Eigenschaften wird jedoch durch die zyklische Belastung verändert. Der wesentliche Unterschied zu der statischen oder dynamischen Belastung bzgl. der Auswirkung der spannungsinduzierten t-m Umwandlung besteht in den Wechselwirkungen zwischen der irreversiblen t-m Umwandlung und der mechanischen Zyklisierung, d.h. der Entlastung (bei $R<0$ auch Druckspannung) sowie der Wiederbelastung, die zur Degradation der mechanischen Eigenschaften führen können. Hierfür könnte die t-m Umwandlung bzw. die damit verbundene Ausbildung der Prozeßzone (Umwandlungszone) durch die Volumenvergrößerung, die Eigenspannung sowie die Mikrorißbildung (allgemein: Gefügeschädigung innerhalb der Umwandlungszone), die zu inelastischem Werkstoffverhalten und dadurch zur Rißzähigkeitserhöhung unter statischer bzw. dynamischer Belastung führt, die unterkritische Rißausbreitung unter zyklischer Belastung begünstigen. In Abb.110 ist dies schematisch dargestellt. Während die spannungsinduzierte t-m Umwandlung unter statischer oder dynamischer Belastung zur Verbesserung der Eigenschaften sowie Verschiebung der $da/dt-K_I$ Kurve zu höheren K_I Werten und niedrigeren Rißgeschwindigkeiten führt (Abb.108), wird das Verhalten unter schwingender Beanspruchung durch die Wechselwirkung zwischen der t-m Umwandlung bzw. der Gefügeschädigung und der zyklischen Belastung degradiert (Abb.110-a) und die $da/dt-K_I$ Kurve zu niedrigeren K_I Werten bzw. höheren Rißgeschwindigkeiten verschoben (Abb.110-b). Je höher das Ausmaß der t-m Umwandlung und je niedriger der R-Wert ($R=\sigma_u/\sigma_0$) ist, desto ausgeprägter ist dieser Effekt. Dies ist sowohl in der Erniedri-

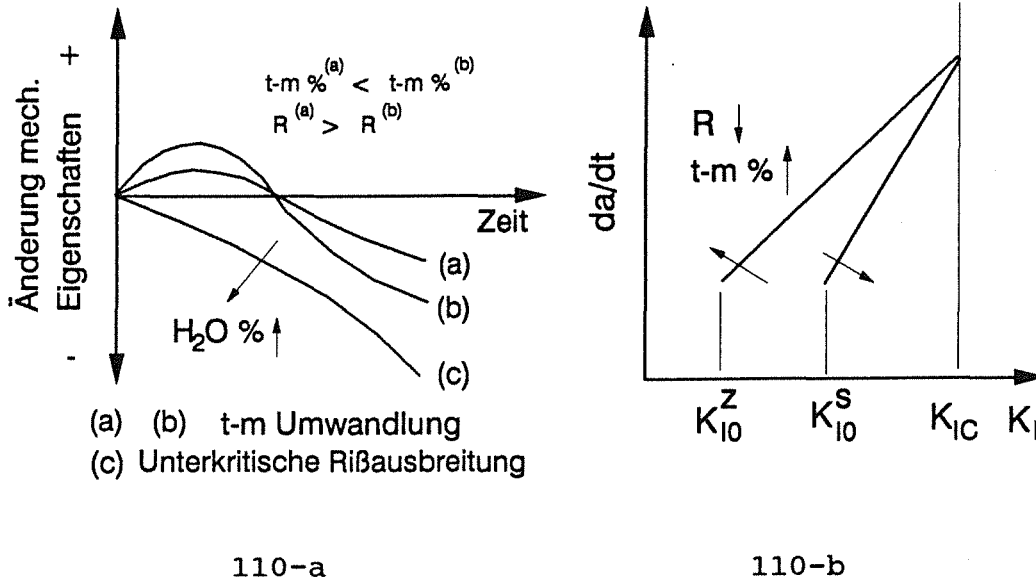


Abb.110 Schematische Darstellung der Eigenschaftsänderung durch die spannungsinduzierte t-m Umwandlung und die unterkritische Rißausbreitung 110-a sowie des Einflusses der spannungsinduzierten t-m Umwandlung auf die da/dt - K_I Kurve 110-b; zyklische Belastung

gung der $K_{I0,z}$ -Werte bei den TZ-2Y und Z-191 Proben mit ausgeprägter t-m Umwandlung (Abb.109) als auch in der Verkürzung der Lebensdauer gegenüber der statischen Belastung ähnlichen Niveaus (Tab.13) deutlich zu erkennen.

Neben den beiden Mechanismen können auch die anderen in Abb.107 aufgelisteten Mechanismen wie z.B. Reibung, elastische Fehlpassung sowie Eigenspannung zur allgemeinen Verkürzung der Lebensdauer unter zyklischer Belastung beitragen. Ihre Auswirkung dürfte jedoch im Vergleich zur t-m Umwandlung, insbesondere für die Schwellwerte K_{I0} , sehr klein sein, da die Korngröße der hier untersuchten Y-TZP(A) Werkstoffe sehr klein ist.

Bei den Ce-TZP Werkstoffen ist ebenfalls ein zusätzlicher zyklischer Ermüdungseffekt dadurch zu erkennen, daß die Lebensdauer aller drei untersuchten Ce-TZP Werkstoffe unter zyklischer Belastung wesentlich kürzer ist als die unter statischer Belastung, und die Dauerfestigkeit unter zyklischer Belastung niedriger liegt als die unter statischer Belastung. Das Ausmaß des zusätzlichen zyklischen

Ermüdungseffekts nimmt jedoch mit kleinerer Umwandlungszone und mit zunehmender Korngröße zu. Die Ursache dafür liegt in der Gefügeschädigung durch die t-m Umwandlung, die mit zunehmender Korngröße zunimmt.

5.2.2.3 Schwellwerte K_{I0} und Verfestigungseffekt.

Da die Schwellwerte K_{I0} entscheidend für die hier erhaltenen Aussagen sind, sollten hier die physikalische Bedeutung, die Mechanismen sowie die Auswirkung auf die Restfestigkeit separat diskutiert werden. Nach G.Grathwohl /155/ existieren grundsätzlich zwei Arten von Schwellwerten: der "physikalische Schwellwert" und der "effektive Schwellwert". Unter "physikalischem Schwellwert K_{I0} " versteht man den K_{I0} -Belastungswert, unterhalb dessen sich der Werkstoff sowohl bzgl. der Gefüge als auch bzgl. der Eigenschaften nicht ändert. Bei Belastungen unterhalb dieses Schwellwertes finden nur elastische oder reversible Vorgänge im Werkstoff statt. Im Unterschied dazu ist der "effektive Schwellwert" K_{I0} auf eine bestimmte, aus technischen Gründen festgelegte Lebensdauer oder Zyklenzahl bezogen. Bei Belastungen unterhalb des "effektiven Schwellwertes" könnten auch irgendwelche irreversible Vorgänge oder Mechanismen aktiviert werden, deren Ausmaß ist jedoch so klein, daß sie innerhalb der festgelegten Belastungszeit oder Zyklenzahl nicht zum merklichen Rißwachstum oder Degradation der Eigenschaften führen können. Beginnende Degradationserscheinungen können so durch konkurrierende Prozesse, die zu Eigenschaftsbesserungen führen, kompensiert werden. Eine geeignete Kontrolle der "effektiven Schwellwerte" stellt die Messung der Restfestigkeit dar, die zumindest von den mechanischen Eigenschaften her die festgestellten Schwellwerte überprüfen kann.

Bei allen hier angegebenen K_{I0} -Werten handelt es sich um "effektive Schwellwerte". Der Vergleich zwischen der Ausgangsfestigkeit und der Restfestigkeit der Durchläufer der Y-TZP(A) Proben deutet darauf hin, daß während der langzeitigen Belastung unterhalb der Schwellwerte Mechanismen, auch wenn ihr Ausmaß sehr klein ist, aktiviert wurden, die zur Veränderung der Festigkeit gegenüber der Ausgangsfestigkeit geführt haben. Die Festigkeitserhöhung der Durchläufer der zyklisch belasteten Proben gegenüber der Ausgangsfestigkeit bei den hier untersuchten Y-TZP(A) Werkstoffen

könnte an den Wechselwirkungen zwischen der zyklischen Belastung unterhalb der Schwellwerte K_{I0} und der spannungsinduzierten t-m Umwandlung liegen. Möglicherweise ist die kritische Spannung für die spannungsinduzierte t-m Umwandlung (lokal betrachtet) durch die mechanische Zyklisierung erniedrigt, sodaß lokal die spannungsinduzierte t-m Umwandlung während der mechanischen Zyklisierung unterhalb der Schwellwerte stattgefunden hat, was zur Erhöhung der Restfestigkeit führt.

6 Zusammenfassung und Schlußfolgerung

In der vorliegenden Arbeit wurden umwandlungsverstärkte, ZrO_2 -haltige Keramiken im System Y-TZP(A) und Ce-TZP mit systematischer Variation von Gefügeparametern wie z.B. Korngröße, Fehlergröße, deren Verteilung und vor allem des Potentials der spannungsinduzierten t-m Umwandlung (Ausmaß sowie Form und Größe der Umwandlungszone) hergestellt. Diese Werkstoffe wurden bzgl. der Gefüge, des spannungsinduzierten t-m Umwandlungsverhaltens sowie ihrer Einflüsse auf die mechanischen Eigenschaften charakterisiert. Weiterhin wurde das Degradationsverhalten der erreichten mechanischen Eigenschaften unter langzeitiger thermischer oder mechanischer Beanspruchung untersucht. Folgende Ergebnisse wurden in der vorliegenden Arbeit erzielt.

1 Im System Y-TZP(A) wurde allgemein eine sehr hohe kritische Spannung für die spannungsinduzierte t-m Umwandlung ($\sigma_{C,t-m} \geq \sigma_B$) und dadurch eine sehr kleine spannungsinduzierte t-m Umwandlungszone ($< 5 \mu m$) festgestellt. Diese kleine Umwandlungszone führt dazu, daß sich die Werkstoffe weitgehend linear-elastisch verhalten. Infolgedessen wurden weder ansteigende R-Kurven noch hohe Rißzähigkeit (Brücken-Methode) bei den Y-TZP(A) Werkstoffen gemessen. Die Härte-Eindruck Methode (MI-Methode), die sehr empfindlich auf den Oberflächenzustand reagiert und daher mehr die Oberflächeneigenschaften darstellt, überbewertet die Rißzähigkeit der Y-TZP(A) Werkstoffe. Die Rißzähigkeit (Brücken-Methode) der Y-TZP(A) Werkstoffe nimmt mit zunehmendem Ausmaß der spannungsinduzierten t-m Umwandlung von 3 bis $5,2 \text{ MPa} \cdot \sqrt{m}$ zu.

2 Sowohl das linear-elastische Materialverhalten als auch die relativ niedrige Rißzähigkeit führen dazu, daß die Festigkeit der Y-TZP(A) Werkstoffe unmittelbar durch die kritischen Ausgangsfehler wie Poren, Risse, Einschlüsse, große Körner u.s.w. festgelegt ist, die größer als die spannungsinduzierte t-m Umwandlungszone sind. Die Festigkeit ist dadurch sehr stark von den Herstellungsprozessen wie Qualität der Ausgangspulver (besonders die Aggregatbildung), Sinter- sowie HIP-Bedingungen abhängig. Beispielsweise betragen die Biegebruchfestigkeitswerte der Y-TZP(A) Werkstoffe im gesinterten Zustand 570 bis 780 MPa, während sie nach dem HIPen 950 bis 1550 MPa erreicht haben. Neben dieser Größe der Ausgangs-

fehler sowie der Rißzähigkeit spielen auch die durch die spannungsinduzierte t-m Umwandlung sowie durch die unterschiedliche thermische Ausdehnung hervorgerufenen Eigenspannungen eine wichtige Rolle für die Festigkeit, was z.B. bei der sehr hohen Festigkeit von TZ-3Y20A nach dem HIPen zu ersehen ist.

3 Im Unterschied zu den Y-TZP(A) Werkstoffen weisen die Ce-TZP Werkstoffe eine relativ niedrige kritische Spannung für die spannungsinduzierte t-m Umwandlung ($\sigma_{C,t-m} < \sigma_B$) und dadurch eine wesentlich größere Umwandlungszone bis 200 μm auf. Dementsprechend wurde eine ausgeprägte Umwandlungsplastizität in Form von plastischer Randfaserdehnung bis 0,35 % beim Vierpunktbiegeversuch festgestellt. Diese Umwandlungsplastizität führt dazu, daß eine ansteigende R-Kurve bei allen hier untersuchten Ce-TZP Werkstoffen sowohl vor als auch nach dem Beginn der Rißausbreitung gemessen wurde. Die $K_{I,JC}$ -Werte (9,2-15 $\text{MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$) sind jedoch wesentlich niedriger als die nach der Abschätzung von Evans et al /32-36/, was auf die unterschiedlichen Γ -Werte zurückzuführen ist. Diese Γ -Werte stellen die Auswirkung der spannungsinduzierten t-m Umwandlung auf das mechanische Verhalten der Werkstoffe, d.h. das Widerstandsverhalten gegen die Rißausbreitung dar. Es sind diese beiden von den Gefügen und vor allem von der Korngröße abhängigen Einflußfaktoren, nämlich die maximal erreichte Größe der spannungsinduzierten t-m Umwandlungszone sowie die durch die t-m Umwandlung verursachte Gefügeschädigung, die die Rißzähigkeit der Ce-TZP Werkstoffe bestimmen.

4 Aufgrund dieser ausgeprägten Umwandlungsplastizität und dadurch der ansteigenden R-Kurven sind die Ce-TZP Werkstoffe sehr fehlertolerant, indem die Festigkeit anstatt der Ausgangsfehlergröße durch die Größe der Umwandlungszone bestimmt ist. Aus diesem Grund betragen die Biegebruchfestigkeitswerte trotz der relativ hohen Rißzähigkeitswerte nur 340 bis 570 MPa.

5 Untersuchungen über die thermische Degradation der Y-TZP(A) Werkstoffe zeigen deutlich, daß die Korngröße der t-ZrO₂ Phase sowie die Y-Konzentration in der t-ZrO₂ Phase entscheidend für die Stabilität der t-ZrO₂ Phase bzw. die Gefügeänderung sowie die Eigenschaftsdegradation von Y-TZP(A) nach der langzeitigen Glühung bei 250°C sind. Nach langzeitigen Glühungen bei höheren Temperatu-

ren von 750°C und 1000°C wurden bei den DN-Proben Gefügeschädigungen, d.h. inhomogene Bereiche mit glasartigem Charakter, festgestellt, was auf den höheren Anteil an Verunreinigungen wie SiO₂ zurückzuführen ist. Zugaben von Al₂O₃ (in der vorliegenden Arbeit 20 bis 40 Gew.-%) zu dem ZrO₂ können die Eigenschaftsdegradation nach langzeitigen Glühungen bei allen hier ausgewählten Temperaturen beseitigen, was zu einem auf den höheren E-Modul und zum anderen auf die Behinderung der Diffusionsvorgänge bei höheren Temperaturen zurückzuführen ist.

6 Die Ergebnisse der statischen bzw. dynamischen Ermüdungsversuche sowie der R-Kurven-Messungen zeigen deutlich, daß bei den umwandlungsverstärkten Y-TZP(A) und Ce-TZP Werkstoffen eine ausgeprägte durch die Feuchtigkeit bedingte unterkritische Rißausbreitung vorhanden ist. Dies ist sowohl aus der starken Abhängigkeit der Festigkeit sowie der K_I-Kurven bei den Y-TZP(A) Werkstoffen von der Belastungsgeschwindigkeit und von der Umgebungsatmosphäre als auch in den erniedrigten Schwellwerten K_{I0,s} gegenüber der Rißzähigkeit K_{IC} zu ersehen. Neben dieser unterkritischen Rißausbreitung spielt die spannungsinduzierte t-m Umwandlung eine wichtige Rolle für die Eigenschaftsänderung unter statischer bzw. dynamischer Beanspruchung, indem sie nicht nur die Rißgeschwindigkeit bei der unterkritischen Rißausbreitung erniedrigt, sondern auch die Schwellwerte K_{I0,s} im stärkeren Ausmaß gegenüber der K_{IC}-Steigerung erhöht. Ursachen für diesen positiven Einfluß der spannungsinduzierten t-m Umwandlung auf die mechanischen Eigenschaften unter langzeitiger, statischer sowie dynamischer Beanspruchung liegen in dem zeitabhängigen autokatalytischen Effekt der spannungsinduzierten t-m Umwandlung sowie der Zeit- und Belastungsabhängigkeit der Umwandlungsverstärkung.

7 Alle hier untersuchten Y-TZP(A) und Ce-TZP Werkstoffe weisen neben der durch die Spannungskorrosion bedingten unterkritischen Rißausbreitung in unterschiedlichem Ausmaß einen zusätzlichen zyklischen Ermüdungseffekt auf. Dies ist sowohl bei der stark verkürzten Lebensdauer gegenüber der unter statischer Belastung ähnlichen Niveaus als auch bei den erniedrigten Schwellwerten K_{I0,z} im Vergleich zu den Schwellwerten K_{I0,s} deutlich zu erkennen. Das Ausmaß des zusätzlichen zyklischen Ermüdungseffekts nimmt mit zunehmendem Ausmaß der t-m Umwandlung (besonders im System Y-TZP(A))

und zunehmender Korngröße (im System Ce-TZP) zu. Einer der wichtigen Mechanismen dafür stellt die spannungsinduzierte t-m Umwandlung dar, die sich im Unterschied zur statischen oder dynamischen Belastung negativ auf die Änderung der mechanischen Eigenschaften auswirken kann. Hierfür spielt die Gefügeschädigung durch die t-m Umwandlung und damit verbunden das mikro- oder makroskopische inelastische Werkstoffverhalten eine entscheidende Rolle.

8 Neben dem zyklischen Ermüdungseffekt wurde auch ein Verfestigungseffekt bei den Durchläufern der zyklisch belasteten Y-TZP(A) Proben festgestellt, was möglicherweise auf die Wechselwirkungen zwischen der mechanischen Zyklisierung und der spannungsinduzierten t-m Umwandlung, nämlich die Vergrößerung der Umwandlungszone zurückzuführen ist.

Diese Wechselwirkungen zwischen der mechanischen Zyklisierung und der Auswirkung der spannungsinduzierten t-m Umwandlung, die zumindest zum großen Teil irreversiblen Charakter aufweist, stellen die Schlüsselfragen bei der Untersuchung des zyklischen Ermüdungsverhaltens der umwandlungsverstärkten Keramiken dar. Weitere grundlegende Untersuchungen, die Zug-Druck oder Biegewechselversuche einschließen, sollten hier ansetzen.

7 Literaturverzeichnis

- /1/ R.G.Garvie, R.H.Hannik and R.Roscoe "Ceramic Steel ?"
Nature (London) 258 [5537] 703-704 (1975)
- /2/ D.L.Porter and A.H.Heuer "Mechanisms of Toughening Partially Stabilized Zirconia (PSZ)" J.Am.Ceram.Soc. 60 [3-7] 183-84 (1977)
- /3/ R.C.Garvie "Structural Applications of ZrO₂-Bearing Materials" Advances in Ceramics, Vol.12 (1984) P.465-79 "Science and Technology of Zirconia II", eds. N.Claussen, M.Rühle and A.H.Heuer
- /4/ A.H.Heuer "Transformation Toughening in ZrO₂-Containing Ceramics" J.Am.Ceram.Soc. 70 [10] 689-698 1987
- /5/ R.C.Garvie "Zirconium dioxide and some of its binary systems" p. 117 in "High Temperature Oxides Part II" ed. A.M.Alper Academic Press 1970
- /6/ C.F.Grain "Phase relations in the ZrO₂-MgO system" J.Am.Ceram.Soc. 50 [6] 288-290 (1976)
- /7/ H.S.Scott "Phase relation in the zirconia-yttria system" J.Mater.Sci. 10 (1975) 1527-1535
- /8/ M.Yoshimura "Phase Stability of Zirconia" Am.Ceram.Bul. Vol.67 No.12 1988 1950-1955
- /9/ I. Nettleship and R.Stevens "Tetragonal Zirconia Polycrystal (TZP)-A Review" Int. J. High Technology Ceramics 3 (1987) 1-32
- /10/ O.Ruff and F.Ebert "Refractory Ceramics: I, The Forms of Zirconium Dioxide" Z.Anorg.All.Chem., 180 [1] 1941 (1929)
- /11/ E.C.Subbarao "Zirconia — an overview" Advances in Ceramics, Vol.3 (1981) P.1-25, "Science and Technology of Zirconia I", eds. A.H.Heuer and L.W.Hobbs
- /12/ G.M.Wolten "Diffusionless Phase Transformations in Zirconia and Hafnia" J.Am.Ceram.Soc. 46 [9] 418-22 (1963)
- /13/ L.L.Fehrenbacher and L.A.Jacobson "Metallographic Observation of the Monoclinic-Tetragonal Phase Transformation in ZrO₂" J.Am.Ceram.Soc., 48 [3] 157-61 (1965)
- /14/ H.S.Maiti, K.V.G.K.Gokhale, and E.C.Subbarao "Kinetics and Burst Phenomenon in ZrO₂ Transformation" J.Am.Ceram.Soc., 55 [6] 317-22 (1972)
- /15/ G.M.Wolten "Direct High-Temperature Single-Crystal Obser-

- vation of Orientation in Zirconia Phase Transformation" Acta Crystallogr. 17 [6] 763-765 (1964)
- /16/ C.F.Grain and R.C.Garvie "Mechanism of the Monoclinic to Tetragonal Transformation in Zirconium Dioxide" U.S.Bur. Mines Rep.Invest., 1965, No. 6619, 19 pp.
- /17/ R.N.Patil and E.C.Subbarao "Monoclinic-Tetragonal Phase Transformation in Zirconia: Mechanism, Pretransformation and Coexistence" Acta Crystallogr. A26 [5] 535-42 (1970)
- /18/ G.K.Bansal, A.H.Heuer "On a Martensitic Phase Transformation in Zirconia (ZrO_2)-I.Metallographic Evidence" Acta Metal. Vol.20 [11] 1281-1289 (1972)
- /19/ G.K.Bansal, A.H.Heuer "On a Martensitic Phase Transformation in Zirconia (ZrO_2)-II. Crystallographic Aspects" Acta Metal. Vol.22 [4] 409-417 (1974)
- /20/ J.F.Bailey "Monoclinic-Tetragonal Transformation and Associated Twinning in Thin Films of Zirconia" Proc.R.Soc.London, Ser. A, 279 [1378] 395-412 (1964)
- /21/ D.K.Smith and W.Newkirk "Crystal Structure of Baddeleyite (monoclinic ZrO_2) and its Relation to the Polymorphism of ZrO_2 " Acta Crystallogr. 18 [6] 983-91 (1965)
- /22/ F.F.Lange "Transformation toughening" Part 1 Size effects associated with the thermodynamics of constrained transformations" J.Mater.Sci. 17 (1982) 225-234
- /23/ R.C.Garvie, M.V.Swain "Thermodynamics of the tetragonal to monoclinic phase transformation in constrained zirconia microcrystals" Part 1 In the absence of an applied stress field J.Mater.Sci. 20 (1985) 1193-1200
- /24/ R.C.Garvie "Thermodynamic analysis of the tetragonal to monoclinic transformation in a constrained zirconia microcrystal" Part 2 In the presence of an applied stress J. Mater.Sci. 20 (1985) 3479-3486
- /25/ I.-W.Chen and Y.-H.Chiao "Martensitic Transformation in ZrO_2 and HfO_2 — An Assessment of small particle Experiments with Metal and Ceramic Matrices" *ibid.* /3/ P.33-45
- /26/ I.W.Chen and Y.H.Chiao "Theory and Experiment of Martensitic Nucleation in ZrO_2 Containing Ceramics and ferrous Alloys" Acta Metall. Vol.33 No.10 pp. 1827-1845, 1985
- /27/ I.W.Chen, Y.H.Chiao and K.Tsuzaki "Statistics of Martensitic Nucleation" Acta Metall. Vol.33 No.10 pp. 1847-1859, 1985

- /28/ M.Rühle and A.H.Heuer "Phase Transformation in ZrO₂-Containing Ceramics: II, The Martensitic Reaction in t-ZrO₂.
ibid. /3/ P.14-32
- /29/ L.Gao, T.S.Yen and J.K.Gou "Influence of ZrO₂ Particle Size on Toughening In Hot-Pressed Y-TZP" Advances in Ceramics Vol.24 (1986) P.405-411. "Science and Technology of Zirconia III", eds. S.Somiya, N.Yamamoto and H.Hanagida
- /30/ F.F.Lange "Transformation toughening Part: 3 Experimental observations in the ZrO₂-Y₂O₃ system" J.Mater.Sci. 17(1982) 240-248
- /31/ T.Sato and M.Shimada "Transformation of Ceria-Doped Tetragonal Zirconia Polycrystals by Annealing in Water" Am. Ceram.Soc.Bull. 64 [10] 1382-84 (1985)
- /32/ A.G.Evans "Toughening Mechanisms in Zirconia Alloys" ibid. /3/ P.193-212
- /33/ R.M.McMeeking and A.G.Evans "Mechanics of Transformation Toughening in Brittle Materials" J.Am.Ceram.Soc. 65 [5] 1982 P.242-246
- /34/ A.G.Evans and R.M.Cannon "Toughening of Brittle Solids by Transformations" Acta Metall. Vol.34 No.5 pp. 761-800, 1986
- /35/ D.B.Marshall, A.G.Evans and M.Drory "Transformation Toughening in Ceramics" in Fracture Mechanics of Ceramics Vol.6 Edited by R.C.Bradt et al, Plenum Press, New York, 1983 P.289-307
- /36/ A.G.Evans and A.H.Heuer "Review—Transformation Toughening in Ceramics: Martensitic Transformations in Crack-Tip Stress Fields" J.Am.Ceram.Soc. 63 [5-6] 241-248 (1980)
- /37/ B.Budiansky, J.W.Hutchinson and J.C.Lambropoulos "Continuum Theory of Dilatant Transformation Toughening in ceramics" Int.J.Solids Structures Vol.19 No.4 pp.337-355 1983
- /38/ L.R.F.Rose and M.V.Swain "Two R-Curves for Partially Stabilized Zirconia" J.Am.Ceram.Soc. 69 [3] 203-207 (1986)
- /39/ M.V.Swain and R.H.Hannik "R-Curve Behavior in Zirconia Ceramics" ibid. /3/ P.225-239
- /40/ M.V.Swain "R-Curve behavior of Magnesia-Partially-Stabilized Zirconia and Its Significance for Thermal Shock" ibid /35/ pp. 355-70
- /41/ D.B.Marshall and M.V.Swain "Crack Resistance Curves in Magnesia-Partially-Stabilized Zirconia" J.Am.Ceram.Soc. 71

- [6] 399-407 (1988)
- /42/ R.W.Steinbrech and A.H.Heuer "R-curve behavior and the mechanical properties of transformation-toughened ZrO_2 -containing ceramics" pp.469-81 in Mater. Research Soc. Symposium Proceedings, Vol.60 Mater. Research Soc. Pittsburgh, PA, 1986
- /43/ R.F.Cook, B.R.Lawn and C.J.Fairbanks "Microstructure-Strength Properties in Ceramics: I, Effect of Crack Size on Toughness" J.Am.Ceram.Soc. 68 [11] 604-615 (1985)
- /44/ N.Claussen "Microstructural Design of Zirconia Toughened Ceramics" *ibid.* /3/ P.325-351
- /45/ N.Claussen "Stress-Induced Transformation of ZrO_2 Particles in Ceramic Matrices" J.Am.Ceram.Soc. 61 [2] 85-87 1978
- /46/ N.Claussen, R.L.Cox and J.S.Wallace "Slow Growth of Microcracks: Evidence for One Type of ZrO_2 Toughening" J.Am.Ceram.Soc. [11] C-190-C-191 (1982)
- /47/ N.Claussen and J.Steeb "Toughening of Ceramic Composites by Oriented Nucleation of Microcracks" J.Am.Ceram.Soc. [9-10] C-457-C-458 (1976)
- /48/ N.Claussen "Erhöhung des Reißwiderstandes von Keramiken durch gezielt eingebrachte Mikrorisse" Ber.Dt.Keram.Ges. 54 (1977) Nr.12, 420-423
- /49/ M.Rühle, N.Claussen and A.H.Heuer "Transformation and Microcrack Toughening as Complementary Processes in ZrO_2 -Toughened Al_2O_3 " J.Am.Ceram.Soc., 69 [3] 195-97 (1986)
- /50/ D.J.Green "Critical Microstructures for Microcracking in Al_2O_3 - ZrO_2 Composites" J.Am.Ceram.Soc. 65 [12] 610-614 (1982)
- /51/ N.Claussen "Fracture Toughness of Al_2O_3 with an unstabilized ZrO_2 Dispersed Phase" J.Am.Ceram.Soc. 59 [1-2] 49-51 (1976)
- /52/ D.L.Porter and A.H.Heuer "Microstructural Development in MgO-Partially Stabilized Zirconia (Mg-PSZ)" J.Am.Ceram.Soc. 62 [5-6] 298-305 (1979)
- /53/ R.H.J.Hannink "Microstructural development of sub-eutectoid aged MgO- ZrO_2 alloys" J.Mater.Sci. Letters 18 (1983) 457-470
- /54/ D.B.Marshall "Strength Characteristics of Transformation-Toughened zirconia" J.Am.Ceram.Soc., 69 [3] 173-80 (1986)
- /55/ R.Stevens and A.Yuksel "Grain-Grain Boundary Precipitation

- Phenomena and Related Mechanical Properties in Dense (Hot Pressed) Mg-PSZ" Br.Ceram.Trans.J., 83, 146-150, 1984
- /56/ N.Bhathena, R.G.Hoagland, and G.Meyrick "Effects of Particle Distribution on Transformation-Induced Toughening in MgO-PSZ" J.Am.Ceram.Soc. 67 [12] 799-805 (1984)
- /57/ M.J.Readey, A.H.Heuer and R.W.Steinbrech "Annealing of Test Specimens of High-Toughness Magnesia-Partially-Stabilized Zirconia" J.Am.Ceram.Soc. 71 [1] C-2-C-6 (1988)
- /58/ K.Tsukuma and M.Shimada "Hot Isostatic Pressing of Y₂O₃-Partially Stabilized Zirconia" Am.Ceram.Soc.Bull. 64 [2] 310-13 (1985)
- /59/ K.Tsukuma, K.Ueda and M.Shimada "Strength and Fracture Toughness of Isostatically Hot-Pressed Composites of Al₂O₃ and Y₂O₃-Partially-Stabilized ZrO₂" J.Am.Ceram.Soc. 68 [1] C-4-C-5 (1985)
- /60/ S.Rajendran, M.V.Swain and H.J.Rossell "Mechanical properties and microstructures of co-precipitation derived tetragonal Y₂O₃-ZrO₂-Al₂O₃ composites" J.Mater.Sci. 23 (1988) 1805-1812
- /61/ T.Sakuma H.Eda and H.Suto "Composition Optimization of ZrO₂-Y₂O₃ Alloys to Improve the Fracture Toughness" ibid. /29/ P. 357-363
- /62/ T.Masaki and K.Shinjo "Mechanical Behavior of ZrO₂-Y₂O₃ Ceramics Formed by Hot Isostatic Pressing" ibid. /29/ P.709-720
- /63/ T.Masaki "Mechanical Properties of Toughened ZrO₂-Y₂O₃ Ceramics" J.Am. Ceram.Soc., 69[8] 638-40(1986)
- /64/ J.Wang, M.Rainforth and R.Stevens "The Grain Size Dependence of the Mechanical Properties in TZP Ceramics" Br. Ceram. Trans. J. 88, 1-6, 1989
- /65/ I.-W. Chen and P.E.R.Morel "Implications of Transformation Plasticity in ZrO₂-Containing Ceramics:I, Shear and Dilatation Effects" J.Am.Ceram. Soc., 69 [3] 181-89 (1986)
- /66/ I.-W. Chen "Implications of Transformation Plasticity in ZrO₂-Containing Ceramics: II, Elastic.Plastic Indentation" J.Am.Ceram.Soc., 69 [3] 189-94 (1986)
- /67/ P.E.R.Morel and I.-W. Chen "Transformation Plasticity of CeO₂-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals: I, Stress Assistance and Autocatalysis" J.Am.Ceram.Soc., 71 [5] 343-53 (1988)

- /68/ P.E.R.Morel, J.S.Cherng, and I.-W. Chen "Transformation Plasticity of CeO₂-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals: II, Pseudoelasticity and Shape Memory Effect" J. Am. Ceram. Soc., 71 [8] 648-57 (1988)
- /69/ T.Sato, T.Endo and M.Shimada "Postsintering Hot Isostatic Pressing of Ceria-Doped Tetragonal Zirconia/Alumina Composites in an Argon-Oxygen Gas Atmosphere" J. Am. Ceram. Soc. 72 [5] 761-64 (1989)
- /70/ K.Tsukuma and M.Shimada "Strength, fracture toughness and Vickers hardness of CeO₂-stabilized tetragonal ZrO₂ polycrystals (Ce-TZP)" J. Mater. Sci. 20 (1985) 1178-1184
- /71/ K.Tsukuma, T.Takahata and M.Shiomi "Strength and Fracture Toughness of Y-TZP, Ce-TZP, Y-TZP/Al₂O₃ and Ce-TZP/Al₂O₃" ibid. /29/ P. 721-728
- /72/ K-H.Heussner and N.Claussen "Strengthening of Ceria-Doped Tetragonal Zirconia Polycrystals by Reduction-Induced Phase Transformation" J. Am. Ceram. Soc., 72 [6] 1044-46 (1989)
- /73/ M.V.Swain "Limitation of Maximum Strength of Zirconia-Toughened Ceramics by Transformation Toughening Increment" J. Am. Ceram. Soc., 68 [4] C-97-C-99 (1985)
- /74/ M.V.Swain and L.R.F.Rose "Strength Limitation of Transformation-Toughened Zirconia Alloys" J. Am. Ceram. Soc. 69 [7] 511-518 (1986)
- /75/ M.V.Swain "Strength-Toughness Relations for Transformation Toughened Ceramics" in Fracture Mechanics of Ceramics Vol.8 Edited by R.C.Bradt et al, Plenum Press, New York, 1986 P.151-162
- /76/ K.Kobayashi, M.Kawajima and T.Masaki "Phase Change and Mechanical Properties of ZrO₂-Y₂O₃ Solid Electrolyte After Aging" Solid State Ionics 3/4, 489-95 (1981)
- /77/ M.Matsui, T.Soma, and I.Oda "Effect of Microstructure on the Strength of Y-TZP Composites" ibid /3/ P.371-381.
- /78/ M.Watanabe, S.Iio, and I.Fukura "Aging Behavior of Y-TZP" ibid. /3/ P.391-399
- /79/ T.Sato, S.Ohtaki, M.Shimada "Transformation of Yttria partially stabilized zirconia by low temperature annealing in air" J. Mater. Sci. 20 (1985) 1466-1470
- /80/ T.Sato, M.Shimada "Control of the tetragonal-to-monoclinic phase transformation of yttria partially stabilized zirconia in hot water" J. Mater. Sci. 20 (1985) 3988-3992

- /81/ A.J.A.Winnubst and A.J.Burggraaf "The Aging Behavior of Ultrafine-Grained Y-TZP in Hot Water" *ibid.* /29/ P.39-47
- /82/ T.Sato, S.Ohtaki, T.Endo and M.Shimada "Transformation of Yttria-Doped Tetragonal ZrO₂ Polycrystals by Annealing under Controlled Humidity Conditions" *J.Am.Ceram.Soc.*, 68 [12] C-320-C-322 (1985)
- /83/ S.Iio, M.Watanabe, K.Kuroda, H.Saka and T.Imura "Tetragonal to Monoclinic Transformation in Y-TZP During Low Temperature Aging" *ibid.* /29/ P.49-54
- /84/ K.Tsukama and M.Shimada "Thermal stability of Y₂O₃-partially stabilized zirconia (Y-PSZ) and Y-PSZ/Al₂O₃ composites" *J.Mater.Sci. Letters* 4 (1985) 857-861
- /85/ J.Burke "The Kinetics of phase transformation in metals" Pergamon, Elmsford, NY 1965
- /86/ J.W.Christian, P.916 in "The theory of transformation in metals and alloys" Pergamon, Oxford (1965)
- /87/ S.Schmauder and H.Schubert "Significance of Internal Stress for the Martensitic Transformation in Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals During Degradation" *J.Am.Ceram.Soc.*, 69 [7] P.534-540 (1986)
- /88/ H.Schubert "Korrelation zwischen Herstellung, Gefüge und Eigenschaften für Y₂O₃-Stabilisiertes, Tetragonales ZrO₂" *Diss. der Uni. Stuttgart* 1987
- /89/ T.Sato, S.Ohtaki, T.Endo and M.Shimada "Improvement of thermal stability of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals by doping CeO₂ on the surface" *J.Mater.Sci. Letters* 5 (1986) 1140-1142
- /90/ T.Sato, H.Fujishiro, T.Endo and M.Shimada "Thermal Stability and mechanical properties of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals with dispersed alumina and silicon carbide particles" *J.Mater.Sci.* 22 (1987) 882-886
- /91/ T.Sato, S.Ohtaki, T.Endo and M.Shimada "Improvement of thermal stability of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals by alloying with various oxides" *ibid* /29/ P.29-37
- /92/ F.F.Lange, G.L.Dunlop and B.I.Davis "Degradation During Aging of Transformation-Toughened ZrO₂-Y₂O₃ Materials at 250°C" *J.Am.Ceram.Soc.*, 69 [3] P.237-40 (1986)
- /93/ M.Yoshimura, T.Noma, K.Kawabata and S.Somiya "Role of H₂O on the degradation process of Y-TZP" *J.Mater.Sci. Letters* 6 (1987) 465-467

- /94/ M.Matsui, M.Masuda, T.Soma and I.Oda "Thermal Stability and Microstructure of Y-TZP" *ibid./29/* P.607-614
- /95/ Y.Murase and E.Kato "Role of Water Vapor in Crystallite Growth and Tetragonal-Monoclinic Phase Transformation of ZrO₂" *J.Am.Ceram.Soc.*, 66 [3] 196-200 (1983)
- /96/ G.Grathwohl "Ermüdung von Keramik unter Schwingbeanspruchung" *Mat.-wiss.u.Werkstofftech.* 19, 113-124 (1988)
- /97/ A.G.Evans "Slow crack growth in brittle materials under dynamic loading conditions" *Int.J.Fracture*, 10 (1974) 251-259
- /98/ L.S.Li and R.F.Pabst "Subcritical crack growth in partially stabilized zirconia (PSZ)" *J.Mater.Sci.* 15 (1980) 2861-2866
- /99/ J.D.Helfinstine and S.T.Gulati "Dynamic Fatigue of three partially Stabilized Zirconias" *Am.Ceram.Bull.* 59[1980] 646
- /100/ N.H.Hecht, S.D.Jang and D.E.McCullum "Environmental Effects on Toughened Zirconia Ceramics" *ibid /29/* P.133-144
- /101/ M.Ashizuka, H.Kiyohara, M.Gondo and Y.Kubota "Fatigue Behavior of 2 and 4 mol% Y₂O₃-containing Tetragonal Zirconia Polycrystals" *J.Ceram.Soc.Japan* 95 (4) 1987 387-393
- /102/ R.F.Pabst, I.Bognar and N.Claussen "Effect of Stress-Induced Transformation on Dynamic Fatigue of Al₂O₃ with tetragonal ZrO₂" *Sci.Ceram. Vol.10 edid. H.Hausner* (1980) P.603-610
- /103/ P.F.Becher "Slow Crack Growth Behavior in Transformation Toughened Al₂O₃-ZrO₂(Y₂O₃) Ceramics" *J.Am.Ceram.Soc. Vol.66 No.7* (1983) P.485-488
- /104/ M.V.Swain and V.Zelizko "Comparison of static and cyclic Fatigue on Mg-PSZ Alloys" *ibid. /29/* P.595-606
- /105/ L.Ewart and S.Suresh "Crack propagation in ceramics under cyclic loads" *J.Mater.Sci.* 22 (1987) 1173-1192
- /106/ S.Suresh "Ambient and elevated temperature fatigue crack growth in ceramics and ceramic composites" to be published in the Proceedings of the International Conference on Fracture 7, Houston, March 1989, K.Salama, editor, Pergamon Press, Oxford, 1989
- /107/ L.A.Sylva and S.Suresh "Crack growth in transforming ceramics under cyclic tensile loads" *J.Mater.Sci.* 24(1989) 1729-1738
- /108/ R.H.Dauskardt, D.B.Marshall and R.O.Ritchie "Cyclic fa-

- tigue-crack propagation in ceramics: behavior in overaged and partially stabilized MgO-Zirconia" June 1988 presented at the Joint Symposia on "Fracture Mechanics/Structural Ceramics" Mater. Research Soc. Inter. Meeting on "Advanced Materials" Tokyo, Japan
- /109/ R.H.Dauskardt, W.Yu and R.O.Ritchie "Fatigue Crack Propagation in Transformation-toughened Zirconia Ceramics" J. Am.Ceram.Soc. 70 [10] C-248-C-252 (1987)
- /110/ R.C.Garvie, R.H.J.Hannik and M.V.Swain "X-ray analysis of the transformed zone in partially stabilized zirconia (PSZ)" J.Mater.Sci. Letters 1 (1982) 437-440
- /111/ H.K.Haas "Untersuchung der zyklischen Beanspruchung auf den Elastizitätsmodul von RBSN-Proben bei Raumtemperatur" Studienarbeit der Uni. Karlsruhe Juli 1983
- /112/ K.Nihihara, R.Morena and P.H.Hasselmann "Evaluation of K_{IC} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios" J.Mater.Sci. Letters 1 (1982) 13-16
- /113/ D.Munz, R.T.Bubsey and J.L.Shannon, Jr "Fracture Toughness Determination of Al_2O_3 Using Four-Point-Bend Specimens with Straight-Through and Chevron Notches" J.Am.Ceram.Soc. 63 [5-6] 300-305 (1980)
- /114/ H.Bretfeld, F.W.Kleinlein, D.Munz, R.F.Pabst und H.Richter "Ermittlung des Bruchwiderstandes an Oxidkeramik und Hartmetallen mit verschiedenen Methoden" Z.Werkstofftech. 12, 167-174 (1981)
- /115/ R.Warren and B.Johnnsson "Creation of stable cracks in hardmetals using 'bridge' indentation" Powder Metallurgy 1984 Vol.27, No.1, 25-29
- /116/ N.Brugger "Zum Verhalten von Rissen in keramischen Werkstoffen unter statischer, langsam ansteigender und schwingender Belastung" Dissertation der Uni. Karlsruhe Juli 1986
- /117/ W.F.Brown and J.E.Srawley "Plane strain crack toughness testing of high strength metallic materials" ASTM STP 410 Philadelphia (1966)
- /118/ W.K.Wilson "Stress intensity factors for deep cracks in bending and compact tension specimens" Eng.Fract.Mech. 2 (1970) P.168
- /119/ D.Munz "Versagensverhalten von Konstruktionswerkstoffen" Vorlesung; Institut für Zuverlässigkeit und Schadenskunde Universität Karlsruhe

- /120/ J.R.Rice, P.C.Paris and J.G.Merkle "Some Further Results of J-Integrals Analyses and Estimates" In: Progress in Flow Growth and Fracture Toughness Testing, ASTM STP 536, 231-245, 1973
- /121/ G.A.Clarke and J.D.Landes Journal of Testing and Evaluation Vol.7 (1979)
- /122/ F.W.Kleinlein and H.Hübner "The Evaluation of Crack Resistance and Crack Velocity From Controlled Fracture Experiments of Ceramic Bend Specimens" Fracture 1977, Vol.3, ICF4, Waterloo, Canada, June 19-24, 1977
- /123/ S.J.Garwood, J.N.Robinson and C.E.Turner "The Measurement of Crack Resistance Curves (R-Kurve) Using the J-Integral" Int.J.Fract. 11, 528-530, 1975
- /124/ E.Macherauch Praktikum in Werkstoffkunde, 4. Auflage Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden (1983)
- /125/ T.Thiemeier "Zwei Programme zur Weibull-Auswertung von Stichproben mittels der Maximum-Likelihood-Methode" Interner Bericht des IZSM der Uni. Karlsruhe Juli 1986
- /126/ G.R.Fischer, L.J.Manfredo, R.N.McNally and R.C.Doman "The eutectic and the liquids in the Al_2O_3 - ZrO_2 system" J.Mater. Sci. 16 (1981) 3447-3451
- /127/ F.F.Lange and M.M.Hirlinger "Hindrance of Grain growth in Al_2O_3 by ZrO_2 Inclusions" J.Am.Ceram.Soc. 67 [3] 164-68 (1984)
- /128/ S.Hori, R.Kurita, M.Yoshimura and S.Somiya "Supressed grain growth in finalstage sintering of Al_2O_3 with dispersed ZrO_2 particles" J.Mater.Sci. Letters 4 (1985) 1067-1070
- /129/ F.F.Lange, T.Yamaguchi, B.Davis and P.D.Morgan "Effect of Inclusions on the Sinterability of Al_2O_3 " J.Am.Ceram.Soc. 71 [6] 446-48 (1988)
- /130/ B.Kibbel and A.H.Heuer "Exaggerated grain Growth in ZrO_2 -Toughened Al_2O_3 " J.Am.Ceram.Soc. 69 [3] 231-36 (1986)
- /131/ M.Siebert "Sinterverhalten von Al_2O_3 -Werkstoffen in verschiedenen Zusammensetzungen" Diplomarbeit der Uni. Karlsruhe März 1988
- /132/ M.A.C.G.Van De Graff, J.H.H.T.Maat and A.J.Burggraaf "Microstructure and sintering kinetics of highly reactive ZrO_2 - Y_2O_3 ceramics" J.Mater.Sci. 20 (1985) 1407-1418
- /133/ A.Roosen and H.Hausner "Sintern von Zirkondioxid bei niedrigen Temperaturen" cfi./Ber.DGK 4/5-85 P.184-192

- /134/ F.F.Lange "Processing-Related Fracture Origins: I, Observations in Sintered and Isostatically Hot-Pressed $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ Composites" J.Am.Ceram.Soc. 66 [6] 396-398 (1983)
- /135/ F.F.Lange and M.Metcalf "Processing-Related Fracture Origins: II, Agglomerate Motion and Cracklike Internal Surfaces Caused by Differential Sintering" J.Am.Ceram.Soc. 66 [6] 398-406 (1983)
- /136/ F.F.Lange "Processing-Related Fracture Origins: III, Differential Sintering of ZrO_2 Agglomerate in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ Composite" J.Am.Ceram.Soc. 66 [6] 407-408 (1983)
- /137/ W.H.Rhodes "Agglomerate and Particle Size Effects on Sintering Yttria-Stabilized Zirconia" J.Am.Ceram.Soc. 64 [1] 19-22 (1981)
- /138/ P.F.Becher, G.Begun and E.F.Funkenbusch "Transformation Toughening Behavior in Ceramics" *ibid.*/29/ P.645-651
- /139/ P.F.Becher, M.V.Swain and M.K.Ferber "Relation of transformation temperature to the fracture toughness of transformation-toughened ceramics" J.Mater.Sci. 22 (1987) 76-84
- /140/ R.H.Hannik, K.A.Johnston, R.T.Pascoe and R.C.Garvie "Microstructural Changes during isothermal aging of a calcia partially stabilized zirconia alloy" *ibid.* /11/ P.116-136 Adv.Ceram.12 Z-II (1985) 152
- /141/ R.P.Williams unpublished Data
- /142/ D.J.Green, F.F.Lange and M.R.James "Factors Influencing Residual Surface Stress due to a Stress-Induced Phase Transformation" J.Am.Ceram.Soc. 66 [9] 623-629 (1983)
- /143/ D.J.Green and B.R.Maloney "Influence of Surface Stress on Indentation Cracking" J.Am.Ceram.Soc. 69 [3] 223-25 (1986)
- /144/ D.Johnson-Walls, A.G.Evans, D.B.Marshall and M.R.James "Residual Stress in Machined Ceramics Surfaces" J.Am.Ceram.Soc. 69 [1] 44-47 (1986)
- /145/ K.Dorfschmidt "Sinterverhalten von Werkstoffen im System $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ " Diplomarbeit der Uni. Karlsruhe Mai 1987
- /146/ A.W.Paterson and R.Stevens "Comparison of Indentation and Notched Bar Toughness of TZP Ceramics: Relevance to Models of the Fracture Process" Int.J.High Technology Ceram. 2 (1986) 221-229
- /147/ K.Dorfschmidt, G.Grathwohl, R.Oberacker and T.Liu Interner Bericht Uni. Karlsruhe Sep. 1988
- /148/ M.L.McCartney "Influence of an Amorphous second Phase on

- the Properties of Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals /Y-TZP)" J.Am.Ceram.Soc. 70 [1] 54-58 (1987)
- /149/ R.P.Ingel and D.Lewis III "Lattice Parameters and Density for Y₂O₃-Stabilized ZrO₂" J.Am.Ceram.Soc. 69 [4] 325-332 (1986)
- /150/ B.M.Levin, C.R.Robbins and H.F.McMurdic in "Phase Diagrams For Ceramics" Edited and published by Am.Ceram.Soc. Inc. Fig.772 in P.262 (1964)
- /151/ G.W.Weidmann and D.G.Holloway "Plastic Flow-slowcrack propagation and static fatigue in glass" Phys. and Chem. of Glasses Vol.15 No.3 June 1974
- /152/ D.A.Krohn and D.P.H.Hasselmann "Static and Cyclic Fatigue Behavior of a Polycrystalline Alumina" J.Am.Ceram.Soc. 55 [4] 208-211 (1972)
- /153/ J.E.Ritter and J.N.Humenik "Static and dynamic fatigue of polycrystalline alumina" J.Mater.Sci. 14 (1979) 626-632
- /154/ G.K.Bansel and W.H.Duckworth "Effects of moisture-assisted slow crack growth on ceramic strength" J.Mater.Sci. 13 (1978) 239-242
- /155/ G.Grathwohl "Limits and thresholds in creep and fatigue of ceramics" Engineering Foundation Conference Structural Ceramics-Science and Technology, Palm Coast, Florida, March 12-17, 1989

8 Anhang 1: Berechnung der Randfaserspannung im Biegeversuch für den Fall der elastisch-ideal-plastischen Verformung

Das Biegemoment M ist:

$$M = B \cdot \int_{-H/2}^{+H/2} \sigma(z) \cdot z \, dz \quad (1)$$

wobei B , H , $\sigma(z)$ und z jeweils die Probenbreite, die Probenhöhe, die Spannung und der Abstand von der Neutralfaser bedeuten. Dabei gelten folgende Randbedingungen (siehe Abb.A-1):

$$\sigma(z) = \frac{\sigma_C}{z_1} \cdot z \quad \text{für } 0 \leq z \leq z_1 \quad (2)$$

$$\sigma(z) = \sigma_C \quad \text{für } z_1 \leq z \leq H/2 \quad (3)$$

mit σ_C : die Fließspannung. Aus den Gleichungen 1, 2, und 3 ergibt sich:

$$M = \frac{B \cdot H^2 \cdot \sigma_C}{4} - \frac{B \cdot \sigma_C \cdot z_1^2}{3} \quad (4)$$

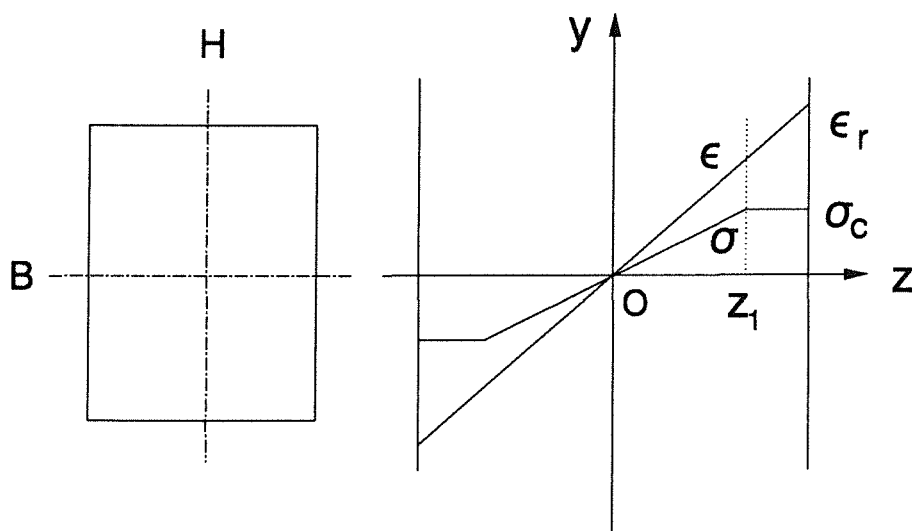


Abb.A-1 Spannungs- und Dehnungsverlauf in der Biegeprobe für den Fall der elastisch-ideal-plastischen Verformung

Aus der Dehnung bei $z=z_1$ (siehe Abb.A-1):

$$\epsilon(z_1) = \frac{\sigma_C}{E} = \frac{2 \cdot \epsilon_r}{H} z_1 \quad (5)$$

folgt:

$$z_1 = \frac{\sigma_C \cdot H}{2 \cdot E \cdot \epsilon_r} \quad (6)$$

Dabei stellen E und ϵ_r jeweils der E-Modul und die Randfaserdehnung dar. Die unter der Annahme elastisch-ideal-plastischer Verformung berechnete Randfaserspannung " σ_R " läßt sich dann durch die folgende Gleichung darstellen:

$$" \sigma_R " = \frac{M}{W} = \frac{3 \cdot \sigma_C}{2} - \frac{\sigma_C^3}{2 \cdot E^2 \cdot \epsilon_r^2} \quad (7)$$