

Herstellung und Untersuchung von ZTA-Nanocompositkeramiken

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Dieter Nikolay

aus

Simmern / Hunsrück

Bonn 2010

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Kollenberg

2. Gutachter: Prof. Dr. Michael Raith

Tag der Promotion: 2. Juli 2010

Erscheinungsjahr: 2010

Gott schuf den Festkörper, der Teufel die Oberflächen.

(Wolfgang Ernst Pauli, 25. April 1900 - 15. Dezember 1958)

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Wolfgang Kollenberg für seine Betreuung und die Möglichkeit, diese Promotion neben meiner Arbeit im Werkstoffzentrum Rheinbach durchzuführen. Besonders danken möchte ich Ihm für seine Anleitung und sein Vertrauen, das die gesamte Zusammenarbeit von Beginn an prägt.

Herrn Prof. Dr. Michael Raith danke ich für die Übernahme des Koreferates und sein stetes Interesse an meiner Arbeit und ihrem Fortschritt.

Prof. Dr. Christian Ballhaus und Prof. Dr. Werner Mader danke ich für Ihre Bereitschaft zur Mitarbeit in der Promotionskommission .

Vielen Dank auch den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Werkstoffzentrums Rheinbach, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Nicht zuletzt gilt mein persönlicher Dank meiner Frau Susanne, die das Schreiben dieser Arbeit mit viel Humor und ausdauernder Geduld unterstützt hat.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	4
2	Stand der Forschung	6
2.1	Al ₂ O ₃	6
2.1.1	Grundlagen	6
2.1.2	Übertriebenes Kornwachstum	7
2.1.3	Optimierung von Al ₂ O ₃ -Werkstoffen	9
2.2	ZrO ₂	12
2.2.1	Grundlagen	12
2.2.2	Stabilisierung der tetragonalen Phase in ZrO ₂ -Keramiken	15
2.3	Die tetragonal-monokline Umwandlung von ZrO ₂	17
2.3.1	Polymorphie von ZrO ₂	18
2.3.2	Die Martensitische Umwandlung	19
2.3.3	Die t/m-Umwandlung von ZrO ₂ als Martensitische Umwandlung	21
2.3.4	Verstärkungsmechanismen	24
2.4	ZTA – zirconia toughened alumina (ZrO ₂ -verstärktes Al ₂ O ₃)	27
2.4.1	ZTA-Keramiken mit unterschiedlichen ZrO ₂ -Typen	29
2.4.2	ZTA-Keramiken mit nanoskaligen Bestandteilen.....	41
2.5	Weitere Dispersionskeramiken auf Basis Al ₂ O ₃	48
2.6	Herstellung und Eigenschaften von nanoskaligen ZrO ₂ -Rohstoffen	49
2.7	Sintermechanismen, Gefüge und Eigenschaftskorrelationen	52
2.7.1	Sintertheorien	52
2.7.2	Kornwachstum.....	54
2.7.3	Tripelpunkte	55
2.7.4	Zener Pinning	56
2.7.5	Poren im Gefüge in Bezug auf Sintertheorien	58
2.8	Keramische Verfahrenstechnik	60
2.8.1	Aufbereitung.....	60
2.8.2	Schlickergießen	67
2.8.3	Sintern	68
2.9	Zusammenfassung und Ziel der vorliegenden Arbeit.....	69

3	Material und Methoden	70
3.1	Verwendete Rohstoffe	70
3.1.1	Al ₂ O ₃ -Rohstoffe	70
3.1.2	Nanoskaliges ZrO ₂	71
3.1.3	Mikroskaliges ZrO ₂	72
3.1.4	Additive	73
3.2	Herstellung und Untersuchung von Proben	73
3.2.1	Schlickerherstellung	73
3.2.2	Schlickercharakterisierung	76
3.2.3	Herstellung und Sintern von Probekörpern	76
3.3	Durchführung von Prüfungen	77
4	Experimentelle Durchführung	80
4.1	Herstellung eines nicht optimierten Schlickers	80
4.2	Optimierung der Formgebung von ZTA-Nanocompositkeramiken	81
4.2.1	Optimierung des Feststoffgehaltes keramischer Schlicker	81
4.2.2	Beschleunigung der Dispergierung durch Nutzung alternativer Mischaggregate	83
4.2.3	Vermeidung von Lufteinschlüssen im Schlicker	84
4.3	Gefügedesign	87
4.3.1	Hemmen des Kornwachstumes von Al ₂ O ₃ durch ZrO ₂	87
4.3.2	Verdichtung des Gefüges durch Optimierung der Packungsdichte	88
4.3.3	Verdichtung des Gefüges durch Einsatz alternativer Al ₂ O ₃ -Rohstoffe	90
4.3.4	Verdichtung des Gefüges durch Variation von Sintertemperatur und Haltezeit	90
4.4	Herstellung von optimierten ZTA-Nanocompositkeramiken	92
4.5	Herstellung von Vergleichsproben	92
4.5.1	Reine Al ₂ O ₃ -Keramiken	93
4.5.2	ZTA-Keramiken mit mikroskaligem ZrO ₂	94
5	Ergebnisse	96
5.1	Ergebnisse eines nicht optimierten Schlickers	96
5.2	Ergebnisse der optimierten Formgebung	97
5.2.1	Optimierter Feststoffgehalt	97
5.2.2	Bewertung unterschiedlicher Aufbereitungsmethoden	101
5.2.3	Vermeidung von Lufteinschlüssen im Schlicker und im Grünling	102
5.3	Ergebnisse des Gefügedesigns	121
5.3.1	Variation des ZrO ₂ -Gehaltes	121
5.3.2	Verdichtung des Gefüges durch Optimierung der Packungsdichte	127
5.3.3	Verdichtung des Gefüges durch Einsatz alternativer Al ₂ O ₃ -Rohstoffe	132
5.3.4	Einfluss der Temperatur auf das Wachstum der ZrO ₂ -Partikel	135

5.4	Ergebnisse von Proben mit optimierter Verfahrenstechnik.....	136
5.5	Untersuchung von Vergleichsproben	146
5.5.1	Reine Al ₂ O ₃ -Keramiken	146
5.5.2	ZTA-Keramiken mit mikroskaligem ZrO ₂	155
6	Diskussion.....	166
6.1	Optimierung von ZTA-Nanocompositeschlickern.....	166
6.1.1	Einführung der relativen Schlickerdichte	167
6.1.2	Vermeidung von Luftblasen	167
6.1.3	Berechnung der Entlüftungsdauer	170
6.2	Bewertung der Aufbereitung von ZTA-Nanocompositeschlickern anhand des gesinterten Gefüges.....	173
6.3	Gefügedesign	174
6.3.1	Einfluss von ZrO ₂ -Nanopartikeln auf das Gefüge von Al ₂ O ₃ -Keramiken	175
6.3.2	Entwicklung des Gefüges im Laufe der Sinterstadien	179
6.4	Unterschiede zwischen ZTA-Nanocompositkeramiken und mikro-ZTA-Keramiken.....	181
6.5	Unterschiede durch Einsatz alternativer Al ₂ O ₃ -Rohstoffe.....	185
7	Zusammenfassung und Ausblick	186
8	Literatur	189
9	Lebenslauf.....	199

1 Einleitung

Die vorliegende Arbeit trägt den Titel „Herstellung und Untersuchung von ZTA-Nanocompositkeramiken“. Zunächst handelt es sich um ein werkstoffkundliches Thema, bei dem es um die Herstellung von Nanocompositkeramiken geht. Hierunter werden nach [1] Werkstoffkomposite verstanden, die mindestens eine nanoskalige Komponente enthalten. Der Begriff „nano“ wird in dieser Arbeit nach [2, 3] für den Größenbereich von 1 – 100 nm verwendet. Hier soll speziell ein Werkstoffkonzept behandelt werden, was unter die Rubrik „Nano/Mikrocomposite“ fällt, wie es auch unter [4] klassifiziert ist. Konkret werden Dispersionskeramiken auf Basis mikroskaligem Al_2O_3 und nanoskaligem ZrO_2 hergestellt und untersucht. Nach [5] werden unter Dispersionskeramiken solche Werkstoffe verstanden, die aus zwei weitgehend inerten Phasen bestehen und deren mechanische Eigenschaften durch einen Verstärkungsmechanismus deutlich verbessert werden. Der bekannteste Vertreter dieser Werkstoffgruppe ist das hier behandelte ZTA (zirconia toughend alumina).

Im folgenden Kapitel wird der aktuelle Stand der Forschung zusammengefasst. Der Fokus liegt hierbei auf den verwendeten Werkstoffen Al_2O_3 , ZrO_2 und ZTA sowie auf Verstärkungsmechanismen auf Basis von ZrO_2 . Weitere Grundlagen zu Dispersionskeramiken, nanoskaligen ZrO_2 -Rohstoffen, Sintermechanismen und Gefügeeigenschaften werden dargestellt, bevor relevante Verfahrenstechniken zur Herstellung von Keramiken vorgestellt werden. Das Kapitel endet mit einer Zusammenfassung und dem daraus resultierenden Arbeitsgebiet der vorliegenden Arbeit.

In Kapitel 3 werden Eigenschaften der verwendeten Rohstoffe zusammengefasst sowie die Herstellung und Prüfung der Proben beschrieben.

Die Experimentelle Durchführung ist Thema von Kapitel 4. Ausgehend von einer nicht optimierten Rezeptur, werden Versuche zur Optimierung der Formgebung von ZTA-Nanocompositkeramiken vorgestellt. Der zweite Versuchsteil beschäftigt sich mit dem Ansatz, ZTA-Keramiken über das Gefüge zu designen. Beide Unterkapitel münden darin, dass unter Einsatz des erarbeiteten Wissens optimierte ZTA-Nanocompositkeramiken hergestellt werden. Als interner Vergleich dienen Al_2O_3 -Keramiken auf Basis mikroskaliger Rohstoffe sowie ZTA-Keramiken mit mikroskaligem ZrO_2 (nachfolgend als mikro-ZTA-Keramiken bezeichnet), die vergleichend hergestellt werden.

Die Vorstellung der Ergebnisse erfolgt in Kapitel 5. Die Gliederung orientiert sich an der Reihenfolge des Kapitels 4.

Die Ergebnisse werden in Kapitel 6 im Bezug auf den aktuellen Stand der Forschung interpretiert. Die Arbeit wird in Kapitel 7 schließlich zusammengefasst, bevor in Kapitel 8 die verwendete Literatur aufgelistet wird.

Das Ziel der Arbeit ist es, den Einfluss von nanoskaligem ZrO_2 auf eine Al_2O_3 -Keramik zu untersuchen. Hierzu ist es notwendig, keramische Probekörper herzustellen, wofür durchgängig das Schlickergießen in Gipsformen verwendet wird. Die Herstellungsparameter müssen für die verwendeten Rohstoffe angepasst werden, um optimale Probekörper zu erhalten. So gilt es Parameter wie Verarbeitbarkeit, Feststoffgehalt und Homogenität zu optimieren. Der Einfluss unterschiedlicher nano- ZrO_2 -Gehalte auf eine Al_2O_3 -Keramik wird ebenso untersucht, wie die Variation von Sinter Temperatur und Haltezeit. Die Bewertung der Untersuchungsergebnisse erfolgt entlang der Herstellungskette bis hin zur gesinterten Keramik. Neben der Bewertung physikalischer Werkstoffkennwerte, wie der relativen Dichte oder der Festigkeit, wird großen Wert auf Untersuchung des Gefüges gelegt. Neben der Gefügeinterpretation wird auch eine Quantifizierung der Gefügebestandteile mittels Linienschnittverfahren durchgeführt. Hierdurch kann der Einfluss der Herstellung, der Zusammensetzung, des Sinterprogrammes und nicht zuletzt der nanoskaligen ZrO_2 -Partikel bewertet werden.

Es gilt letztendlich zu bewerten, inwieweit sich nanoskalige ZrO_2 -Rohstoffe von mikroskaligen unterscheiden und was dies für ihren Einsatz in Al_2O_3 -Keramiken bedeutet.

2 Stand der Forschung

In diesem Kapitel soll der aktuelle Stand der Forschung zu relevanten Gebieten der Keramik zusammengefasst werden.

Nach einem kurzen Kapitel zu Al_2O_3 (2.1) folgt ein ausführlicheres Kapitel zu ZrO_2 (2.2), in dem die Grundlagen zu diesem Werkstoff und die verschiedenen Typen von technisch eingesetztem ZrO_2 vorgestellt werden. In einem weiteren Unterkapitel werden die Grundlagen zur tetragonal-monoklinen Umwandlung von ZrO_2 -Werkstoffen behandelt (2.3). Diese drei Themen bilden das Fundament für das folgende Kapitel 2.4, in dem schließlich ZTA-Keramiken behandelt werden. Um den Einfluss des ZrO_2 auf Al_2O_3 -Keramiken im Kontext bewerten zu können, wird in Kapitel 2.5 kurz auf weitere Dispersionskeramiken auf Basis Al_2O_3 eingegangen. Wichtige Themen zu nanoskaligen ZrO_2 -Rohstoffen werden in Kapitel 2.6 vorgestellt.

Relevante Theorien zum Sintern keramischer Werkstoffe werden in Kapitel 2.7 zusammengefasst. Schließlich wird in Kapitel 2.8 Literatur zur keramischen Verfahrenstechnik zusammengefasst, der Fokus liegt hierbei auf der Formgebung mittels Schlickergießen.

Der Stand der Forschung wird in Kapitel 2.9 zusammengefasst. Hieraus ergeben sich noch offene Fragen, die das Arbeitsgebiet der vorliegenden Arbeit definieren.

2.1 Al_2O_3

2.1.1 Grundlagen

Al_2O_3 -Keramiken stellen derzeit den mengenmäßig größten Teil der oxidischen Strukturkeramiken dar. Rohstoffgrundlage hierfür ist Bauxit, wovon nach [6] ca. 50 Millionen Tonnen pro Jahr abgebaut werden. 90 % hiervon werden für die Erzeugung von Aluminium verwendet, die restlichen 10 % verteilen sich auf Aluminiumoxid und Aluminium-Hydroxide. Die Aufbereitung von Bauxit erfolgt seit 1895 im Bayerprozess unter Einsatz von NaOH. Hieraus resultieren immer mehr oder weniger große Gehalte an Na_2O in den so genannten Bayer-Tonerden. Qualitäten zur Herstellung von Technischen Keramiken enthalten maximal 0,1 Ms.-% Na_2O . Ausführliche Beschreibungen dieses Prozesses, der Parameter und der unterschiedlichen Reaktionsprodukte finden sich z.B. unter [7-9]. Die Herstellung von hochreinen Al_2O_3 -Qualitäten durch aufwändiges Waschen von Bayertonerden oder Syntheserouten aus Salzlösungen sollen hier nicht weiter betrachtet werden.

Zwischenprodukt dieser Herstellungsrouten ist Böhmit (AlOOH), der auch als Rohstoff in dieser Arbeit verwendet wird. Mit steigender Temperatur wandelt sich dieser in sogenannte Übergangstonerden und schließlich in die stabile α -Modifikation, den Korund, um (siehe folgende Grafik).

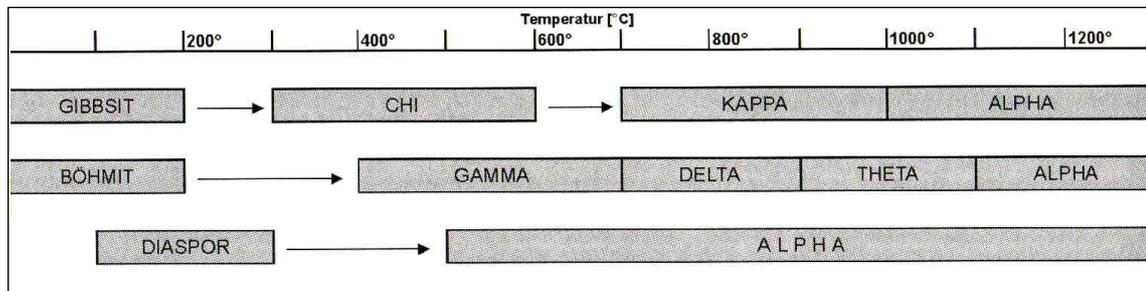


Abbildung 1: Bildung von Übergangstonerden basierend auf Aluminiumhydroxiden [8]

In der folgenden Tabelle sind Eigenschaften von Böhmit und Korund zusammengefasst.

Tabelle 1: Kristallographische Daten von Böhmit, und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [10]

Rohstoff	Böhmit (AlOOH)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Kristallklasse	orthorhombisch	Hexagonal
Raumgruppe	D17 / 2h	D6 / 3d
Gitterparameter	a=0,2868 nm	0,4759 nm
	b=0,1223 nm	
	c=0,3696 nm	1,2992 nm
Dichte	3,01 g/cm ³	3,98 g/cm ³

2.1.2 Übertriebenes Kornwachstum

Das Sintern von reinem Al_2O_3 erfolgt als Festphasensintern, wie es in Kapitel 2.7 beschrieben wird. Wie dort weiter zu lesen ist, geht das Sintern und Verdichten keramischer Werkstoffe meist mit Kornwachstum einher, speziell für Al_2O_3 ist das der Fall. Nach [11] kann zwischen „normalem Kornwachstum“ und übertriebenem Kornwachstum engl. (abnormal grain growth, AGG) unterschieden werden. Normales Kornwachstum führt zu einer gleichmäßigen, moderaten Vergrößerung der Körner, wobei die ursprüngliche Kornverteilung im Wesentlichen beibehalten wird. Übertriebenes Kornwachstum betrifft immer nur eine geringe Anzahl Körner, die auf Kosten der kleineren Körner immer weiter wachsen.

Frühe Untersuchungen mit sehr reinen Al_2O_3 -Rohstoffen zeigten, dass übertriebenes Kornwachstum nicht von größeren einkristallinen Keimen ausgelöst wird [12].

Der Zusatz von MgO im Bereich von 400-800 ppm verhindert das übertriebene Kornwachstum und ist Stand der Technik bei Al_2O_3 -Rohstoffen [8]. Der Mechanismus

dahinter ist jedoch nach wie vor nicht eindeutig geklärt. Die Erklärungsmodelle reichen von der Spinellbildung an den Korngrenzen [13], über die Verringerung der Beweglichkeit von intergranularen Flüssigphasen im nm-Bereich [14] bis hin zur Verringerung der Korngrenzbeweglichkeit [15]. Einigkeit scheint hingegen darüber zu bestehen, dass Verunreinigungen wie SiO_2 und CaO den Effekt auslösen, Al_2O_3 -Qualitäten mit Reinheiten von 99,999 Ms.-% Al_2O_3 (z.B. Sumitomo SKP-5N) zeigen kein übertriebenes Kornwachstum [14].

Eine inhomogene Verteilung der Verunreinigungen führt zu einem deutlich übertriebenerem Kornwachstum als große Körner oder Agglomerate im Ausgangsmaterial [16], was in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen an sehr reinen Al_2O_3 -Rohstoffen mit größeren einkristallinen Keimen steht [12]. Im Falle von hochreinen Al_2O_3 -Rohstoffen können Verunreinigungen aus der Ofenatmosphäre übertriebenes Kornwachstum auslösen [17].

Eine einfache Möglichkeit, AGG zu quantifizieren, ist die Bildung des Quotienten von maximaler Korngröße d_{max} zu mittlerer Korngröße d_{mean} im Gefüge. Liegt dieser Quotient über 2,718 (e , also die *Eulersche Zahl*), so liegt übertriebenes Kornwachstum vor [18, 19].

$$AGG \approx \frac{d_{max}}{d_{mean}} > e \quad \text{Formel (1)}$$

mit

- d_{max} : maximale Gefügekorngröße
- d_{mean} : mittlere Gefügekorngröße
- e : Eulersche Zahl (2,718)

Neben der Möglichkeit, AGG durch Zusatz von geringen Mengen an MgO zu vermeiden, wird z.B. unter [20] darauf hingewiesen, dass der Zusatz von <5 Vol.-% ZrO_2 ebenfalls AGG verhindert.

2.1.3 Optimierung von Al₂O₃-Werkstoffen

Eine gute Übersicht aus dem Jahre 1995 zu Al₂O₃-Keramiken, die dem Stand der Technik entsprechen, und Hochleistungsaluminiumoxidkeramiken ist unter [21] zu finden. Demnach können Al₂O₃-Keramiken in die folgenden Gruppen eingeteilt werden:

- konventionelle Al₂O₃-Keramiken:
 - Ausgangsrohstoffe:
 - d₅₀-Wert von 0,5-0,7 µm
 - spezifische Oberfläche nach BET zwischen 6 und 12 m²/g
 - Werkstoff
 - Gefügekorngrößen von 2-5 µm
 - relative Sinterdichten von 98,5-99,5 % TD
 - Biegefestigkeiten zwischen 300 und 450 MPa
 - Risszähigkeiten zwischen 3,2 und 4,0 MPa m^{0,5}
 - Härte (HV10-HV30) 15,0 bis 18,0 GPa
- Al₂O₃-Keramiken mit Submikrometer-Gefügen, hergestellt über Sol/Gel-Verfahren:
 - Ausgangsrohstoffe (Böhmit + 4 Ms.-% α-Al₂O₃-Keime):
 - d₅₀-Wert ca. 10 nm
 - spezifische Oberfläche nach BET zwischen 150-250 m²/g
 - Werkstoff
 - Gefügekorngrößen von ca. 0,5 µm
 - relative Sinterdichten von <98 % TD
 - Risszähigkeiten zwischen 3,3 und 4,5 MPa m^{0,5}
 - Härte (HV10-HV30) 18,0 bis 20,0 GPa
- Al₂O₃-Keramiken aus chemisch gefällten Tonerden:
 - Ausgangsrohstoff: chemisch gefällte Tonerde
 - d₅₀-Wert <0,3 µm
 - spezifische Oberfläche nach BET <15 m²/g
 - Reinheit 99,95-99,99 Ms.-% Al₂O₃)

Krell beschreibt Möglichkeiten, konventionelle Al_2O_3 -Keramiken zu verbessern. Ausgehend vom Stand der Technik, nämlich Al_2O_3 -Werstkoffen mit Gefügekorngrößen zwischen 2 und 5 μm , die aus sub- μm -Bayertonerden hergestellt wurden, wird als erste Zielgröße hin zu einer verbesserten Al_2O_3 -Keramik die Defektgröße (a_c) im Gefüge ausgemacht. Folgende Formel zeigt den Zusammenhang zwischen a_c und der herstellungsbedingten Ausgangsdefektgröße (a_0) und „einem von Gefüge, Belastungsregime und –medium abhängigen subkritischen Beitrag Δa “.

$$a_c = a_0 + \Delta a$$

Formel (2)

Die Folge sind zwei entgegen gesetzte Trends: Einerseits führt eine geringere Korngröße zu einer erhöhten Anzahl von Korngrenzen, die subkritisches Risswachstum erleichtern, somit die Festigkeit senken. Andererseits können Eigenspannungen (auch in nicht-kubischen, einphasigen Systemen), die sich durch die thermische Anisotropie beim Abkühlen von der Sintertemperatur bilden, besser durch viskoelastische Relaxation an den Korngrenzen abgebaut werden. Der Einsatz feinerer Rohstoffe birgt das Problem, sie homogen zu verarbeiten. Sol-Gel-Verfahren zur kommerziellen Herstellung von kompakten Bauteilen eignen sich nach Meinung von Krell aufgrund der hohen Schwindung und der nicht serientauglichen Verfahrenstechnik zum Zeitpunkt der Veröffentlichung (1995) nicht. Das Verpressen von Rohstoffen deutlich unterhalb von 1 μm führt zu unbefriedigenden Gründichten und Defekten nach dem Pressen. Durch Granulation werden andere Probleme wie Granulatrelikte erhalten. Diese Probleme werden auch durch aktuellere Arbeiten mit nanoskaligem ZrO_2 bestätigt [22]. Der Einsatz von Böhmit (AlOOH) unter Zusatz von 4 Ms.-% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Keimen im Bereich von 0,2 μm kann zur Bildung von Al_2O_3 -Keramiken mit einer mittleren Gefügekorngröße von 0,5 μm genutzt werden. Die Hürde für die kommerzielle Umsetzung ist hier die homogene Verteilung der Keime sowie die reproduzierbare Herstellung von größeren Proben bzw. Bauteilen >10 mm. Krell zieht das Fazit, dass die wirtschaftlich relevante Lösung zur Herstellung makroskopisch defektfreier Teile genauso wenig realistisch ist, wie die Verteilung der Keime auf Nanometerniveau, sodass das Potential der Sol/-Gel-Verfahren hier nur unvollständig ausgeschöpft werden kann. Die Verwendung von hochreinen Al_2O_3 -Rohstoffen (99,95-99,99 Ms.-% Al_2O_3) mit einer Korngröße <0,3 μm und einer spez. Oberfläche von <15 m^2/g , die über eine chemische Fällung hergestellt wurden, stellen eine Alternative zu Bayertonerden und Böhmiten dar. Aufgrund ihrer rel. geringen spezifischen Oberfläche können sie in einen keramischen Schlicker überführt werden und vorzugsweise über Druckguss oder Gel-Casting verarbeitet werden. Die Herstellung von Granulaten und das anschließende Verpressen (axial oder kalt-isostatisch) ist ebenfalls untersucht worden. Die folgende Abbildung zeigt die resultierende Festigkeit in Abhängigkeit von der Gefügekorngröße für die verschiedenen Formgebungsverfahren:

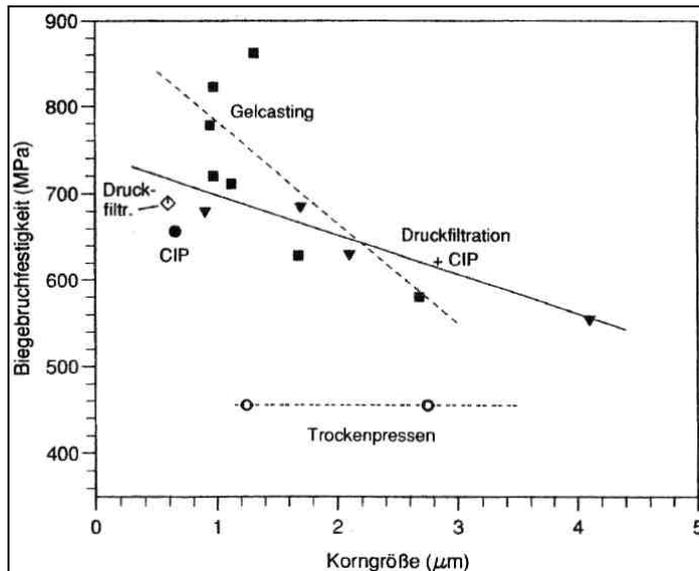


Abbildung 2: Abhängigkeit der Festigkeit von Korngröße und Formgebungsverfahren für Al_2O_3 -Keramiken auf Basis chemisch gefällter Rohstoffe [21]

Eine ähnliche Abhängigkeit der Festigkeit von der Gefügekorngröße wird unter [8] gefunden (siehe Abbildung 3):

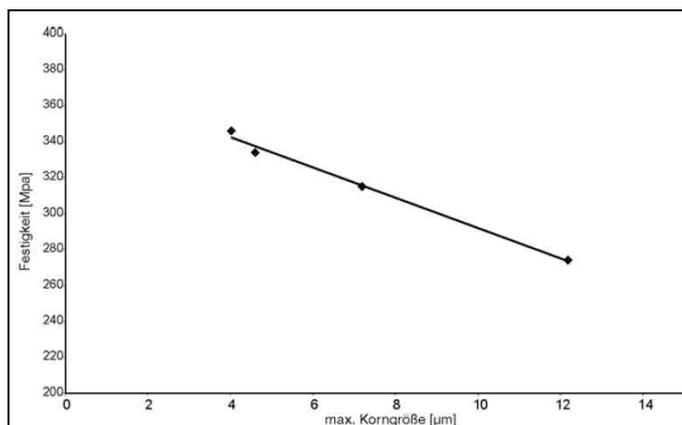


Abbildung 3: Abhängigkeit der Festigkeit von der maximalen Gefügekorngröße von Al_2O_3 -Keramiken [8]

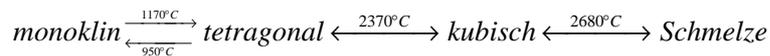
Höchste Festigkeiten werden über das Gelcasting erreicht, das Trockenpressen führt zu den geringsten Festigkeiten, hier ist im Gegensatz zu den anderen untersuchten Formgebungsverfahren auch kein positiver Effekt durch die Verringerung der Gefügekorngrößen erkennbar.

2.2 ZrO₂

2.2.1 Grundlagen

Grundlagen zu ZrO₂ und ZrO₂-Werkstoffen wurden vom Autor dieser Arbeit als Buchbeitrag unter [23] veröffentlicht. Ergänzend zu dieser Veröffentlichung wird hier auf grundlegendere Details zur Martensitischen Umwandlung sowie auf relevante Details bezogen auf diese Arbeit eingegangen. Weitere Übersichtsartikel finden sich unter [24-26].

Als derzeit einziger keramischer Werkstoff in der kommerziellen Anwendung wird bei ZrO₂ die Phasenumwandlung als Verstärkungsmechanismus eingesetzt. Als natürlicher oder chemisch reiner Rohstoff liegt ZrO₂ in der monoklinen Phase vor, die sich bei zunehmender Temperatur gemäß folgendem Schema umwandelt:



In der nachfolgenden Tabelle sind einige Eigenschaften der drei Modifikationen aufgeführt:

Tabelle 2: Kristallographische Daten der drei ZrO₂-Modifikationen [24]

	monoklin	tetragonal	kubisch
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P4 ₂ /nmc	F _m 3m
Gitterparameter	a=0,5156 nm	a=0,5094 nm	a=0,5124 nm
	b=0,5191 nm		
	c=0,5304 nm	c=0,5177 nm	
	β=98,9°		
Theoretische Dichte	5,83 g/cm ³	6,100 g/cm ³ (berechnet)	6,090 g/cm ³ (berechnet)

Die kristallografischen Strukturen der drei Modifikationen sind in Abbildung 4 zu sehen:

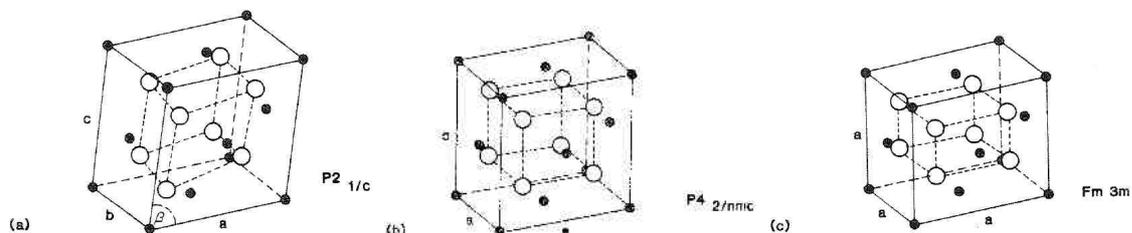


Abbildung 4: Kristallografische Strukturen der drei ZrO₂-Modifikationen [27]:
(a) monoklines ZrO₂, (b) tetragonales ZrO₂ und (c) kubisches ZrO₂

Die Volumenzunahme beim Phasenübergang von tetragonal zu monoklin beträgt 3-5 % [24], genauer gesagt 3 % bei 950 °C und 4,9 % bei Raumtemperatur [28], wodurch lange Zeit keine reinen ZrO₂-Keramiken hergestellt werden konnten. In aktuellen Entwicklungen ist es jedoch gelungen, sehr reaktive monokline ZrO₂-Pulver bei Temperaturen unterhalb der Phasenumwandlung zu sintern, wodurch der zerstörende Effekt der Phasenumwandlung hier nicht zum Tragen kommt [29]. Es ist möglich Gefügekorngrößen von 200-300 nm zu erhalten, die erzielbare Dichte liegt bei 99 % TD [30]. Die benötigte Energie zur Umwandlung der monoklinen in die tetragonale Phase beträgt 1,42 kcal/mol [24].

Die Umwandlung der tetragonalen in die monokline Modifikation erfolgt bei reinem ZrO₂ bei ca. 950 °C. Die Zugabe von Y₂O₃ verringert diese Temperatur, HfO₂ hingegen erhöht sie [24]. Da HfO₂ auf Grund seiner großen Ähnlichkeit in Atomdurchmesser und Atommasse zum ZrO₂ eine lückenlose Mischkristallreihe mit ZrO₂ bildet, kann es auch in der weiteren Verarbeitung nie 100 % voneinander getrennt werden. Auch HfO₂ liegt bei Raumtemperatur in der monoklinen Phase vor und wandelt bei steigenden Temperaturen in die tetragonale und schließlich in die kubische Phase um. Da die Umwandlungstemperaturen durchweg höher liegen als die von ZrO₂, führt der Zusatz von HfO₂ zu einer Erhöhung der Umwandlungstemperaturen von ZrO₂ [31]. Die Umwandlungstemperaturen von HfO₂ sind nachfolgend aufgezeigt:



Der t/m-Modifikationswechsel kann als so genannte Umwandlungsverstärkung zur Erhöhung von Festigkeit und Risszähigkeit von Keramiken eingesetzt werden. Hierzu ist es jedoch notwendig, dass die Umwandlung nicht spontan beim Abkühlen der Keramik erfolgt, sondern gezielt eingesetzt wird. Durch Zugabe von stabilisierenden Oxiden ist es möglich, den Phasenübergang von tetragonal nach monoklin zu beeinflussen. Nach [24] müssen die stabilisierenden Ionen einen geeigneten Atomradius und eine Löslichkeit im Mischkristallgitter besitzen um eine tetragonale oder kubische Phase zu erzeugen. Erste Veröffentlichungen zur Umwandlungsverstärkung von ZrO₂ stammen aus dem Jahre 1965 [32]. Spätestens 1975 durch einen Artikel mit dem Titel „Ceramic steel?“ in Nature [33] wurde das Thema einer breiten Öffentlichkeit bekannt gemacht, hier wurde ZrO₂ durch MgO stabilisiert (Mg-PSZ). Darauf folgend wurde weltweit am Thema ZrO₂ und seiner Umwandlungsverstärkung geforscht, vor allem in Japan [24]. Erste Veröffentlichungen über hochfeste ZrO₂-Keramiken unter Einsatz von Y₂O₃ (Y-TZP) stammen aus dem Jahre 1977 [34]. Das hohe Interesse an ZrO₂-Keramiken in den Jahren 1980 bis 1992 spiegelt sich in Konferenzen unter dem Titel „Science and Technology of Zirconia“ wider, deren Ergebnisse in sehr umfangreichen Konferenzbänden zusammengefasst wurden [35-39].

Da die Eigenschaften des tetragonal / monoklinen Phasenwechsels des ZrO_2 große Übereinstimmungen mit dem von Stählen hat, wird auch dieser Effekt als martensitische Umwandlung bezeichnet [40] (siehe Kapitel 2.3).

Zur Nutzung der t/m-Umwandlung von ZrO_2 muss es gelingen, diesen Phasenwechsel zu kontrollieren. Dies geschieht durch Zugabe von stabilisierenden Oxiden. Für Anwendungen als Strukturkeramik werden zwei unterschiedliche ZrO_2 -Typen unterschieden: Zum einen teilstabilisiertes ZrO_2 (partially stabilized zirconia, PSZ) zum anderen der Tetragonale Zirconia Polykristall (TZP). Durch Erhöhung der Zugabemengen der stabilisierenden Oxide kann die kubische Modifikation bis zur Raumtemperatur stabilisiert werden. Dieser Werkstoff wird als vollstabilisiertes ZrO_2 (fully stabilized zirconia, FSZ) bezeichnet und auf Grund seiner Hochtemperaturionenleitfähigkeit als Funktionskeramik eingesetzt. Seine mechanischen Eigenschaften besitzen untergeordneten Stellenwert, weshalb dieser Werkstoff nicht für Strukturkeramiken eingesetzt wird.

Die folgende Abbildung zeigt exemplarisch Gefügebildungen von ZrO_2 -Werkstoffen [41]:

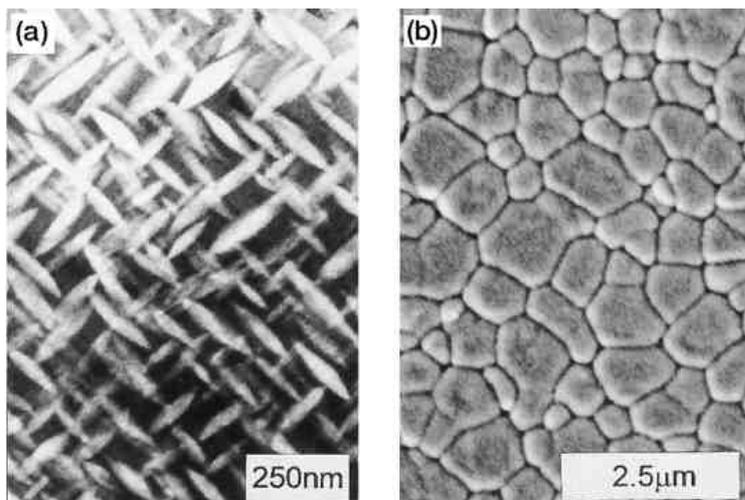


Abbildung 5: Typische Gefüge der beiden gängigen Typen von ZrO_2 -Keramiken [41]: (a) TEM-Aufnahme von tetragonalen Ausscheidungen in einem Mg-PS, (b) REM-Aufnahme eines Y-TZP

In einem PSZ-Werkstoff liegen Partikel der tetragonalen Modifikation in einer Matrix aus kubischem ZrO_2 vor. Das Grundprinzip des teilstabilisierten ZrO_2 ist ein Zweistoffsystem zwischen ZrO_2 und einem weiteren Oxid wie MgO oder CaO . Im Gefüge finden sich linsenförmige, tetragonale Partikel in einer kubischen Matrix.

Die Stabilisierung der tetragonalen Phase bis zur Raumtemperatur kann durch Zusatz von verschiedenen Elementen wie Y_2O_3 und CeO_2 erfolgen, oder durch Einsatz von ZrO_2 in einem anderen keramischen Werkstoff, wie es in ZTA-Keramiken der Fall ist (siehe Kapitel 2.4).

2.2.2 Stabilisierung der tetragonalen Phase in ZrO_2 -Keramiken

Im Fokus dieser Arbeit stehen ZTA-Keramiken. Ihre Eigenschaften werden von der t/m-Umwandlung der enthaltenen ZrO_2 -Partikel beeinflusst. Diese Umwandlung beeinflusst maßgeblich die Eigenschaften von TZP-Keramiken, weshalb an dieser Stelle auf den Stand der Forschung hierzu eingegangen wird.

Der Einsatz von TiO_2 als Stabilisierer wurde unter [42] getestet, wobei festgestellt wurde, dass trotz eines günstig liegenden Bereiches einer festen Lösung die tetragonale Phase nicht bis zur Raumtemperatur stabilisiert werden konnte. Die Begründung hierfür liegt darin, dass TiO_2 das Kornwachstum der ZrO_2 -Partikel fördert, wodurch diese während der Abkühlung bereits in die monokline Modifikation umwandeln. Unter [43] konnte die Bildung von stängeligen $ZrTiO_4$ -Aggregaten in Y_2O_3 - TiO_2 - ZrO_2 -Mischungen nachgewiesen werden, die zu einer Stabilisierung der tetragonalen Phase führten.

Nachdem erste erfolgreiche Versuche die Herstellung von TZP-Keramiken in Aussicht gestellt hatten [34], wurde der Gehalt an Y_2O_3 variiert und der Einfluss auf die resultierenden Keramiken untersucht. In [44] wurde der Y_2O_3 -Gehalt zwischen 2 und 6 mol% in dicht gesinterten Keramiken variiert und die Festigkeiten sowie Risszähigkeiten bestimmt (siehe folgende Abbildung).

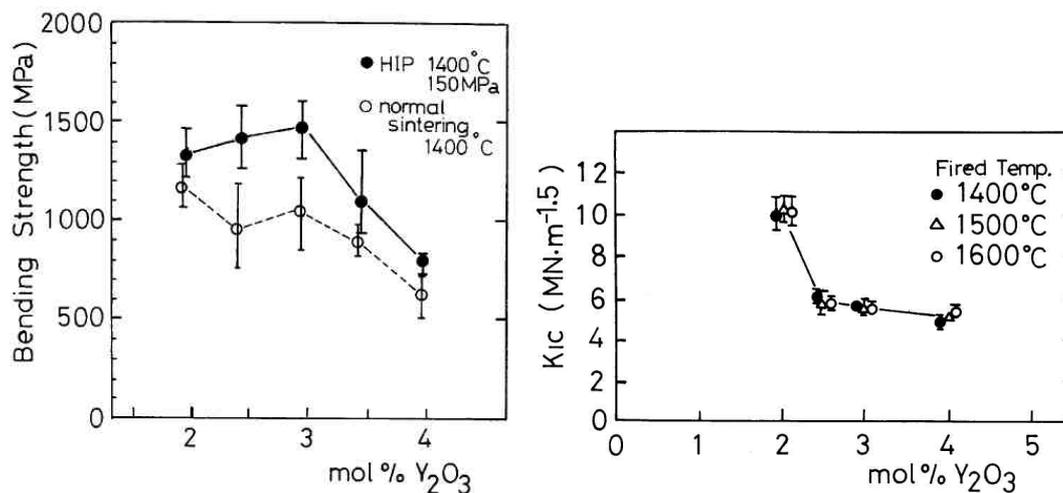


Abbildung 6: Abhängigkeit der Biegefestigkeit (links) und Risszähigkeit (rechts) vom Y_2O_3 -Gehalt einer Y-TZP-Keramik [44]

Die Möglichkeit zur Modifikationsänderung eines tetragonalen ZrO_2 -Teilchens ist abhängig von seiner Korngröße. Je geringer diese ist, umso höhere Spannungen sind notwendig, um einen Wechsel in die monokline Phase zu initiieren. Durch Zusatz von Al_2O_3 kann das Kornwachstum des ZrO_2 gehemmt werden, wodurch extreme Festigkeiten (bis zu 2.400 MPa) und Risszähigkeiten (bis $17 \text{ MPa m}^{0,5}$) erreicht werden können [45]. Diese Werkstoffe werden als ATZ-Keramiken (alumina toughened zirconia) bezeichnet.

Die überragenden mechanischen Eigenschaften von Y-TZP-Keramiken können nur dann erreicht werden, wenn im Gefüge ausreichend große Spannungen aufgebaut werden können. Dies wiederum ist um so besser möglich, je geringer die Porosität des Werkstoffes ist, bzw. je höher seine relative Dichte. Durch unterschiedlich starkes Verpressen von 2,5 mol.-% Y-TZP-Pulver wurden Probekörper mit unterschiedlicher Sinterdichte erhalten (siehe Abbildung 7 [46]). Je höher die erreichte Dichte, umso höher ist der tetragonale Anteil in der TZP-Keramik, was Voraussetzung für hohe Festigkeiten durch die Umwandlungsverstärkung ist.

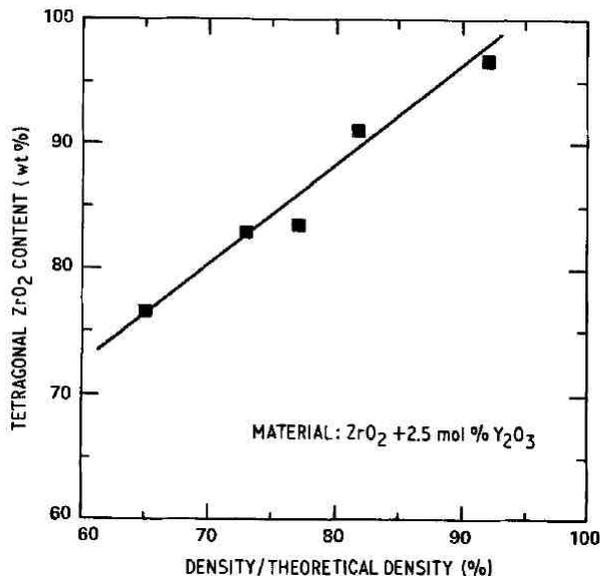


Abbildung 7: Abhängigkeit des tetragonalen Anteils von der relativen Dichte einer 2,5 mol% Y-TZP-Keramik [46]

Eine Erhöhung der Festigkeit, Härte und Risszähigkeit von Y-TZP-Keramiken wird durch Zusatz von Cr_2O_3 erzielt, das plättchenförmig im ZrO_2 -Gefüge vorliegt [47].

Wie bereits erwähnt, führt die Stabilisierung mit CeO_2 ebenfalls zu einem TZP. Die resultierende Festigkeit ist gegenüber einem Y-TZP-Werkstoff deutlich geringer, die Risszähigkeit erreicht jedoch die höchsten Werte für keramische Werkstoffe [48]. Das als Verunreinigung im ZrO_2 typischerweise enthaltene SiO_2 kann durch Zusatz von Al_2O_3 zu Mullit reagieren, wodurch sich Festigkeiten und Risszähigkeiten erhöhen [49]. Durch den Al_2O_3 -Zusatz verringert sich die Korngröße, was auf einen Pinning-Effekt analog zu [50] zurückgeführt wird. Die gemessenen Festigkeiten steigen deutlich, vor allem bei höheren Temperaturen durch Vermeidung der SiO_2 -reichen Glasphase an den Korngrenzen, was ein Kriechen verhindert. Risszähigkeiten steigen ebenfalls. Nach [51] ist die Umwandlungszone bei Ce-TZP-Keramiken mit ca. 200 μm sehr groß, wohingegen sie bei Y-TZP-Keramiken mit 5 μm um ein Vielfaches kleiner ist [52]. Dies wird begründet mit relativ geringen kritischen Umwandlungsspannungen, die für die t/m-Umwandlung der Ce-TZP notwendig sind. Hierdurch sind die Keramiken zwar weniger anfällig gegenüber Fehlstellen im Gefüge, die Festigkeit ist jedoch vergleichsweise gering.

Es ist zu erwähnen, dass die sehr positiven Eigenschaften von ZrO_2 -Keramiken mit zunehmender Temperatur abnehmen, da die Stabilität der tetragonalen Phase mit zunehmender Temperatur zunimmt und die chemische Triebkraft für die t/m-Umwandlung abnimmt [53]. In der folgenden Abbildung ist dies exemplarisch für eine Mg-PSZ-Keramik gezeigt:

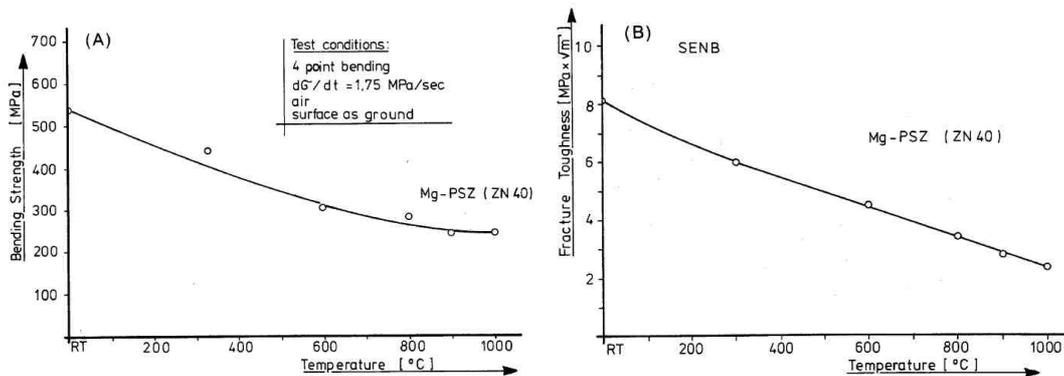


Abbildung 8: Abhängigkeit der Festigkeit (links) und der Risszähigkeit (rechts) einer Mg-PSZ-Keramik in Abhängigkeit von der Prüftemperatur [54]

Weiterhin wird immer wieder darauf hingewiesen, dass die festigkeitserhöhende und risssteigernde Wirkung des ZrO_2 nur dann zum Zuge kommt, wenn es gelingt, Poren und Lunker auf ein Minimum zu beschränken. Nur dann können ausreichende Spannungen innerhalb des Gefüges aufgebaut werden, die für die Umwandlungsverstärkung notwendig sind [27, 41].

Es ist bekannt, dass durch Schleifen der Oberfläche von ZrO_2 -haltigen Körpern, eine Phasentransformation von tetragonal nach monoklin hervorgerufen wird. Zu erklären ist dieser Effekt mit der eingebrachten Energie des Schleifens, wodurch die Phasenumwandlung induziert wird. Nach [55] kann eine solche Umwandlung entfernt werden, indem die Oberfläche nach dem Schleifen mittels Diamantpaste poliert wird. Dieser Effekt wird auch durch Grathwohl [52] beschrieben: wird von einer geschliffenen Y-TZP-Oberfläche eine Lage von $5\ \mu\text{m}$ durch Polieren entfernt, so ist in dieser Ebene nur noch tetragonales ZrO_2 zu finden.

2.3 Die tetragonal-monokline Umwandlung von ZrO_2

Grundlage aller Arbeiten mit ZrO_2 ist das Vorhandensein der drei Modifikationen. In den drei folgenden Unterkapiteln sollen die Grundlagen kurz zusammengefasst werden. In Kapitel 2.3.4 werden die darauf besierenden Verstärkungsmechanismen kurz vorgestellt.

2.3.1 Polymorphie von ZrO_2

Wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, kann ZrO_2 in Abhängigkeit von der Temperatur in drei verschiedenen Modifikationen vorkommen, was als Polymorphie bezeichnet wird. In der Kristallographie sind solche polymorphe Umwandlungen bekannt, die nach *Buerger* [56] in vier Haupt-Typen mit Unter-Typen unterschieden werden:

- 1 Transformationen in erster Koordination (Änderung der nächsten Nachbarn, also der Koordinationszahl)
 - 1.1 Dilatative (displazive) Umwandlungen (z.B. NaCl-Typ in CsCl-Typ)
 - 1.2 Rekonstruktive Umwandlungen (z.B. Aragonit in Calcit)
- 2 Transformationen in zweiter Koordination (Änderung der übernächsten Nachbarn)
 - 2.1 Displazive Umwandlungen (Dichte sinkt, Symmetrie steigt, schnelle Umwandlung bei geringem Energieaufwand, z.B. Tiefquarz zu Hochquarz)
 - 2.2 Rekonstruktive Umwandlungen (hoher Energieaufwand, langsame Umwandlung, z.B. Hochquarz zu Hochtridymit)
- 3 Transformation durch Ordnung-Unordnung (Ordnungseffekt durch Bildung von Überstrukturen beim Abkühlen, z.B. Cu, Au-Mischkristall)
- 4 Transformationen durch Änderung des Bindungscharakters (sehr langsame Transformation z.B. Diamant zu Graphit)

Displazive Umwandlungen können deshalb sehr schnell ablaufen, da nur Bewegungen innerhalb des Gitters erfolgen, größere Umplatzierungen würden Diffusion voraussetzen, was eine deutlich längere Zeit beansprucht.

Die Grundlage für das Vorhandensein solcher polymorpher Umwandlungen ist die freie Energie nach Gibbs. Ein System ist immer bestrebt, den Zustand der geringsten Energie einzunehmen. Welche Modifikation bei gegebener Temperatur und Druck die geringste freie Energie besitzt, kann nach folgender Formel berechnet werden:

$$G = E + pV - TS \qquad \text{Formel (3)}$$

mit

G = freie Energie nach Gibbs

E = innere Energie

p = Druck

V = Volumen

T = Temperatur

S = Entropie der Modifikation

In Abbildung 9 ist die freie Energie und die innere Energie von drei Modifikationen eines Stoffes bei steigender Temperatur aufgetragen. Die beiden gestrichelten Linien markieren die Temperatur von Modifikationsänderungen [57].

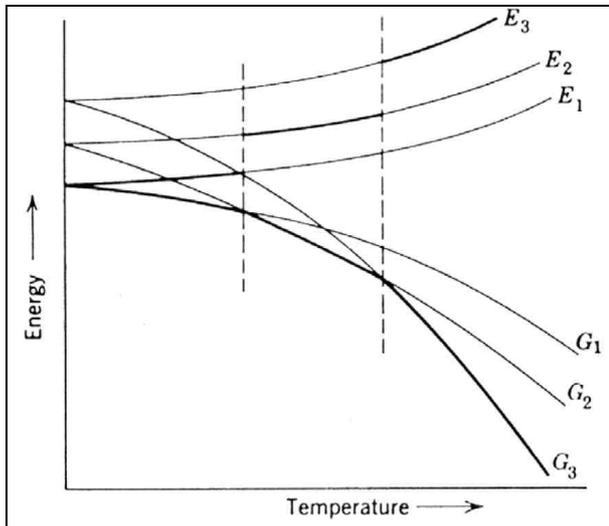


Abbildung 9: Zusammenhang zwischen freier Energie (G) und innerer Energie (E) polymorpher Stoffe [57, 58]

Die reversible Umwandlung zwischen der tetragonalen und monoklinen Phase des ZrO_2 (t/m-Umwandlung) zählt zu den displaziven Umwandlungen zweiter Koordination. Die hier vorkommende Hysterese ist nach [57] auf eine Verzögerung durch die erforderliche Keimbildung zurückzuführen. Das bei Raumtemperatur vorhandene tetragonale ZrO_2 in der Al_2O_3 -Matrix von ZTA-Keramiken stellt einen metastabilen Zustand dar, da der hydrostatische Druck der Al_2O_3 -Matrix die Umwandlung der ZrO_2 -Partikel verhindert. Die Umwandlung kann dann erfolgen, wenn dem System die fehlende Energie zugeführt wird, also z.B. durch eine angelegte Biegespannung oder einen Riss.

2.3.2 Die Martensitische Umwandlung

Die Martensitische Umwandlung bezieht sich ursprünglich auf die temperaturabhängige Umwandlung eines Eisen-Kohlenstoff-Mischkristalles, also eines Stahls, und ist nach dem deutschen Werkstoffkundler Adolf Martens (1850 bis 1914) benannt. Ausgehend vom γ -Mischkristall, dem Austenit, wird dieser von einer Temperatur zwischen 700 °C und 800 °C abgekühlt. Durch eine hohe Abkühlgeschwindigkeit bilden sich in Abhängigkeit von der Temperatur die neuen Phasen Bainit und Martensit. Für die Bildung beider Phasen gibt es eine Starttemperatur: B_s und M_s . Während die Umwandlung in Bainit Diffusionsvorgänge voraussetzt, also eine starke Abhängigkeit

von der Temperatur besitzt, bildet sich Martensit bei einer festgelegten Temperatur, die lediglich von Gehalten an Kohlenstoff oder anderen Legierungselementen des Stahles abhängig ist. Die martensitische Umwandlung ist somit **diffusionslos** und bedeutet den Übergang des kubisch-flächenzentrierten Gitters des γ -Eisens in das kubisch-raumzentrierte Gitter des α -Eisens [59]. Diese Umwandlung geht mit einer Volumendehnung von 3-5 Vol.-% einher. Die entstehenden Spannungen im Gefüge werden durch **Gleitung und Zwillingsbildung** abgebaut [60] (siehe Abbildung 10).

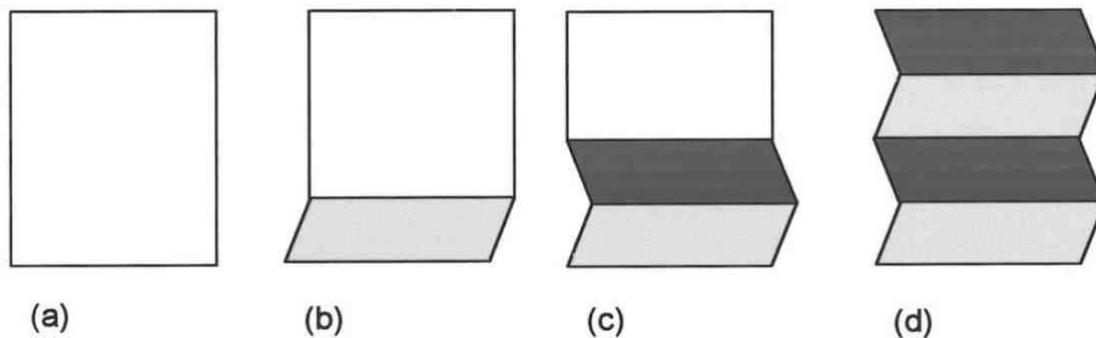


Abbildung 10: Umwandlung eines tetragonalen ZrO_2 -Teilchens (a) durch Gleitung (b) und Zwillingsbildung (c) bis zur vollständigen Umwandlung (d) [41]

Eine Verzögerung oder Unterkühlung ist nicht möglich. Durch Zulegieren von z.B. Mangan oder Nickel zu Stählen kann M_s bis unter Raumtemperatur verschoben werden, sodass nahezu 100 % Austenit im Gefüge erhalten werden kann. Diese Partikel können durch Zuführung von mechanischen Spannungen zum Umwandeln gebracht werden, was als **spannungsinduzierte Umwandlung** bezeichnet wird. Ein Halten der Temperatur unterhalb M_s führt zum Erliegen der martensitischen Umwandlung, da ein Gleichgewicht innerhalb des Gefüges erreicht ist. Erst bei weiterem Absenken der Temperatur kann neuer Martensit gebildet werden [59]. Dieses Verhalten wird als **athermisch** bezeichnet.

Die Temperaturen, bei denen die Phasenumwandlungen stattfinden, werden mit den Kürzeln A_s und A_f für *start* und *finish* der austenitischen Umwandlung bezeichnet, im Deutschen werden die Begriffe Austenit-Starttemperatur und Austenit-Endtemperatur verwendet. M_s und M_f stehen analog dazu für *start* und *finish* der martensitischen Umwandlung, im Deutschen als Martensit-Starttemperatur und Martensit-Endtemperatur bezeichnet (siehe Abbildung 11). Die jeweiligen Temperaturen sind so definiert, dass z.B. bei M_s 1 % des Gefüges in der martensitischen Modifikation vorliegen, bei M_f dementsprechend 99 % martensitische Phase vorhanden ist [60]. Die folgende Abbildung zeigt diese Temperaturen in Bezug auf ZrO_2 :

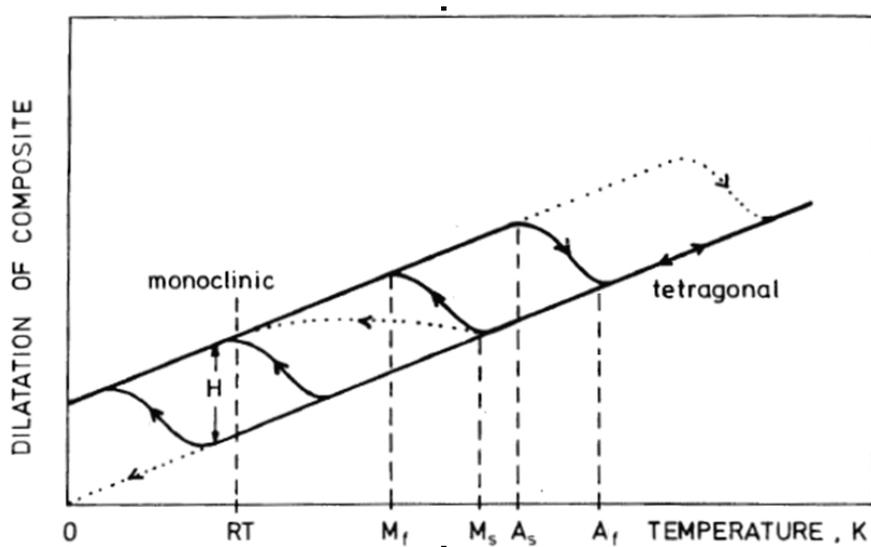


Abbildung 11: Typische Dilatometerkurve einer Y-TZP-Keramik mit Angabe von M_s , M_f , A_s und A_f nach [61]

Anwendungen der martensitischen Umwandlung in Stählen finden sich z.B. in Dualphasenstählen. Bei diesem Werkstofftyp liegt maximal 20 % harter Martensit inselförmig an den Korngrenzen einer relativ weichen ferritischen Matrix vor. Der Martensit wurde durch gezielte Abkühlung während der Herstellung aus Austenit gebildet, was mit einer Volumendehnung einher geht (siehe oben). Diese führt zu einer Verspannung innerhalb des Gefüges. Verformungen dieses Werkstoffes werden mit Fließen der ferritischen Matrix ausgeglichen. Versetzungen sind die Folge, die jedoch relativ schnell durch die eingelagerten Martensitphasen gestoppt werden, wodurch eine hohe Verfestigung bei Kaltverformung erreicht wird [60, 62, 63].

Die Weiterentwicklung der Dualphasenstähle sind TRIP-Stähle (TRansformation Induced Plasticity, also umwandlungsinduzierte Plastizität). Sie enthalten bei Raumtemperatur die Phasen Ferrit, Bainit und ca. 10-15 % metastabilem Austenit, der erst unterhalb von Raumtemperatur bzw. durch Zuführung von Spannungen in Martensit umwandelt. Hierdurch erfolgt die Umwandlung in Austenit, was mit einer Volumendehnung verbunden ist. Es resultiert eine sehr hohe Zähigkeit bei hoher Festigkeit [60, 62, 63]. Die Analogie zu keramischen Systemen mit ZrO_2 ist deutlich zu erkennen. In einer aktuellen Arbeit wurde diese Analogie genutzt, um Stähle mit Mg-PSZ-Partikeln zu verstärken [64].

2.3.3 Die t/m-Umwandlung von ZrO_2 als Martensitische Umwandlung

Auf Grund der großen Ähnlichkeit zur Martensitischen Umwandlung von Stählen, wird auch im Falle von ZrO_2 dieser Begriff verwendet. Als erste Literaturstelle, in der diese Entdeckung beschrieben wird, gilt [40]. Hier wird auch klar darauf hingewiesen, dass

z.B. die Umwandlung von Tief- in Hochquarz der gleichen kristallografischen Polymorphie wie ZrO_2 entspricht. Darüber hinausgehend zeigt die ZrO_2 -Umwandlung aber die Ähnlichkeiten zum Martensit, wie eine Volumendehnung beim Abkühlen und vor allem die Fähigkeit des Gefüges, die entstehenden Spannungen aufzunehmen um die Umwandlung zu unterdrücken. Hinzu kommt sicher noch, dass die Untersuchung der ZrO_2 -Keramiken oft durch Materialwissenschaftler durchgeführt wurden, die aus dem Bereich der Metalle kamen und entsprechend die typische Nomenklatur der Metalle, anstatt die der keramischen Werkstoffe hierauf anwendeten. Als Beispiel sei hier das Max Planck Institut für Metallforschung in Stuttgart genannt [36, 65-68].

Analog zu Abbildung 10 kann durch Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy*, AFM) die martensitische Umwandlung in ZrO_2 -Systemen bildlich dargestellt werden. Abbildung 12 zeigt links das Relief auf 3Y-TZP-Körnern, die durch Gleitung der ZrO_2 -Kristallebenen entstanden sind, im rechten Bild ist eine deutliche Zwillingsbildung in 3Y-TZP-Kristallen erkennbar [69].

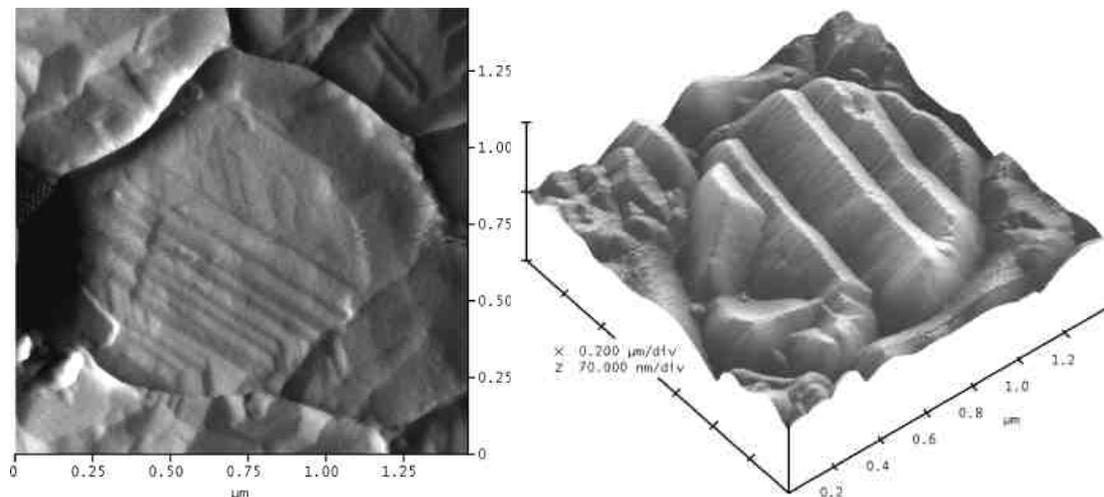


Abbildung 12: Martensitische Umwandlung eines tetragonalen ZrO_2 -Teilchens durch Gleitung (links) und Zwillingsbildung (rechts) in Y-TZP-Keramiken [69]

Für reines ZrO_2 existiert eine kritische Korngröße, unterhalb derer keine temperaturaktivierte Umwandlung der tetragonalen Modifikation in die monokline Modifikation zu beobachten ist [65]. Diese wird mit d_c abgekürzt. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über d_c -Werte verschiedener ZrO_2 -haltiger Systeme. Nach [70] ist d_c in ZTA-Keramiken abhängig vom E-Modul (siehe Abbildung 19 rechts). Da in der Tabelle aber vollkommen unterschiedliche Matrixkeramiken verglichen werden, ist der Grund für die stark unterschiedlichen d_c -Werte wohl vor allem in der Festigkeit der Matrix begründet: Je höher diese ist, umso höhere Kräfte kann sie den ZrO_2 -Partikeln entgegensetzen.

Tabelle 3: d_c -Werte von ZrO_2 in unterschiedlichen Matrix-Systemen (nach [61])

Matrix	d_c [μm]	ZrO_2 -Gehalt [Vol.-%]
Al_2O_3	0,52	16
Mullit	1	22
Spinell	0,8-1,0	17,5
Si_3N_4	< 0,1	15
Mg-PSZ	0,1-0,2	8,1 mol-% MgO

ZrO_2 ist unter den Keramiken der bekannteste Werkstoff, der eine martensitische Umwandlung erfährt. Unter [35] sind die Effekte im Bezug auf ZrO_2 sehr ausführlich erklärt. Da Phasenumwandlungen bei keramischen Werkstoffen sehr häufig anzutreffen sind, liegt es nahe, diese Umwandlungen ebenfalls zur Erhöhung von Festigkeit und Risszähigkeit zu nutzen. Nur die wenigsten Umwandlungen besitzen martensitischen Charakter, der nach [28] wie folgt kurz zusammengefasst werden kann:

1. diffusionslose Umwandlung
2. athermale Umwandlung
3. gemeinsame Gitterebene zwischen den beiden umgewandelten Gitterbereichen
4. spannungsinduzierbare Umwandlung

In [28] werden Alternativen zu ZrO_2 bewertet, die eine ähnliche umwandlungsverstärkende Wirkung in Keramiken erzielen könnten (siehe Tabelle 4). Grundsätzliches Kriterium ist das Vorhandensein einer martensitischen Umwandlung, darüber hinaus sollte die Umwandlung während der Abkühlung zu einer Volumendehnung führen, da ansonsten Zugspannungen im Gefüge aufgebaut werden, was eine Umwandlungsschwächung anstatt einer Umwandlungsverstärkung zur Folge hätte. Beste Aussichten scheinen die Oxide der Lanthanidengruppe zu besitzen, speziell Sm_2O_3 bis Dy_2O_3 , die z.B. mit CaO oder SrO stabilisiert werden. Aber auch Ca_2SiO_4 (Enstatit), NiS oder $LuBO_3$ erfüllen die Voraussetzungen. Wird in diesem Artikel noch darauf verwiesen, dass HfO_2 nicht für die Umwandlungsverstärkung genutzt werden kann, so kann unter [71] gelesen werden, dass die Ähnlichkeit zwischen ZrO_2 und HfO_2 sich auch auf deren martensitische Umwandlung bezieht. Bis heute hat sich jedoch lediglich ZrO_2 in größerem Maßstab zur Umwandlungsverstärkung etabliert.

Tabelle 4: Mögliche Alternativen zu ZrO_2 als Umwandlungsverstärker in keramischen Werkstoffen (nach [28])

Verbindung	Kristallsymmetrien	T_0 [$^{\circ}\text{C}$]	Wechsel	
			ΔV [%]	Winkel [$^{\circ}$]
ZrO_2	tetragonal \rightarrow monoklin	950	+4,9	9
Ln_2O_3	Monoklin \rightarrow kubisch	600-2200	+8 bis +10	10
$2CaO \cdot SiO_2$	monoklin \rightarrow orthorombisch	490	+12	4,6
NiS	rhomboedrisch \rightarrow hexagonal	379	+4	
$LuBO_3$	hexagonal \rightarrow rhomboedrisch	1310	+8	

2.3.4 Verstärkungsmechanismen

Die Festigkeit einer monolithischen Keramik wird bestimmt durch ihre chemische Zusammensetzung, die Größe ihrer Gefügebestandteile und nicht zuletzt durch ihren Phasengehalt. Die Festigkeit von einphasigen Keramiken wie beispielsweise Al_2O_3 oder RSiC hängt in erster Linie von der Größe ihrer Gefügebestandteile ab, also der Körner und der Fehlstellen. Besteht eine Keramik aus zwei Phasen, so beeinflussen sich die beiden Phasen durch ihre unterschiedlichen Eigenschaften z.B. hinsichtlich ihrer thermischen Dehnung oder ihres E-Moduls, was in Spannungen resultiert. Im Falle von ZrO_2 ist die Möglichkeit einer Modifikationsänderung gegeben, die entweder temperatur- oder spannungsaktiviert sein kann. Durch diese Modifikationsänderung wurde mit der Erforschung des ZrO_2 eine völlig neue Möglichkeit zur Verstärkung keramischer Werkstoffe aufgegriffen, die nachfolgend beschrieben werden soll.

Es wird der Fall betrachtet, dass ein Riss in eine Keramik mit metastabil vorhandenem $t\text{-ZrO}_2$ eindringt. Der Riss stellt die Aktivierungsenergie bereit um das metastabil vorliegende ZrO_2 in die energetisch günstigere monokline Modifikation zu überführen. Dabei erhöht sich das Volumen des ZrO_2 -Teilchens um 4 %, wodurch es eine Druckspannung in das umgebende Gefüge einbringt. Der Riss wird also eingeklemmt und kann nicht weiter im Gefüge verlaufen. Zudem werden Mikrorisse rund um das ZrO_2 -Teilchen erzeugt, die einen ankommenden Riss so weit verzweigen, dass seine Energie verzehrt wird.

Für ZrO_2 -haltige Keramiken können drei verschiedene Abschirmmechanismen ausgemacht werden, die zur Risszähigkeit beitragen, eine vierte kann bei zweiphasigen Gefügen ausgemacht werden:

- Umwandlungsverstärkung (transformation toughening, ΔK_{cT})
- Mikrorissverstärkung (transformation induced microcrack toughening ΔK_{cM})
- Rissabschirmung (crack deflection toughening, ΔK_{cD})
- Rissverzweigung

Bei Temperaturen von 200-1000 °C wird ein ferroelastischer Übergang („ferroelastic transition“) als eine weitere Möglichkeit zur Zähigkeitssteigerung diskutiert, dessen Beitrag zur Gesamtrisszähigkeit bei 3-4 $\text{MPa m}^{0,5}$ liegen soll [72].

Die Mikrorissverstärkung führt zu einer Erhöhung der Zähigkeit, jedoch zu einer Herabsetzung der Festigkeit, während die Umwandlungsverstärkung zur Erhöhung von Festigkeit und Zähigkeit führt.

Meist wird ein Werkstoff so konzipiert, dass nur ein Verstärkungsmechanismus genutzt werden soll (z.B. Umwandlungsverstärkung im Falle von Y-TZP oder Mikrorissverstärkung durch Einsatz von unstabiliertem ZrO_2 mit einer Korngröße $>d_c$).

2.3.4.1 Mikrorissbildung

Beim Abkühlen einer ZrO_2 -haltigen Keramik unterhalb M_s können tetragonale Teilchen in die monokline Phase umwandeln. Damit verbunden ist eine Volumenvergrößerung der ZrO_2 -Teilchen (s.o.). Hierdurch werden Spannungen im Gefüge erzeugt, die Mikrorisse rund um die ZrO_2 -Teilchen erzeugen können. Voraussetzung hierfür ist einerseits, dass die ZrO_2 -Partikel in einer dichten Matrix vorliegen, andererseits, dass die eingebrachten Spannungen die Festigkeit der Matrix übersteigen und dadurch die Risse verursachen.

Mikrorisse alleine können die Festigkeit von keramischen Werkstoffen nicht erhöhen, jedoch ihre Risszähigkeit. Ein zu hoher Anteil an Mikrorissen kann durch Vereinigung zu kritischen Rissen das Gefüge dermaßen schwächen, dass der positive Effekt nicht mehr zum Tragen kommt [73].

2.3.4.2 Spannungsinduzierte Umwandlungsverstärkung

Die Umwandlung des tetragonalen ZrO_2 beim Abkühlen erfolgt im Idealfall bei 950 °C . Sie ist aber, wie weiter oben beschrieben, abhängig von der Korngröße und von dem umgebenden Gefüge. Bei gegebener Korngröße steigt der Drang von ZrO_2 -Partikeln mit sinkender Temperatur sich in die monokline Modifikation umzuwandeln. Die umgebende Matrix übt eine große Gegenkraft auf das tetragonale ZrO_2 -Teilchen aus, so kann es die Modifikationsänderung nicht durchführen, da diese mit einer Volumenvergrößerung einhergeht, die hier nicht möglich ist. Also liegt das ZrO_2 -Teilchen metastabil innerhalb einer Druckzone vor, eingefasst von der umgebenden Matrix. Wenn ein Riss in das System eindringt, werden zwei Bedingungen verändert: Zum einen stellt er die Aktivierungsenergie bereit, die notwendig für die t/m-Umwandlung ist. Zum anderen herrschen rund um die Rissspitze Zugspannungen, die sich durch die vorliegende Druckspannung der tetragonalen ZrO_2 -Teilchen ausgleichen können. Als Folge wird das tetragonale ZrO_2 -Teilchen sich in seine monokline Form umwandeln können, wodurch sich sein Volumen vergrößert. Dem Riss wird hierdurch einerseits Energie entzogen, andererseits verschließt das jetzt größere ZrO_2 -Teilchen ihm den Weg, er wird gestoppt.

2.3.4.3 Rissabschirmung (Crack deflection)

Rissabschirmung bedeutet, dass Risse in einem Werkstoff abgelenkt werden und hierdurch an Energie verlieren. Grund hierfür können umwandelnde Teilchen im Gefüge sein. Die makroskopisch sichtbare Folge dieses Effektes ist ein Aufrauen der Bruchfläche. Bezogen auf die Eigenschaften der Keramik führt Rissabschirmung zu einer Erhöhung der Festigkeit.

2.3.4.4 Rissverzweigung

Zweiphasige Keramiken können Rissen durch ihr inhomogenes Gefüge einen erhöhten Widerstand leisten. Während in einer dichten monolithischen Keramik wie z.B. Al_2O_3 zwar eine hohe Festigkeit durch eine starke Versinterung der Teilchen vorherrscht, so kann eine Mischkeramik wie Korund-Mullit Rissen durch vorherrschende Spannungen im Gefüge oder bereits vorhandenen Rissen einen Widerstand entgegen bringen. Ein weiteres Einsatzfeld dieses Verstärkungsmechanismus sind Feuerfeste Werkstoffe, deren grobkörniges Gefüge Rissen in der Form einen Widerstand entgegen setzt, dass sie um Grobkörner herum verlaufen müssen und so Energie verzehrt wird.

2.4 ZTA – zirconia toughened alumina (ZrO₂-verstärktes Al₂O₃)

Die Entwicklung von ZTA-Keramiken erfolgte kurz nach Entdeckung der m/t-Umwandlung von ZrO₂, wodurch die Herstellung von monolithischen ZrO₂-Keramiken erst ermöglicht wurde, aber auch Grundlage der Verstärkung in ZTA-Keramiken ist. Claussen veröffentlichte 1976 den ersten Artikel zu diesem Thema [66] und blieb für die nächsten Jahre weltweit führend auf diesem Gebiet. Die Zugabe von stabilisiertem ZrO₂, also TZP, wurde zuerst durch [74] beschrieben. Vor allem Claussen verfolgte gezielt den Weg das Gefüge so zu designen, dass mehrere Verstärkungsmechanismen genutzt werden können. Resultat dieser Arbeiten sind so genannte Duplex-Keramiken, in denen gezielt Agglomerate in das Gefüge eingebracht werden [75-77]. Dieser Ansatz soll hier jedoch nicht weiter verfolgt werden.

Ziel der Entwicklung von ZTA-Keramiken ist es, die Risszähigkeit von Al₂O₃ zu steigern [66] und das Festigkeitsniveau zu erhöhen [27]. Dies wird dadurch erreicht, dass umwandlungsfähige, tetragonale ZrO₂-Partikel in einer Al₂O₃-Matrix mit hohem E-Modul eingebettet sind, die sie an der spontanen Umwandlung hindert. Durch die höhere thermische Dehnung wird eine Druckspannung des Al₂O₃ auf die ZrO₂-Partikel aufgebaut, welche eine Umwandlung ebenfalls behindert. Beide Effekte sind also abhängig von einer dichten Al₂O₃-Matrix. Besonders gute Eigenschaften für ZTA-Keramiken werden dementsprechend erreicht, wenn eine hohe relative Dichte bei geringer Korngröße vorliegt, wie sie durch heißisostatisches Pressen erreicht werden kann [27, 78].

Nach [41] kann zusammengefasst werden, dass nach dem Sintern monoklin vorliegendes ZrO₂ in der Al₂O₃-Matrix zur Mikrorissverstärkung führt [79], tetragonales ZrO₂ führt zur Umwandlungsverstärkung [27].

Claussen hat in [78] eine Systematik der unterschiedlichen ZrO₂-haltigen Keramiken vorgestellt, die er anhand ihres Gefüges klassifiziert: Klasse A bezieht sich auf ZrO₂-Keramiken mit den Hauptvertretern PSZ und TZP. Klasse B enthält Keramiken mit dispergiertem ZrO₂ (ZTC), Hauptvertreter hier ist ZTA. In Klasse C fasst er alle anderen Keramiken zusammen, die weder zu A noch zu B passen, hier finden sich auch die Duplexkeramiken wieder.

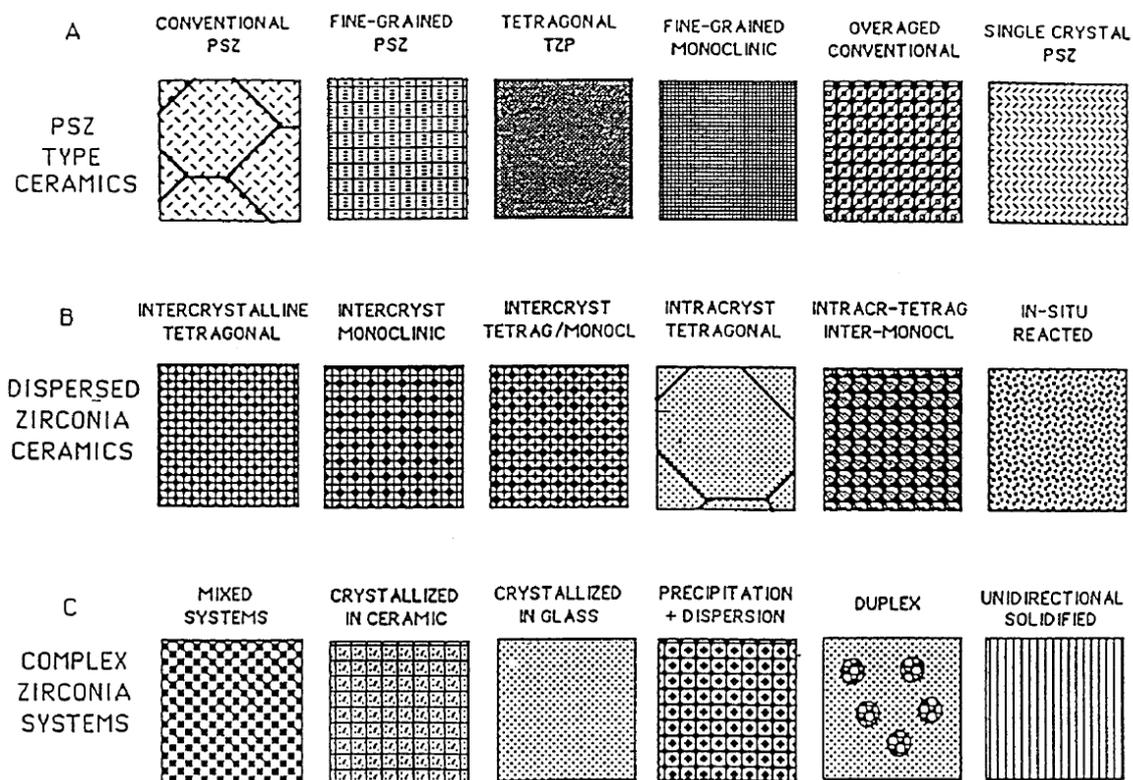


Abbildung 13: Klassifizierung unterschiedlicher ZTC basierend auf typischen Gefügeeigenschaften [78]

Interessant für die hier vorliegende Arbeit sind also Keramiken der Klasse B, bei denen ZrO_2 in einer Matrix aus anderen keramischen Partikeln vorliegt. In den meisten Fällen handelt es sich hier um Al_2O_3 . Mullit, Spinell und SiC wurden jedoch ebenfalls beschrieben [61, 80, 81]. Da ZTA-Keramiken im Fokus dieser Arbeit stehen, wird im folgenden lediglich auf Effekte bezogen auf diese Keramiken eingegangen.

Typ B1 (interkristallin vorliegende tetragonale ZrO_2 -Partikel) wird erreicht, wenn Baddeleyit in einer Zugabemenge <15 Vol.-% mit Al_2O_3 gemischt wird. Bis zu diesem ZrO_2 -Gehalt ist eine Stabilisierung der ZrO_2 -Partikel in der Regel nicht notwendig, da sie durch Spannungen in der Al_2O_3 -Matrix in ihrer tetragonalen Modifikation erhalten bleiben, was letztendlich mit ihrer Korngröße $<d_c$ zu begründen ist. Bei höheren Gehalten an ZrO_2 ist eine Stabilisierung der ZrO_2 -Partikel mit 0,5-1 mol% Y_2O_3 notwendig, da ansonsten die Partikel d_c überschreiten und beim Abkühlen die Umwandlung in die monokline Modifikation auftritt [82].

Der **Typ B2** (interkristallin vorliegende monokline ZrO_2 -Partikel) wird erhalten, wenn entweder die ZrO_2 -Partikelgröße über d_c ansteigt oder bei höherer Zugabemenge des ZrO_2 auf eine Stabilisierung verzichtet wird. Hier kommt die Mikrorissverstärkung zum Tragen, wodurch die Festigkeit geringer ist als bei Typ B1, die Risszähigkeit kann jedoch erhöht sein. Es wird auf jeden Fall ein stabiles Risswachstum beobachtet (R-Kurvenverhalten). Zudem ist die Thermoschockbeständigkeit gegenüber Typ B1 erhöht.

In der Praxis entspricht eine kommerzielle ZTA-Keramik jedoch eher **Typ B3** (interkristallin vorliegende tetragonale und monokline ZrO_2 -Partikel), da die Korngröße und Kornverteilung des ZrO_2 im Gefüge nie so genau gesteuert werden kann. Die Eigenschaften liegen dementsprechend zwischen denen der Typen B1 und B2.

Typ B4 (intrakristallin vorliegende tetragonale ZrO_2 -Partikel) kann mit Mg-PSZ verglichen werden, nur liegen die ZrO_2 -Partikel innerhalb grober Al_2O_3 -Partikel vor.

Ein feinkörnigeres Gefüge mit tetragonalen ZrO_2 -Partikeln in den Al_2O_3 -Körnern und monoklinen ZrO_2 -Teilchen an den Korngrenzen wird unter **Typ B5** beschrieben. Die unterschiedlichen Modifikationen werden durch die unterschiedlichen Spannungszustände um die ZrO_2 -Partikel gesteuert.

Reaktionsgebundene Systeme wie z.B. ZTM auf Basis von Zirkon und Al_2O_3 [80] sind schließlich ein Beispiel für **Typ B6**.

Nach [24] gibt es ein Optimum zur Herstellung von ZTA-Keramiken:

- Teilchengröße eines reinen ZrO_2 : 1-2 μm
- Teilchengröße eines PSZ: 2-5 μm
- Volumenfraktion der ZrO_2 in Al_2O_3 : ca. 15 Vol.-%

Diese sehr allgemeine Richtlinie wird in den folgenden Unterkapiteln weiter differenziert.

2.4.1 ZTA-Keramiken mit unterschiedlichen ZrO_2 -Typen

Auch bei ZTA-Keramiken kann eine Unterscheidung getroffen werden, mit welchem ZrO_2 eine Dispersionskeramik hergestellt wird. Nach diesem Kriterium gliedert sich das folgende Unterkapitel.

2.4.1.1 ZTA-Keramiken mit Baddeleyit

Al_2O_3 und ZrO_2 bilden bei 1860 °C ein Eutektikum mit der Zusammensetzung 63 mol% Al_2O_3 und 37 mol% ZrO_2 . Es ist eine Löslichkeit von max. 5 mol% ZrO_2 in Al_2O_3 bei 2260 °C gegeben, die mit abnehmender Temperatur geringer wird. Durch die Zugabe von Al_2O_3 zu ZrO_2 sinkt die t/m-Umwandlung von 1170 °C auf 1150 °C [83].

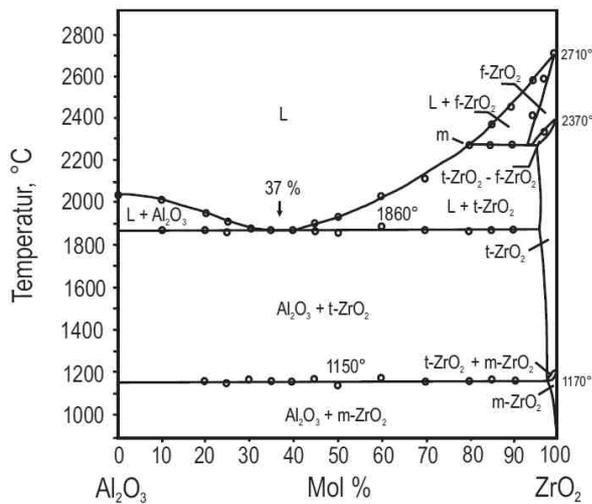


Abbildung 14: Al_2O_3 - ZrO_2 -Zweistoffsystem nach [83]

Die ersten Untersuchungen zu ZTA-Keramiken wurden an Systemen mit reinem ZrO_2 durchgeführt. Durch Variation der ZrO_2 -Zugabemenge (0 bis 20 Vol.-%) und gezielte Beeinflussung der ZrO_2 -Partikelgröße im Gefüge (1,25 μm bis 6,4 μm) konnte gezeigt werden, dass eine zunehmende ZrO_2 -Menge zu einer Verringerung der Festigkeit führt [84]. Diese Abhängigkeit ist umso stärker, je größer die ZrO_2 -Partikel im ZTA-Gefüge sind. Die Risszähigkeit steigt mit zunehmendem ZrO_2 -Gehalt zunächst an, fällt mit weiterer Steigerung jedoch wieder ab. Dieser Trend wird umso stärker, je feinkörniger das ZrO_2 im Gefüge vorliegt (siehe folgende Abbildung).

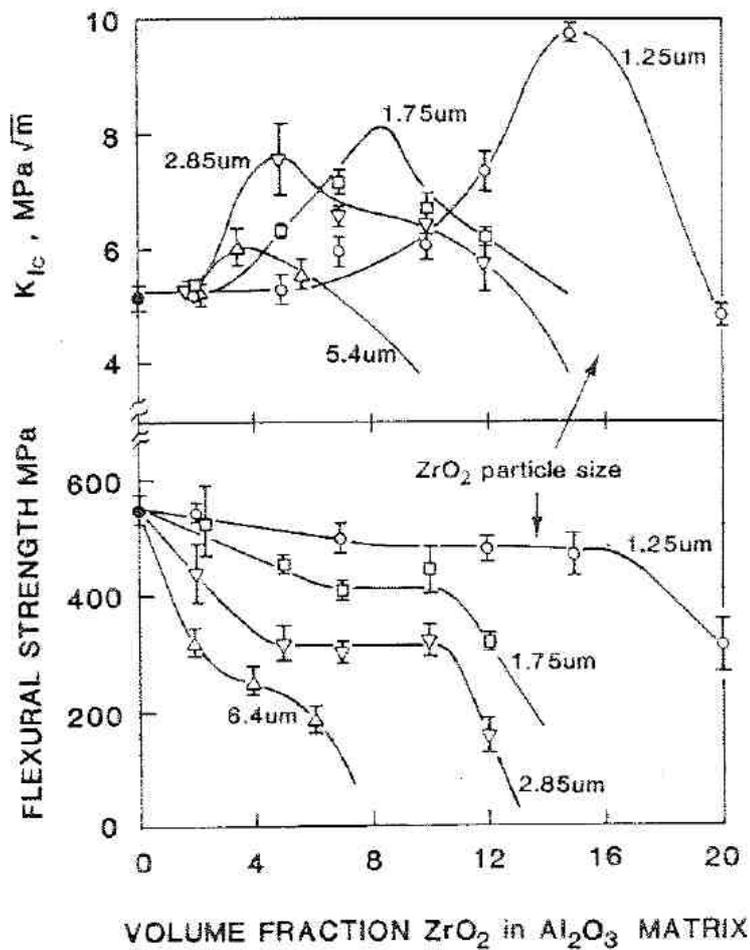


Abbildung 15: Einfluss des ZrO₂-Gehaltes und der ZrO₂-Partikelgröße auf Festigkeit und Risszähigkeit einer ZTA-Keramik [84]

In [85] wurden ZTA-Proben mit ZrO₂-Gehalten zwischen 0 und 25 Ms.-% hergestellt und alternativ bei 1550 °C gesintert oder bei 1450 °C heißisostatisch verpresst. Zunehmende ZrO₂-Gehalte führen zu einem Anstieg von Festigkeit und Risszähigkeit (siehe Abbildung 16). Das heißisostatische Pressen zeigt keinen Einfluss auf die Risszähigkeit, die Festigkeit der ZTA-Keramiken mit 5 bis 20 Ms.-% ZrO₂ steigt jedoch sehr deutlich an, bei ZrO₂-Gehalten von 5 Ms.-% verdoppelt sich die Festigkeit sogar. Die Autoren begründen die stark gestiegene Festigkeit mit Poren in den gesinterten Proben, die durch den HIP-Prozess eliminiert werden.

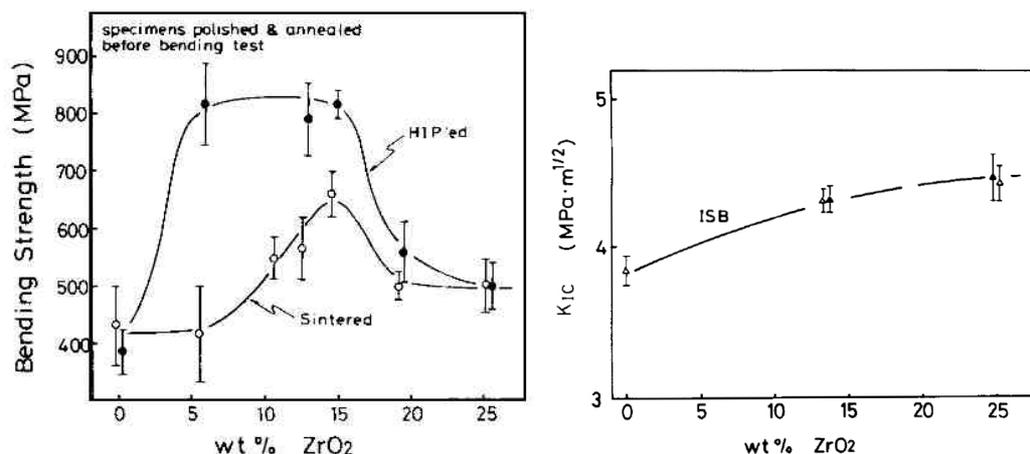


Abbildung 16: Einfluss von heißisostatischem Pressen auf ZTA-Keramiken mit unterschiedlichen ZrO₂-Gehalten nach [85]

Die beiden zuletzt zitierten Arbeiten zeigen einen klaren Widerspruch: Während in [84] zunehmende ZrO₂-Gehalte zu einer Verringerung der Festigkeit und einem Durchlaufen eines Maximums in der Risszähigkeit führen, so wird unter [85] eine deutliche Zunahme der Festigkeit bis zu einem ZrO₂-Gehalt von ca. 15 Ms.-% (ca. 11 Vol.-%) festgestellt. Diese beiden Beispiele machen deutlich, dass die Eigenschaften von ZTA-Keramiken vielerlei Einflüssen unterworfen sind. Es ist davon auszugehen, dass hier zwei Verstärkungseffekte wirken: In [84] scheint Mikrorissbildung wie in Kapitel 2.3.4.1 beschrieben vorzuherrschen, wohingegen unter [85] ein Beispiel für spannungsinduzierte Umwandlungsverstärkung nach Kapitel 2.3.4.2 vorzuliegen scheint.

Der Einfluss unterschiedlicher ZrO₂-Gehalte in einer ZTA-Keramik auf ihre thermische Dehnung wird unter [86] beschrieben. Mit zunehmendem ZrO₂-Gehalt steigen die Umwandlungstemperaturen und die Fläche der Hysterese an (Abbildung 17 links), die absolute thermische Dehnung nimmt jedoch linear ab (Abbildung 17 rechts).

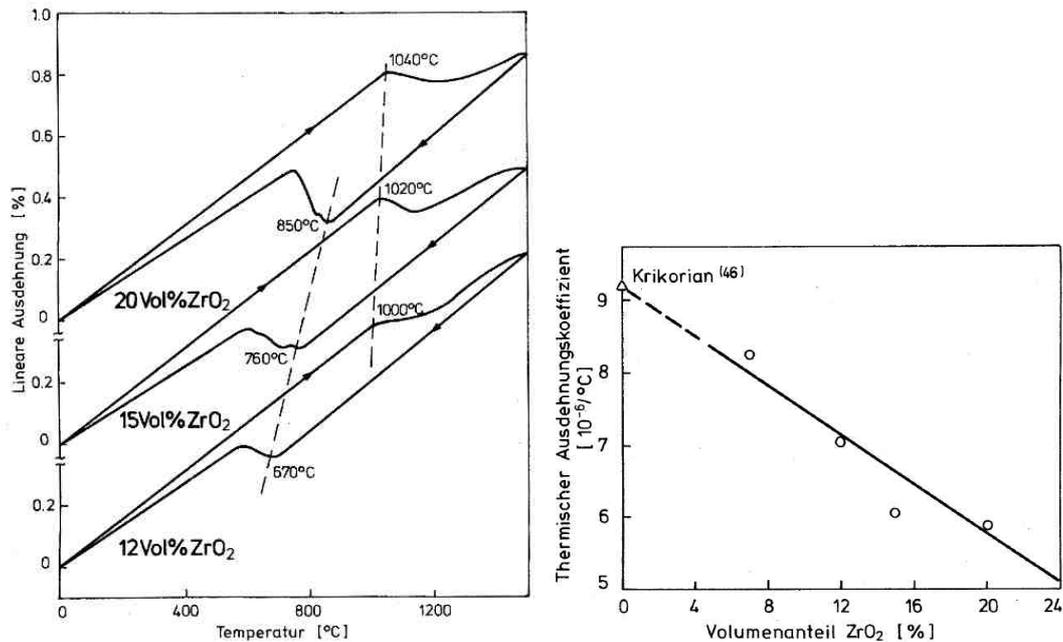


Abbildung 17: Einfluss des ZrO₂-Gehaltes auf die thermische Dehnung einer ZTA-Keramik: Änderung der Umwandlungstemperatur und Hysterese (links) und thermischer Ausdehnungskoeffizient im Temperaturbereich 20-1500 °C (rechts) [86]

Das in einer ZTA-Keramik zugegebene ZrO₂ sollte sowohl sehr feine Korngrößen enthalten, die nur spannungsabhängig umwandeln, als auch eine gewisse Menge an größerem ZrO₂, das temperaturabhängig umwandelt [55, 87]. In einem Artikel aus dem Jahr 1984 beschreibt Garvie, dass in einer ZTA-Keramik sowohl monoklines ZrO₂ als auch tetragonales ZrO₂ für eine Verstärkung verantwortlich sind [88]. In Abhängigkeit von der Korngröße führen gröbere (monokline) ZrO₂-Partikel durch ihre temperaturabhängige Umwandlung zu Mikrorissbildung, Rissabschirmung und Rissüberbrückung, während feinere Partikel bei Raumtemperatur tetragonal vorliegen und spannungsinduziert umwandeln können. Im direkten Vergleich zweier ZTA-Keramiken mit unterschiedlichen Korngrößen, wird eine höhere Risszähigkeit durch geringere Korngröße der Gefügebestandteile erzielt [89]. Dies wird mit höherem tetragonalem Anteil der ZrO₂-Partikel begründet, wodurch eine höhere Menge an umwandlungsfähigem ZrO₂ zur Verfügung steht.

Wie weiter oben beschrieben, existiert für ZrO₂ eine kritische Korngröße (d_c) im Abkühlungsprozess, oberhalb derer ein tetragonales Korn spontan in die monokline Modifikation umwandelt. Eine solche kritische Korngröße existiert auch für ZrO₂ in ZTA-Keramiken. Diese ist nach [65] abhängig von der Partikelmorphologie, ihrer Größe, Form und ihrer Lage – intragranular oder intergranular und liegt verschiedenen Untersuchungen zufolge zwischen 0,4 µm und 0,8 µm [55, 65, 66, 88, 90] oder auch bei ca. 1 µm [68]. Diese extrem unterschiedlichen Angaben sind ein weiteres Zeichen dafür, dass ZTA-Keramiken immer differenziert nach der Korngröße ihrer Rohstoffe, ihrer

Herstellungsmethode (z.B. Sol-Gel-Methoden oder Pressen) und nicht zuletzt nach ihrer Verfahrenstechnik des Sinterns (druckloses Sintern, Heißpressen oder Heißisostatisches Pressen) betrachtet werden müssen.

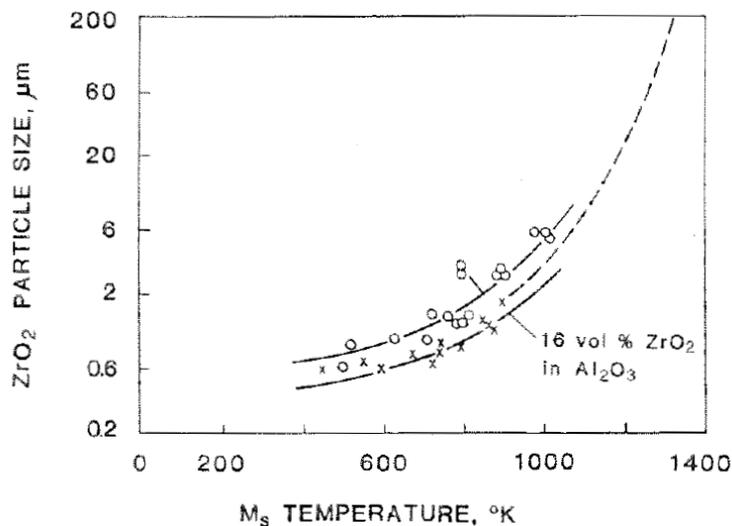


Abbildung 18: Einfluss der ZrO_2 -Partikelgröße auf M_s [35]

Weiterhin konnte unter [65] gezeigt werden, dass d_c abhängig ist von der minimalen Temperatur, der die Probe ausgesetzt war. So nahm dieser Wert von $0,6 \mu m$ bei Raumtemperatur auf ca. $0,3 \mu m$ nach $-33 \text{ }^\circ C$ auf ca. $0,2 \mu m$ nach Auslagerung bei $-103 \text{ }^\circ C$ ab. Dieses Ergebnis wird darauf zurückgeführt, dass M_s abhängig ist von der Korngröße, je kleiner das Partikel umso niedriger liegt die Temperatur, bis hin zu M_s unterhalb von $0 \text{ }^\circ C$. Diese Partikel wandeln bei Raumtemperatur nicht mehr temperaturinduziert, sondern nur noch spannungsinduziert um, was die Grundlage der Umwandlungsverstärkung ist. Claussen fand in [68] heraus, dass extrem kleine ZrO_2 -Teilchen sogar bei 4 K nicht in die monokline Form umwandeln.

Die Zugabe von bis zu 15 Vol.-% monoklinem ZrO_2 führt zu einer Festigkeitssteigerung der resultierenden Keramik [27]. Dies kann zum einen auf die t/m-Umwandlung der ZrO_2 -Teilchen zurückgeführt werden, die in der Al_2O_3 -Matrix an der Umwandlung gehindert werden. Zum anderen ist der Effekt auf eine Begrenzung des Kornwachstums zurückzuführen [55], ein Gehalt von $< 7,5 \text{ Vol.-%}$ ZrO_2 wird hier jedoch als nicht wirksam beschrieben, anders als unter [91] festgestellt. In beiden Veröffentlichungen wird jedoch eine Fixierung von Korngrenzen („pinning of grain boundaries“) für das Hemmen des Kornwachstums verantwortlich gemacht. Der Einsatz von $< 5 \text{ Vol.-%}$ unstabiliertem ZrO_2 wird unter [92] beschrieben. Sogar bei einer Menge von 1 Vol.-% wird ein Hemmen des Al_2O_3 -Kornwachstums festgestellt. Mit abnehmendem ZrO_2 -Gehalt und zunehmender Sintertemperatur werden mehr intergranulare ZrO_2 -Partikel gefunden, gleichzeitig nimmt die Al_2O_3 -Korngröße im Gefüge zu.

In [65] werden Ergebnisse von Sinterversuchen gezeigt, bei denen eine Mischung aus Al_2O_3 und 16 Vol.-% ZrO_2 für bis zu 15 Stunden bei $1500\text{ }^\circ\text{C}$ und 6 Stunden bei $1700\text{ }^\circ\text{C}$ gesintert wurden. In keiner der Proben konnte ein übertriebenes Kornwachstum festgestellt werden.

Wie in Kapitel 2.4.1.3 beschrieben, ist die Mischung von Al_2O_3 und Y-TZP im Bereich von 0 bis 100 Vol.-% möglich, Eigenschaften wie Härte und E-Modul zeigen einen nahezu linearen Verlauf zwischen Eigenschaften der beiden Endwerte. Durch Zusatz von unstabilisiertem ZrO_2 zu Al_2O_3 wird ein solch linearer Verlauf nicht gefunden (siehe Abbildung 19 links). In der gleichen Arbeit wurde die kritische Korngröße (d_c) der ZrO_2 -Partikel bestimmt. Dieser Messwert kann mit dem ebenfalls gemessenen E-Modul korreliert werden (siehe Abbildung 19 rechts). Hieraus kann geschlussfolgert werden, dass ein hoher E-Modul zu hohen Werten für d_c führt, was als positiv angesehen werden kann. In Kapitel 2.2.2 wurde gezeigt, dass eine Verringerung der Porosität zu einem Anstieg des E-Moduls führt. Beachtet man diese beiden Vorgaben, so sollte eine Verringerung der Porosität letztlich zu einer Erhöhung von d_c führen, was mit einem höheren E-Modul im ZTA-System begründet werden kann.

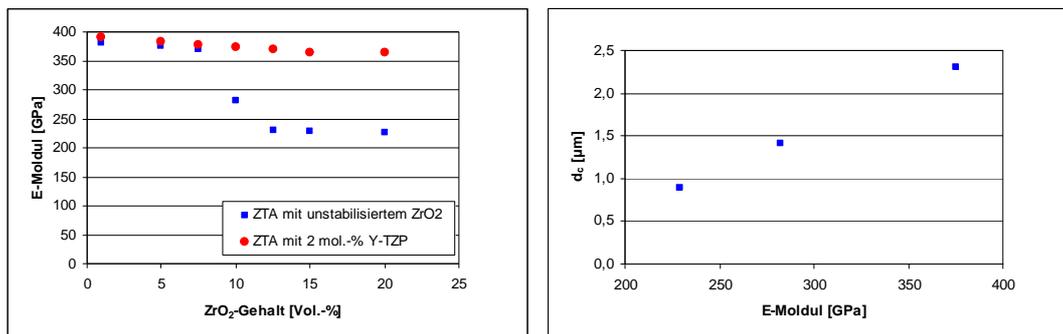


Abbildung 19: Links: Abhängigkeit des E-Moduls vom ZrO_2 -Gehalt einer ZTA-Keramik. Blaue Kurve: ZTA mit unstabilisiertem ZrO_2 , rote Kurve: ZTA mit 2 mol.-% Y-TZP
rechts: Abhängigkeit von d_c vom E-Modul einer ZTA-Keramik mit unstabilisiertem ZrO_2 (nach [70])

2.4.1.2 ZTA-Keramiken mit Mg-PSZ

Über den Einsatz von Mg-PSZ in ZTA-Keramiken wird in der Literatur nicht viel berichtet. Unter [61] wird darauf hingewiesen, dass MgO während des Sinterns aus dem ZrO_2 herausdiffundiert und mit Al_2O_3 Spinell bildet.

2.4.1.3 ZTA-Keramiken mit Y-TZP

Die Untersuchung des Dreistoffsystems $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ in [83] belegt, dass unterhalb von $1600\text{ }^\circ\text{C}$ keine Verbindungen gefunden werden, das minimale Eutektikum im System liegt bei $1715\text{ }^\circ\text{C}$.

Die Verstärkung von Al_2O_3 mit Y-TZP ist nach [27] im gesamten Bereich bis 100 Vol.-% ZrO_2 möglich. Unter [74] wird der E-Modul und die Härte für $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -Mischungen mit $2\text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$ untersucht: Es wird ein nahezu linearer Verlauf zwischen den Werten der monolithischen Werkstoffe gefunden (siehe Abbildung 20).

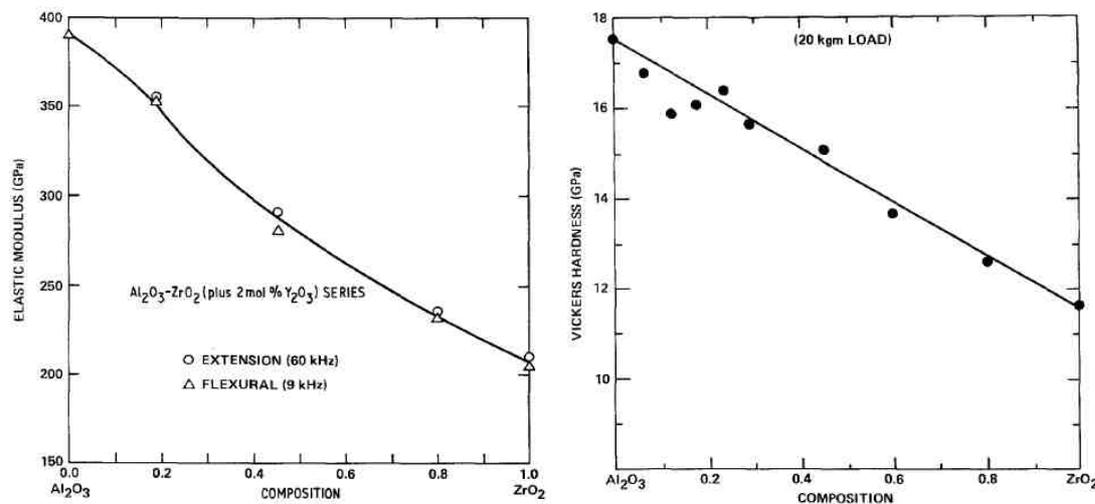


Abbildung 20: Abhängigkeit des E-Moduls und der Härte von der Zusammensetzung verschiedener ZTA-Keramiken [74]

In [93] wird eine umfangreiche Arbeit vorgestellt, in der eine High Performance ZTA-Keramik hergestellt werden soll. Neben unterschiedlichen Aufbereitungen (Co-Mahlung mit anschließender Sprühtrocknung und uniaxialem Pressen sowie Schlickerguss in Gipsformen) und Konsolidierungsverfahren (konventionelles Sintern und Heißpressen) wird auch die Rohstoffzusammensetzung der ZTA-Keramik variiert (ZrO_2 -Zugabe zwischen 5 und 45 Vol.-% , Y_2O_3 -Zugabe zwischen 0 und 3 Vol.-%). Als ein interessanter Aspekt wird der tetragonale Anteil des ZrO_2 bestimmt: Es wird gezeigt, dass bei allen Aufbereitungs- und Konsolidierungsmethoden die Zugabe von 5 Vol.-% ZrO_2 zu nahezu ausschließlich 100% tetragonaler Phase führt. Die Erhöhung des ZrO_2 -Gehaltes auf 10 Vol.-% und mehr sowie die Verringerung des Y_2O_3 -Gehaltes unter 3 Vol.-% führt zu einem steigenden Gehalt des monoklinen ZrO_2 -Anteils. Diese Abhängigkeit zeigt sich auch bei der Martensitstarttemperatur (M_s): Sie steigt von $350\text{ }^\circ\text{C}$ auf $625\text{ }^\circ\text{C}$ an, wenn der ZrO_2 -Gehalt von 5 auf 20 Vol.-% erhöht wird. Die Korngrößen der Gefügebestandteile sind ebenfalls abhängig vom ZrO_2 -Gehalt sowie vom Y_2O_3 -Gehalt: Bei einer Zugabe von 5 Vol.-% ZrO_2 liegt die mittlere Al_2O_3 -Korngröße bei $1,9\text{ }\mu\text{m}$, durch Zugabe von bis zu 20 Vol.-% ZrO_2 verringert sie sich auf bis zu $1,3\text{ }\mu\text{m}$. Die ZrO_2 -Korngröße vergrößert sich von $0,6\text{ }\mu\text{m}$ bei einem Gehalt von

5 Vol.-% auf 0,9 μm bei einem Gehalt von 20 Vol.-%. Die Zugabe von bis zu 3 Vol.-% Y_2O_3 beeinflusst die Al_2O_3 -Korngröße nicht, die ZrO_2 -Korngröße wird hingegen von 0,9 μm auf 0,6 μm verringert. Bei Zugabe von reinem ZrO_2 führt Heißpressen zu einer Verringerung der ZrO_2 -Korngröße.

Im zweiten Teil der Veröffentlichung [73] wird auf die mechanischen Eigenschaften nach dem Sintern eingegangen. Heißpressen führt zu einer generellen Verbesserung von Festigkeit und Risszähigkeit, unabhängig von Zusammensetzung und Herstellung der Proben (vergleiche Abbildung 21 und Abbildung 22). Dies wird auf eine erhöhte Dichte und geringere Korngröße zurückgeführt, was sich in einer kleineren kritischen Defektgröße äußert. Die Messung der Festigkeit und Risszähigkeit in Abhängigkeit von der Mahldauer eines Schlickers zeigt, dass nach 6 Stunden Mahlen ein Optimum erreicht ist. Bei Verwendung von unstabiliertem ZrO_2 wird ein Optimum in Festigkeit und Risszähigkeit bei einer Zugabemenge von 10 Vol.-% erreicht. Dies kann durch den vorherrschenden Verstärkungsmechanismus der Umwandlungsverstärkung bei geringen ZrO_2 -Gehalten erklärt werden, bei zunehmendem ZrO_2 -Gehalt überwiegt die Mikrorissverstärkung, wodurch die Festigkeit herabgesetzt wird. Im Bezug auf schlickergegossene ZTA-Proben in Gipsformen konnte gezeigt werden, dass die Erhöhung des ZrO_2 -Gehaltes von 5 auf 15 Vol.-% lediglich zu einer geringen Beeinflussung der Festigkeit führt, die Risszähigkeit jedoch deutlich abnimmt (siehe Abbildung 21 links). Die Zugabe von Y_2O_3 zu einer ZTA-Keramik mit einem ZrO_2 -Anteil von 15 Vol.-% führt zu keinem einheitlichen Zusammenhang: Es wird ein Maximum der Festigkeit bei Zugabe von 2 mol.-% Y_2O_3 erreicht, das Maximum der Risszähigkeit liegt bei 1 mol.-% Y_2O_3 (siehe Abbildung 21 rechts).

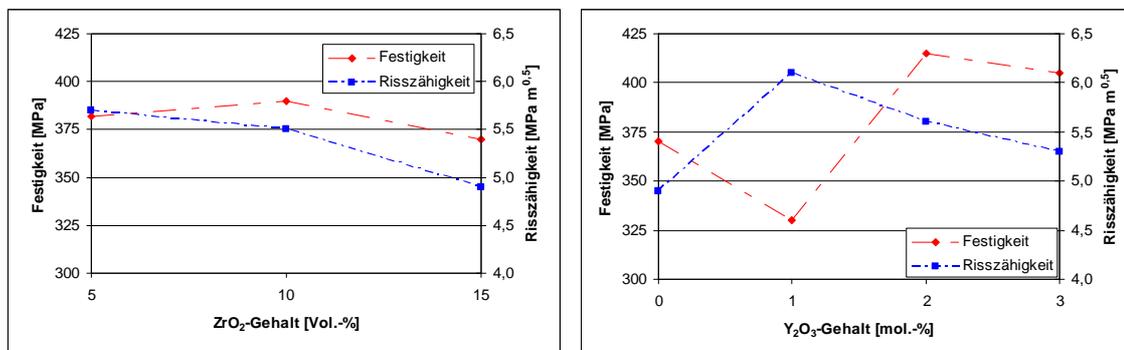


Abbildung 21: ZTA-Proben, hergestellt mittels Schlickerguss (nach [73])
 links: Einfluss des ZrO_2 -Gehaltes auf Festigkeit und Risszähigkeit
 rechts: Einfluss des Y_2O_3 -Gehaltes auf eine ZTA-Keramik mit 15 Vol.-% ZrO_2

Durch Verpressen von sprühtrocknetem ZTA-Pulver werden durchweg höhere Festigkeiten und auch meist höhere Risszähigkeiten erreicht (siehe Abbildung 22). Dies wird zurückgeführt auf eine höhere Verdichtung. Höhere Risszähigkeiten können mit einem höherem Anteil an tetragonalem ZrO_2 begründet werden (vgl. [93]). Dies äußert sich vor allem bei der ZTA-Keramik mit 20 Vol.-% ZrO_2 und einem Gehalt von 2 mol.-% Y_2O_3 : Hier werden die höchsten Risszähigkeiten gemessen, der relative Gehalt an tetragonalem ZrO_2 lag hier bei 100 %. Der gegenteilige Effekt wird bei einer

Zusammensetzung von 20 Vol.-% ZrO_2 ohne Y_2O_3 -Stabilisierung gefunden: Trotz Erreichen der theoretischen Dichte wird nur eine Festigkeit von 75 MPa erreicht, was mit einem relativen tetragonalen Anteil von lediglich 15 % begründet werden kann. Die hohe Risszähigkeit wird somit durch Mikrorissverstärkung erreicht.

Da Mikrorissverstärkung jedoch unabhängig von der Temperatur ist, zeigt ein heißgepresster Werkstoff dieser Zusammensetzung bei Temperaturen von 500-600 °C sehr gute Eigenschaften, sogar bessere Risszähigkeiten als eine Y-TZP-Keramik.

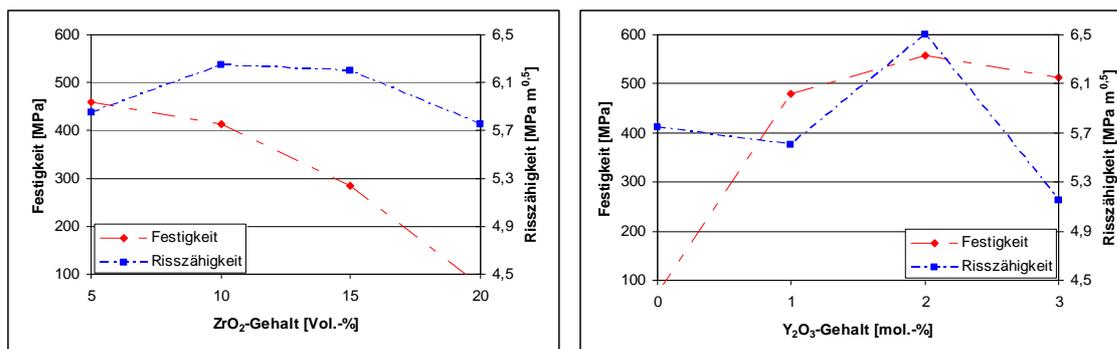


Abbildung 22: ZTA-Proben, hergestellt mittels isostatischem Pressen (nach [73])
links: Einfluss des ZrO_2 -Gehaltes auf Festigkeit und Risszähigkeit
rechts: Einfluss des Y_2O_3 -Gehaltes auf eine ZTA-Keramik mit 20 Vol.-% ZrO_2

Dass ein zunehmender Y-TZP-Gehalt in einer Al_2O_3 -Keramik das Kornwachstum der Al_2O_3 -Partikel im Gefüge hemmt, wird unter [18] beschrieben. In gleichem Maße nimmt die Korngröße der ZrO_2 -Partikel zu (siehe Abbildung 23).

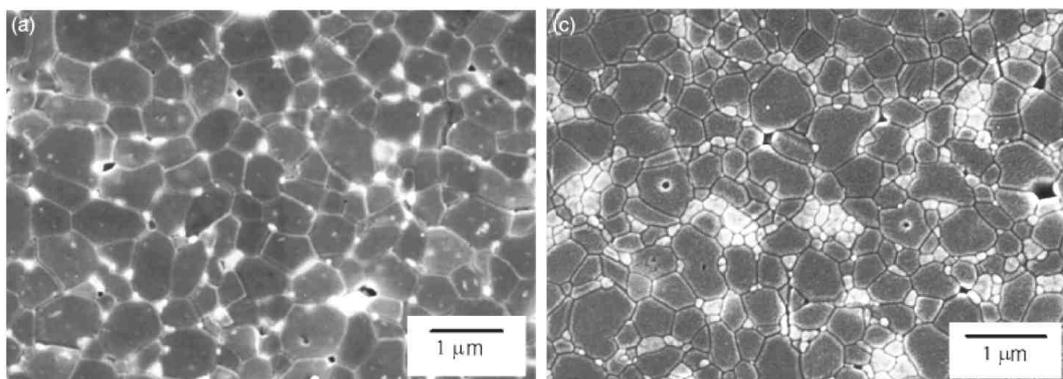


Abbildung 23: Einfluss des Y-TZP-Gehaltes auf das Gefüge einer ZTA-Keramik: Einsatz von 5 Vol.-% Y-TZP (links) und 30 Vol.-% (rechts) [18]

2.4.1.4 ZTA-Keramiken mit Ce-TZP (Ce-ZTA)

Die Abhängigkeit von Risszähigkeit und M_s im Bezug auf Ce-ZTA-Keramiken werden unter [94] beschrieben. Ausgehend von einem Al_2O_3 -Rohstoff von Sumitomo und einem 12 mol TZP von Tosoh wurden ZTA-Proben mit einem ZrO_2 -Gehalt von 20 Vol.-% und 40 Vol.-% hergestellt. Durch Sintern zwischen 1450 °C und 1700 °C und Haltezeiten zwischen 0,5 und 45 Stunden wurden Gefügekorngrößen bis > 14 µm

erzielt. Die Abhängigkeit der Martensitstarttemperatur M_s vom Ce-TZP-Gehalt ist in Abbildung 24 zu sehen: Im Vergleich zu einem reinen Ce-TZP ist eine viel stärkere Abhängigkeit zu erkennen. Die Erhöhung des TZP-Gehaltes von 20 auf 40 Vol.-% verringert diesen Effekt wieder. Für die Praxis bedeutet dies, dass die Korngrößenverteilung der ZrO_2 -Partikel in einer Ce-ZTA-Keramik sehr eng sein muss, um M_s gezielt steuern zu können. In weiteren Untersuchungen [95] wurde gezeigt, dass bei einem Ce-TZP-Gehalt von 40 Vol.-% keine isolierten ZrO_2 -Partikel mehr vorliegen, sondern eine kontinuierliche ZrO_2 -Matrix bilden. Die M_s -Abhängigkeit vom ZrO_2 -Gehalt wird mit dem zunehmenden Unterschied in der thermischen Dehnung begründet. Durch Variation der Sinterdauer wurden Gefüge erzeugt, deren Korngrößenverteilung nahezu gleich ist, der Ce-TZP-Gehalt aber zwischen 20 und 40 Vol.-% variiert. Hierdurch wird M_s von -50 °C (20 Ms.-% Ce-TZP) auf -117 °C (40 Ms.-% Ce-TZP) verringert, was mit der zunehmenden Verspannung durch den größeren Unterschied in der thermischen Dehnung (*thermal expansion mismatch*) begründet wird.

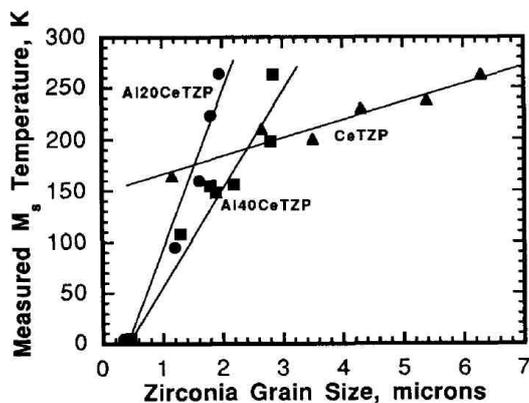


Abbildung 24: Abhängigkeit der Martensitstarttemperatur (M_s) von der ZrO_2 -Gefügekorngröße in einer Ce-TZP-Keramik und zwei Ce-ZTA-Keramiken mit 20 Vol.-% Ce-TZP und 40 Vol.-% Ce-TZP [94]

Durch Einsatz nanoskaliger Rohstoffe werden in [96] so genannte Ce-TZP/ Al_2O_3 -Nanocomposites hergestellt. Im Bereich 10 bis 50 Ms.-% Ce-TZP-Gehalt wird ein Maximum der Festigkeit, Risszähigkeit und Dichte bei 20 Ms.-% gefunden. Dies führen die Autoren auf eine sehr gute Homogenität der ZrO_2 -Partikel zurück, die das Kornwachstum des Al_2O_3 hemmen. Bei höheren Gehalten an Ce-TZP können diese Körner nicht mehr homogen im Al_2O_3 verteilt werden, was zu übertriebenem Kornwachstum der Al_2O_3 -Körner und Bildung von intrakristallinen ZrO_2 -Körnern führt. Die Bestimmung der Phasenanteile vor und nach Biegebeanspruchung zeigt, dass durch die Biegespannung tetragonales ZrO_2 in die monokline Modifikation umwandelt. Der prozentuale Anteil an umgewandeltem ZrO_2 ist bei Zugabe von 20 Ms.-% Ce-TZP (ca. 13,7 Vol.-%) am höchsten.

In [97] werden ZTA-Keramiken mit Ce-TZP-Gehalten (11,5 mol%) zwischen 8 und 16,5 Vol.-% hergestellt. Es wird über die Bildung des Mischoxides $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ berichtet, was zu Kornwachstum der Al_2O_3 -Partikel führt (siehe folgende Abbildung). Das Ausgangsmaterial ist $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, wo Ce als dreiwertiges Kation vorliegt. Durch Sintern unter Normalatmosphäre kann nicht alles Ce^{3+} zu Ce^{4+} oxidieren, wodurch ein Rest an Ce^{3+} übrig bleibt, der für die Bildung von $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ verantwortlich gemacht wird. Die Bildung ist also abhängig vom Sauerstoffangebot während des Sinterns, im Inneren der Proben wird ein höherer Gehalt an $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ gefunden.

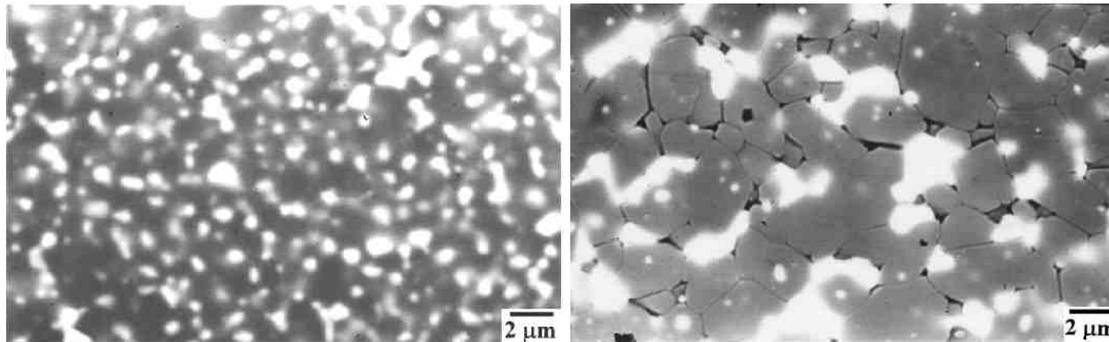


Abbildung 25: Kornwachstum in einer Ce-ZTA-Keramik mit geringem Anteil an $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (links) und hohem Anteil (rechts) [97]

Verglichen mit anderen ZTA-Typen finden sich bei Ce-TZP-Keramiken größere polykristalline Ce-TZP-Körner im Gefüge [98].

Zusammenfassend ist zu sagen, dass der Einfluss von Ce-TZP auf eine ZTA-Keramik analog zu reinen Ce-TZP-Keramiken zu bewerten ist: Die Risszähigkeit ist höher, die Festigkeit dafür geringer.

2.4.1.5 ZTA-Keramiken mit Y-FSZ

Wie weiter oben beschrieben, wird durch Zugabe von deutlich mehr als 3 mol% Y_2O_3 zu ZrO_2 dessen kubische Phase stabilisiert. ZTA-Keramiken mit diesem FSZ sollen nachfolgend betrachtet werden:

Die Zugabe von kubischem ZrO_2 führt nach [99] zu einer Verringerung der Risszähigkeit.

Weitere Versuche [20] zeigen, dass mindestens 5 Vol.-% kubisches ZrO_2 mit einer Partikelgröße $<1 \mu\text{m}$ notwendig sind, um das Kornwachstum der Al_2O_3 -Partikel homogen zu hemmen, hierbei lagern sich die ZrO_2 -Partikel in einem Quadrupelpunkt an. Bei Gehalten <5 Vol.-% werden nicht alle Quadrupelpunkte besetzt, wodurch an diesen Stellen Kornwachstum des Al_2O_3 stattfinden kann. Es wird ein paralleles Verhalten zu Poren aufgezeigt, mit dem Unterschied, dass Poren durch Massetransport verschwinden können, ZrO_2 jedoch nicht. Dieser Vergleich wird auch unter [100] gezogen,

2.4.1.6 Zusammenfassung

Die Verstärkung in ZTA-Keramiken erfolgt durch Mikrorisse und durch spannungsinduzierte Umwandlung. Mikrorisse entstehen durch tetragonale Partikel, deren Größe oberhalb d_c liegt. Diese wandeln während des Abkühlvorganges bei M_s in die monokline Modifikation um, was mit einer Volumendehnung von ca. 4 % einhergeht. d_c könnte auch so erklärt werden, dass bei ZrO_2 -Teilchen unterhalb einer gewissen Größe (nämlich d_c) die absolute Energie nicht ausreicht um gegen die Kraft der Matrix die Umwandlung durchzuführen, was mit einer Volumendehnung einhergehen würde. Durch Spannungen oder Risse wird diese noch fehlende Energie zugeführt und das ZrO_2 -Korn wandelt um. Hierbei handelt es sich also um die zweite Möglichkeit der Verstärkung, die spannungsinduzierte Umwandlungsverstärkung. Durch eine gezielte Einstellung der ZrO_2 -Korngröße kann das Verhältnis der beiden Verstärkungsmechanismen reguliert werden. Obwohl beide Mechanismen die Zähigkeit erhöhen, führt nur die Umwandlungsverstärkung auch zu einer Erhöhung der Festigkeit, durch die Mikrorissverstärkung wird die Festigkeit verringert.

Eine typische Zugabemenge von unstabilisiertem ZrO_2 in ZTA-Keramiken sind 15 Vol.-%. Es konnte gezeigt werden, dass bei diesem Wert Festigkeit und Risszähigkeit ein Maximum durchlaufen. Eine Erhöhung des ZrO_2 -Anteils führt zu steigenden Korngrößen des ZrO_2 , was auch bei monolithischen Keramiken zu einem Festigkeitsverlust führt. Hier wird zusätzlich d_c für eine größere Menge von Körnern überschritten, was zu einer erhöhten Menge an monokliner Phase führt, bei deren Umwandlung Mikrorisse erzeugt worden sind. Einerseits führt diese zunehmende Menge an Mikrorissen zu einer Schädigung des Gefüges, also zu einem Verlust an Festigkeit, andererseits stehen die monoklinen Körner nicht mehr für die spannungsinduzierte Umwandlung zur Verfügung. Durch Zugabe von Y_2O_3 wird das Kornwachstum von ZrO_2 gehemmt, so dass nach dem Sintern die ZrO_2 -Körner unterhalb von d_c bleiben. Bekanntermaßen führt die Zugabe von 3 mol% Y_2O_3 auch zur Bildung von TZP, was nicht temperaturaktiviert umwandelt. Durch Zusatz von Y_2O_3 kann also der ZrO_2 -Anteil in einer ZTA-Keramik bis auf 100 % gesteigert werden.

2.4.2 ZTA-Keramiken mit nanoskaligen Bestandteilen

Dispersionskeramiken stellen allgemein eine Mischung aus zwei nicht miteinander reagierenden Phasen dar (s.o.). Keramiken unter Zugabe von nanoskaligen Partikeln werden in der Literatur unterschiedlich benannt. Herrmann [1] nennt sie z.B. Nanokompositkeramiken, Niihara verwendet den englischen Begriff der „Ceramic Nanocomposites“ [4]. Dort kann eine anschauliche Systematik gefunden werden:

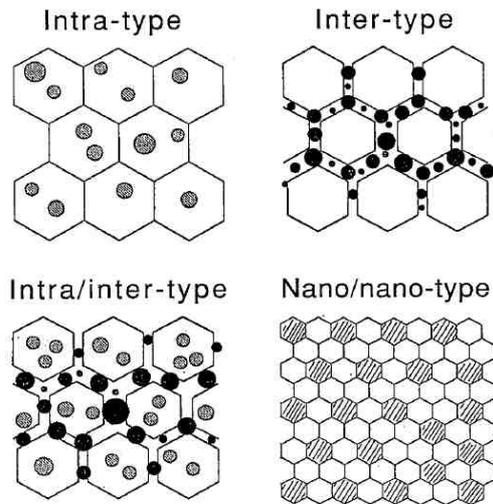


Abbildung 26: Systematik zur Beschreibung von Nanokompositkeramiken [4]

Die mit Abstand meisten Veröffentlichungen beziehen sich auf den letzten Typ der nano/nano-Composite, wofür typischerweise Alkoholate als Ausgangsmaterialien verwendet werden.

In den folgenden beiden Unterkapiteln wird Literatur zu Nano/nano-Compositkeramiken (2.4.2.1) sowie zu intergranularen Nanocompositkeramiken (2.4.2.2) zusammengefasst.

2.4.2.1 Nano/nano-Compositkeramiken

Viele vor allem aktuelle Veröffentlichungen untersuchen ZTA-Keramiken, die aus nanoskaligen Rohstoffen hergestellt wurden. Basis hierfür stellen Sole oder Alkoholate dar, die in verschiedenen Schritten gefällt, calciniert, geformt und schließlich gesintert werden.

Auch unter [101] wird eine nasschemische Route zur Herstellung von ZTA-Keramiken verfolgt. Rohstoffe sind Aluminiumnitrat und Zirconiumoxychlorid, die nach einer aufwändigen Mischung, Fällung und Calcination schließlich eine mittlere Korngröße im Bereich von 100 nm besitzen, die spezifische Oberfläche liegt im Bereich von 130-150 m²/g. Es werden mittels uniaxialem Pressen Al₂O₃-Keramiken mit 0-20 mol% ZrO₂ hergestellt und untersucht. Bezogen auf Dichte und Mikrostruktur werden optimale Sinterbedingungen bei 1550 °C und 4 h Haltezeit gefunden. Mit zunehmendem ZrO₂-Gehalt nimmt die relative Dichte ab, die maximal erreichte Dichte liegt bei 99,2 %TD. ZrO₂-Partikel an Tripelpunkten mit zwei Al₂O₃-Körnern zeigen kleinere Dihedralwinkel als die Al₂O₃-Körner. ZrO₂-Körner, die mit Al₂O₃-Körnern umgeben sind, scheinen eher konkave Grenzphasen zu besitzen, was auf eine höhere Korngrenzenergie zwischen Al₂O₃-Körnern (γ_{AA}) gegenüber ZrO₂-Körnern (γ_{ZZ}) oder den Al₂O₃-ZrO₂-Korngrenzen (γ_{AA}) deutet. Es werden sowohl intragranulare ZrO₂-Partikel als auch intergranulare ZrO₂-Körner gefunden, wobei letztere klar dominieren.

Das Kornwachstum von ZrO_2 -Partikeln an Tripelpunkten und Korngrenzen wird nach Ansicht von Sakar durch Koaleszenz beeinflusst. Bei Zugabe von 5 mol% ZrO_2 (9 Vol.-%) wird über die Hälfte aller Tripelpunkte mit ZrO_2 -Partikeln besetzt, bei 7,5 mol% (13,1 Vol.-%) sind es bereits 2/3 aller Tripelpunkte, bei 10 mol% (17,3 Vol.-%) und 15 mol% (24,8 Vol.-%) ZrO_2 -Gehalt sind nahezu alle Tripelpunkte im Gefüge durch ZrO_2 -Partikel besetzt (siehe Abbildung 27).

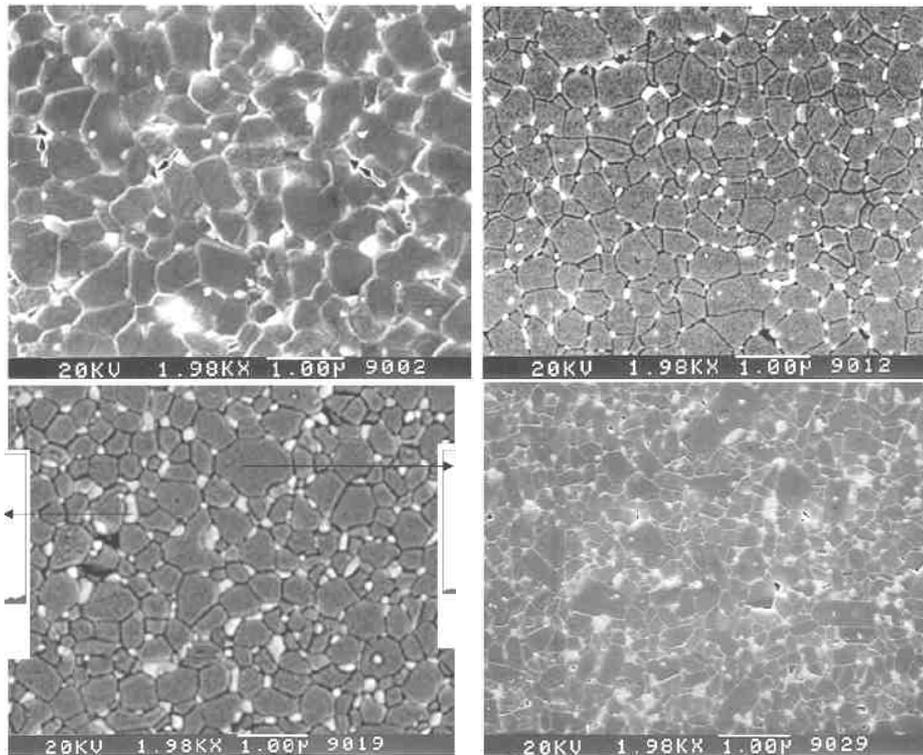


Abbildung 27: Gefüge von ZTA-Keramiken, gesintert für 4 Stunden bei 1550 °C, mit 5 mol% ZrO_2 (oben links), 7,5 mol% ZrO_2 (oben rechts) 10 mol% ZrO_2 (unten links) und schließlich 15 mol% ZrO_2 (unten rechts) [101]

Der zunehmende ZrO_2 -Gehalt führt zu abnehmenden Korngrößen bei Al_2O_3 sowie zu einer Zunahme der ZrO_2 -Korngrößen im Gefüge (siehe Abbildung 28 links). Ein Optimum hinsichtlich Festigkeit und Risszähigkeit (Auswertung von Rissen aus Vickerseindrücken) wird bei einem ZrO_2 -Gehalt von 10 mol% (17,3 Vol.-%) gefunden (siehe Abbildung 28 rechts).

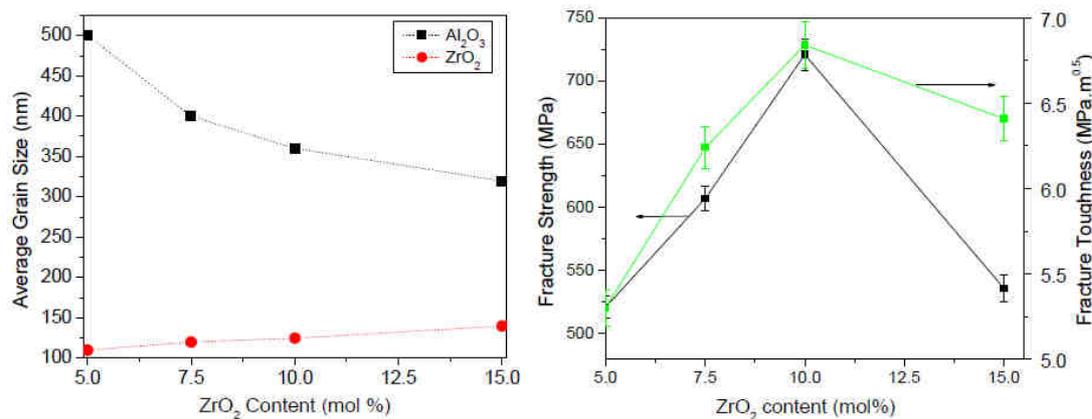


Abbildung 28: Abhängigkeit der Al₂O₃- und ZrO₂-Korngröße im Gefüge (links) und der Festigkeit und Risszähigkeit (rechts) vom ZrO₂-Gehalt einer ZTA-Keramik, gesintert bei 1550 °C für 4 Stunden [101]

Eine ausführliche Studie wird unter [102] vorgestellt. Über eine Sol-Gel-Route werden ZTA-Keramiken mit ZrO₂-Gehalten zwischen 5 und 15 mol% hergestellt, was ca. 9 Vol.-% bis ca. 25 Vol.-% ZrO₂ entspricht. Die Sintertemperatur wird zwischen 1450 °C und 1550 °C variiert, wobei lediglich bei 1550 °C relative Dichten >99 %TD erreicht werden. Mit steigendem ZrO₂-Gehalt nimmt die Al₂O₃-Partikelgröße im Gefüge von ca. 0,5 µm auf ca. 0,35 µm ab, die ZrO₂-Gefügekorngröße nimmt von ca. 120 nm auf ca. 160 nm zu. Härte und E-Modul nehmen mit steigendem ZrO₂-Gehalt ab. Festigkeiten und Risszähigkeiten zeigen ein Maximum bei ZrO₂-Gehalten von ca. 17 Vol.-% ZrO₂, was gut mit Ergebnissen von Claussen [66] übereinstimmt, der ein Maximum bei 15 Vol.-% gefunden hatte. Der Gehalt an tetragonaler Phase nimmt mit steigendem ZrO₂-Gehalt von 100 % bei 9 Vol.-% ZrO₂ auf 88 % bei 25 Vol.-% ZrO₂ ab. Die Bestimmung des tetragonalen Phasengehaltes an Bruchflächen nach Biegeprüfung zeigt, dass deutlich geringere Gehalte gemessen werden, wodurch eine vorhandene Umwandlungsverstärkung belegt werden kann.

2.4.2.2 Nanocompositkeramiken

In dieser Arbeit sollen ZTA-Keramiken entwickelt werden, die aus mikroskaligem Al₂O₃ und nanoskaligem ZrO₂ hergestellt werden. Dieser Ansatz wird auch in [103, 104] verfolgt. Die Ergebnisse der beiden Arbeiten werden nachfolgend ausführlicher dargestellt:

In [104] werden ZTA-Keramiken mit einem ZrO₂-Gehalt von 15 Ms.-% (ca. 10,8 Vol.-%) hergestellt. Hierzu wird ein kommerzieller Al₂O₃-Rohstoff mit einer mittleren Korngröße von 0,4 µm und einer Reinheit von 99,8 % mit einem Zirconiumoxichlorid gemischt und letztendlich isostatisch verpresst und bei Temperaturen zwischen 1400 °C und 1650 °C für 2 Stunden gesintert. Die Biegefestigkeit wird an Proben der Geometrie 3x4x35 mm im 3-Punkt-Biegeversuch ermittelt, die Risszähigkeit wird im SENB-Versuch mit einem Kerb von 0,1x1,6 mm

bestimmt. Die quantitative Bestimmung der Phasengehalte erfolgt durch Integrierung des monoklinen und tetragonalen Peaks der Röntgendiffraktogramme. Bereits ab einer Sintertemperatur von 1550 °C wird nahezu die theoretische Dichte erreicht (siehe Abbildung 29 links). Biegefestigkeit und Risszähigkeit steigen ebenfalls bis zu dieser Sintertemperatur an, höhere Sintertemperaturen führen jedoch zu einer Verringerung der beiden Parameter (siehe Abbildung 29 rechts). Diesem Trend folgt ebenfalls der Verschleißwiderstand.

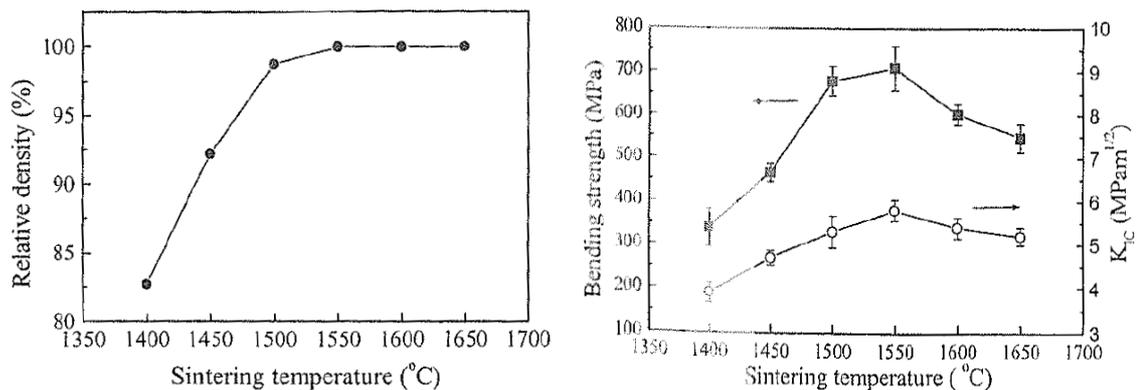


Abbildung 29: Abhängigkeit der relativen Dichte (links) und der Festigkeit bzw. Risszähigkeit (rechts) von der Sintertemperatur [104]

Begründet werden diese Eigenschaften grundsätzlich mit dem Hemmen des Kornwachstums der Al₂O₃-Körner, wobei die Korngröße der Al₂O₃-Körner mit zunehmender Sintertemperatur zunimmt. Die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften kann also bis zur Sintertemperatur von 1550 °C mit der noch zunehmenden Verdichtung begründet werden. Eine weitere Erhöhung der Sintertemperatur führt zu einem Kornwachstum bei konstanter Dichte, was in einer Schwächung des Gefüges resultiert. Die Bestimmung des tetragonalen Phasengehaltes ergibt nach Sintern bei 1550 °C einen Anteil an tetragonaler Phase von ca. 66 Vol.-%. Der Anteil an tetragonalem ZrO₂ an der Bruchfläche der Biegeproben liegt nur noch bei ca. 26 Vol.-%. Hierdurch wird belegt, dass die Umwandlungsverstärkung der dominierende Verstärkungsmechanismus dieses Werkstoffes ist. Der hier hergestellte ZTA-Werkstoff ist nach Sintern bei 1550 °C einem reinen Al₂O₃ in allen untersuchten Parametern überlegen, auch die Verschleißbeständigkeit wird um den Faktor 2 verbessert.

Die Herstellung von Al₂O₃-ZrO₂-Mikro/Nanocomposite wird in [103] beschrieben. Ausgangspulver ist im Falle des Al₂O₃ ein Material mit einer mittleren Korngröße von 0,45 µm, das mit einem ZrO₂-precursor („zirconium alcoxide“) gemischt wird. Der ZrO₂-Gehalt des gesinterten Materials liegt bei 1,7 Vol.-%. Nach der Pulveraufbereitung werden Proben im Schlickerguss hergestellt und bei 1600 °C gesintert. Als Vergleich werden monolithische Al₂O₃-Proben hergestellt. Die ZrO₂-Körner liegen inter- und intragranular vor, ihre mittlere Korngröße liegt bei ca. 150 nm. Die Al₂O₃-Gefügekorngöße beträgt ca. 6 µm, die Größenverteilung ist breit, eine

Vielzahl der Körner liegt tafelförmig oder gestreckt vor. Das häufige Vorkommen von intragranularen Nanopartikeln einer Korngröße von 50-300 nm ist nach Ansicht der Autoren ein Beweis dafür, dass die Korngrenzenergie nicht ausreicht, um das Kornwachstum der Matrixpartikel zu hemmen, wodurch die Nanopartikel in den Matrixpartikeln eingeschlossen werden. Die Größe der Al_2O_3 -Partikel im Gefüge der monolithischen Keramik liegt bei ca. $7 \mu\text{m}$, die Kornverteilung ist bimodal. Die Festigkeit der ZTA-Keramik ist mit 603 MPa fast doppelt so hoch wie die der reinen Al_2O_3 -Keramik mit 335 MPa, der k_{IC} -Wert steigt von $3,2 \text{ MPa m}^{0,5}$ auf $6,3 \text{ MPa m}^{0,5}$ (bestimmt über einen Vickerseindruck). Nach Ansicht der Autoren liegt bei dieser nano-ZTA-Keramik kein Hemmen des Al_2O_3 -Kornwachstums vor, da die ZrO_2 -Partikel zu klein sind. Ihre Größe liegt auch unterhalb der kritischen Größe für die Umwandlung von ZrO_2 -Teilchen, wie unter [65] beschrieben. Als einzige Erklärung werden Spannungen im Gefüge gesehen, die durch unterschiedliche E-Moduli und Wärmeausdehnungskoeffizienten von Al_2O_3 und ZrO_2 entstehen.

In [105] wird ein ZTA-Pulver über eine Sol-Gel-Route hergestellt. Basis ist ein hochreines Al_2O_3 -Pulver von Taimei sowie Zirconiumoxichlorid. Nach Fällern und Calzinieren bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ werden Proben gepresst und kaltisostatisch nachgepresst, der ZrO_2 -Gehalt beträgt 15 Ms.-% (ca. 10,8 Vol.-%). Die Korngröße des ZrO_2 wird mit 9 nm angegeben, das Al_2O_3 hat eine mittlere Korngröße von $0,22 \mu\text{m}$. Das ZrO_2 liegt in der tetragonalen Modifikation vor. Ab einer Sintertemperatur von $1425 \text{ }^\circ\text{C}$ wird nahezu die theoretische Dichte erreicht, hier wird auch die maximale Festigkeit von 932 MPa (3-Punkt-Biegung) erzielt. Die mit $8,5 \text{ MPa m}^{0,5}$ höchste Risszähigkeit (SENB) wurde nach Sintern bei $1475 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht. In einer anderen Veröffentlichung der Autoren [106] wurde das reine Al_2O_3 hergestellt und untersucht. Es wurde eine maximale Festigkeit von 654 MPa und eine Risszähigkeit von $5,7 \text{ MPa m}^{0,5}$ erzielt. Das Gefüge zeigt eine homogene Verteilung des ZrO_2 , nach Sintern bei $1425 \text{ }^\circ\text{C}$ wird eine mittlere Korngröße von $0,50 \mu\text{m}$ für Al_2O_3 und $0,15 \mu\text{m}$ für ZrO_2 gefunden. Eine Erhöhung der Sintertemperatur auf $1475 \text{ }^\circ\text{C}$ führt zu einem leichten Kornwachstum auf $0,60 \mu\text{m}$ für Al_2O_3 und $0,20 \mu\text{m}$ für ZrO_2 . Der Phasengehalt der ZrO_2 -Partikel wurde am Anschliff und an der Bruchfläche nach der Biegeprüfung bestimmt. Die bei $1425 \text{ }^\circ\text{C}$ gesinterte Probe zeigte im Ausgangszustand einen Anteil von 68,3 Vol.-% tetragonalem ZrO_2 , der nach der Biegeprüfung auf 48,5 Vol.-% reduziert wurde. Nach Sintern bei $1475 \text{ }^\circ\text{C}$ wird ein tetragonaler Anteil von 63,7 Vol.-% gefunden, der durch die Biegebelastung auf 39,9 Vol.-% reduziert wird. Dies korreliert gut mit der leicht erhöhten Korngröße des ZrO_2 und der damit verbundenen leichteren Umwandlungsfähigkeit, wodurch die Risszähigkeit erhöht wird. Die sehr hohen Festigkeiten und niedrigen Sintertemperaturen werden auf Grund der sehr hohen Reinheit des Al_2O_3 -Rohstoffes sowie durch die sehr geringen Korngrößen der eingesetzten Rohstoffe erreicht.

Offensichtliche Probleme bei der Homogenisierung von Nanocompositischlickern bestehend aus submikroskaligem Al_2O_3 (CT3000SG) und einer Nanodispersion von MEL-Cemicals auf Basis Y-TZP mit Korngrößen von 15-20 nm hatten die Autoren von

[107]. Sinterdichten von max. 97 %TD, intergranulare ZrO_2 -Agglomerate mit Größen bis 300 nm sowie intragranulare ZrO_2 -Partikel im Bereich von 100 nm waren die Folge.

Unter [108] wird eine weitere Arbeit vorgestellt, in der ein submikroner Al_2O_3 -Rohstoff mit ZrO_2 -Alkoholaten gemischt wird. Nach Trocknung, Calcinierung, isostatischem Pressen und Sintern bei 1600 °C wurde bei den reinen Al_2O_3 -Proben eine mittlere Gefügekorngroße von 5,9 μm ermittelt. Durch Zusatz von 5 Ms.-% (ca. 3,5 Vol.-%) ZrO_2 verringert sich die Al_2O_3 -Korngröße auf 1,63 μm , die ZrO_2 -Partikel haben eine Korngröße von 0,2 μm , 50 % der Tripelpunkte sind besetzt (siehe Abbildung 30). Der Zusatz von ZrO_2 erhöht die Festigkeit nur geringfügig von 326 MPa auf 343 MPa, die Risszähigkeit erhöht sich jedoch von 4,5 MPa $m^{0,5}$ auf 7,5 MPa $m^{0,5}$ (SENB). Die Dichten der reinen Al_2O_3 -Keramik und der ZTA-Keramik liegen bei 99 %TD.

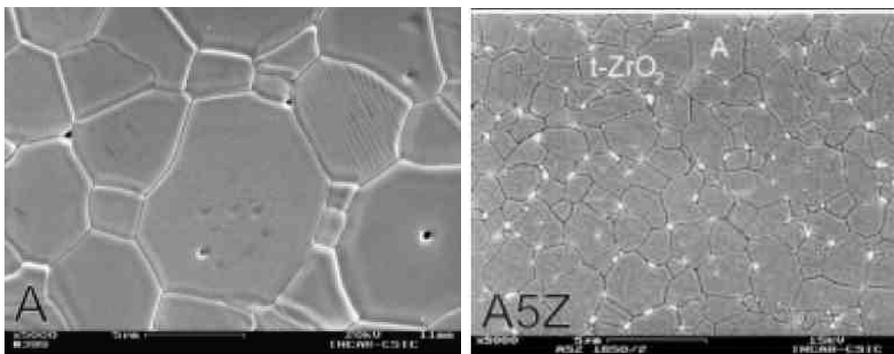


Abbildung 30: Gefüge einer Al_2O_3 -Keramik (links) und einer ZTA-Nanocompositkeramik mit 5 Ms.-% ZrO_2 (rechts) [108]

In [109] werden Biokeramiken vorgestellt, die das Potenzial haben, Y-TZP-Keramiken abzulösen, da diese nach Ansicht der Autoren bis heute noch keine ausreichende hydrothermale Beständigkeit aufweisen. Neben Ce-TZP und Mg-PSZ können dies ZTA-Keramiken sein, speziell Mikro-Nano-Composite. Es wird einleitend darauf hingewiesen, dass nach ersten Veröffentlichungen von Niihara (z.B. [4]) zu nano-Keramiken Anfang der 1990er eine erste Ernüchterung eintrat, da seine Ergebnisse hinsichtlich erhöhter Festigkeit und Zähigkeit nicht umgesetzt werden konnten. Nachdem mittlerweile kommerzielle nanoskalige Rohstoffe verfügbar sind, werden zwei Routen für hochfeste Biokeramiken gesehen: nano-Kompositkeramiken mit gleichmäßig verteilten nanoskaligem ZrO_2 in mikroskaligem Al_2O_3 („micro-nano-composites“) und nano-ZTA-Keramiken mit höherem ZrO_2 -Anteil, bei denen beide Phasen <500 nm sind („nano-nano-composites“). Im Gegensatz zu anderen Autoren werden die größten Vorteile dann gesehen, wenn ZrO_2 innerhalb der Al_2O_3 -Partikel vorliegt, da hierbei bis zu 150 MPa an Druckspannungen aufgebaut werden können.

2.5 Weitere Dispersionskeramiken auf Basis Al_2O_3

Nach dem sehr erfolgreichen Einsatz von ZrO_2 in Al_2O_3 -Keramiken wurden im Anschluss weitere Dispersionskeramiken erforscht.

In [20] werden Versuche beschrieben, wo durch Zugabe von SiC zu einer Al_2O_3 -Keramik die Festigkeit um 65 % gesteigert werden kann, als Mechanismus wird Kornwachstumshemmung angeführt. Eine Verdreifachung der Festigkeit konnte durch Zusatz von lediglich 5 Vol.-% nanoskaligem SiC erreicht werden [4]. Durch zusätzliche Auslagerung bei 1300 °C an Luft oder auch Inertatmosphäre konnte eine weitere Steigerung erreicht werden. Die Untersuchung von Bruchflächen belegte, dass die Risse ausschließlich transkristallin verliefen, wodurch höhere Energien verzehrt wurden. Die Erhöhung der Festigkeit wird durch generelles Hemmen des Kornwachstums und vor allem Vermindern des übertriebenen Kornwachstums begründet. Dies äußert sich vor allem in einer deutlichen Erhöhung des Weibullmoduls. Eine Festigkeitssteigerung durch Zusatz von 1 Ms.-% bis 15 Ms.-% nano-SiC konnte unter [110] nicht festgestellt werden.

Als Möglichkeit um die Bearbeitbarkeit von Keramiken zu verbessern, wurde unter [111] bis zu 30 Vol.-% hexagonales BN zu Al_2O_3 gegeben, wodurch Festigkeit, E-Modul und Härte deutlich verringert wurden.

2.6 Herstellung und Eigenschaften von nanoskaligen ZrO_2 -Rohstoffen

Die Verwendung des Begriffes „Nano“ erfolgt in der heutigen Zeit sehr inflationär. In dieser Arbeit werden nanoskalige Partikel als solche betrachtet, die in einem Größenbereich von 1 – 100 nm liegen. Dies deckt sich mit der Definition nach [2, 3].

Keramische Nanopartikel werden seit geraumer Zeit hergestellt und eingesetzt. Es sind hierbei zwei grundlegende Herstellungswege möglich: Zerkleinerung von Partikeln bis in den Bereich <100 nm (Top-Down-Verfahren) oder Erzeugung von Partikeln z.B. aus Salzlösungen (Bottom-Up-Verfahren). Einige Oxide wie z.B. SiO_2 erstarren amorph, Al_2O_3 erstarrt in der metastabilen γ -Modifikation. Nach [112] existiert für alle Oxide eine Partikelgröße unterhalb derer sie amorph erstarren. Für ZrO_2 liegt dies unterhalb von 1 nm. Der Phasenbestand von nanoskaligen ZrO_2 -Partikeln wird in der Literatur für die verschiedenen Aufbereitungsverfahren und erreichten Korngrößen unterschiedlich beschrieben: So wird in [113] beschrieben, dass ZrO_2 -Partikel hergestellt in einer Flamm-spritzpyrolyse mit einer Korngröße zwischen 6 und 35 nm zu 80-95 Ms.-% als tetragonale Phase vorliegen.

Grundlage der in der vorliegenden Arbeit ausschließlich verwendeten ZrO_2 -Partikel ist ein Patent der Degussa aus dem Jahre 1941, das die Herstellung von pyrogener Kieselsäure aus Siliciumtetrachlorid in einer Flamme beschreibt [114]. Dieser Prozess wird als Aerosil®-Prozess bezeichnet (siehe Abbildung 31). Durch Austausch von Siliciumtetrachlorid gegen Zirconiumtetrachlorid kann pyrogenes ZrO_2 hergestellt werden [115].

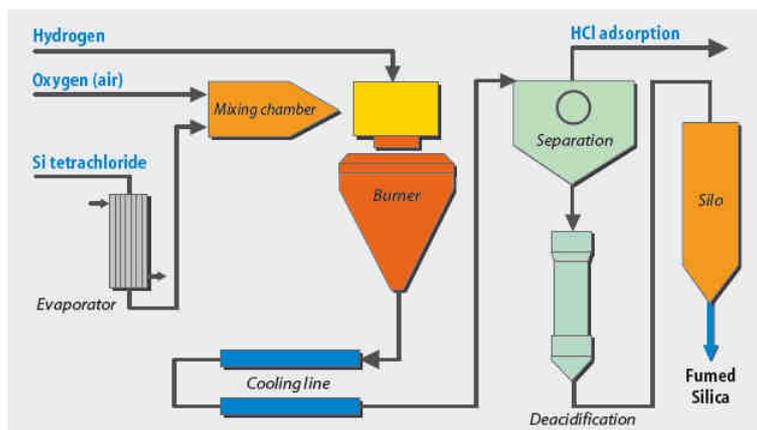


Abbildung 31: Herstellung von pyrogenem SiO_2 nach dem Aerosil®-Prozess [115]

Die so hergestellten ZrO_2 -Partikel sind in Abbildung 32 zu sehen: Die einzelnen Partikel besitzen eine Größe im Bereich von 20 nm, sind jedoch zu stängeligen Aggregaten bis zu einer maximalen Größe von etwas über 100 nm verwachsen.

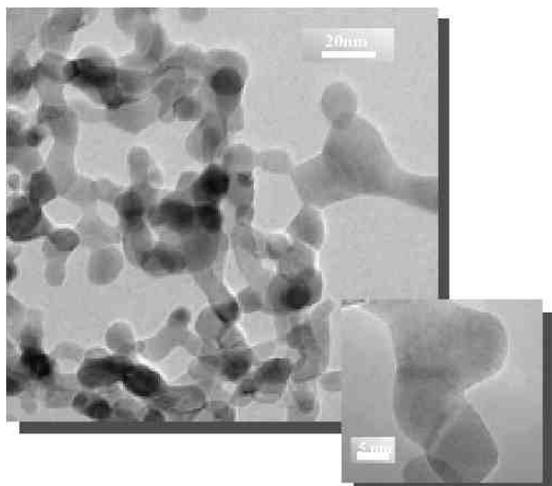


Abbildung 32: TEM-Aufnahme von ZrO_2 -Partikel nach dem Aerosil[®]-Prozess [91]

Bedingt durch ihre geringe Größe gewinnt die Oberfläche bezogen auf den Durchmesser eine zunehmende Bedeutung. Bezogen auf $\alpha-Al_2O_3$ kann das Verhältnis von Oberflächenatomen zur Gesamtmenge der in einem Partikel enthaltenen Atome beschrieben werden: In der folgenden Tabelle ist dieser Zusammenhang für 3 Partikeldurchmesser aufgezeigt, Grundlage ist die Dichte des $\alpha-Al_2O_3$ von $3,98\text{ g/cm}^3$ und der Moleküldurchmesser von $0,43\text{ nm}$.

Tabelle 5: Verhältnis der Oberflächenatome zur Gesamtzahl der Atome eines $\alpha-Al_2O_3$ -Partikels nach [116]

Partikel-durchmesser [nm]	Verhältnis der Oberflächenatome zur Gesamtatommenge	Anzahl der Oberflächenatome [%]
10	0,04	4
100	0,004	0,4
1.000	0,0004	0,04

Diese Ergebnisse stehen im krassen Gegensatz zu anderen Werten. Zum Beispiel unter [117] wird das Verhältnis der Oberflächenatome zu den Volumenatomen eines Kupferwürfels mit der Kantenlänge von 1 nm mit 7 angegeben, was um eine Größenordnung über dem Wert nach [116] liegt. Da in der vorliegenden Arbeit nanoskalige Partikel eine zentrale Rolle spielen, wurde das Verhältnis der Oberflächenatome zu den Volumenatomen selbst berechnet. Hierzu wurden die kristallografischen Daten für Al_2O_3 und ZrO_2 gemäß Tabelle 1 und Tabelle 2 verwendet. Für die Berechnung wurde davon ausgegangen, dass fehlerfreie Kristalle mit einer Kantenlänge von 10 , 100 und 1.000 nm aus den Elementarzellen gebildet werden. Die Anzahl der Oberflächenmoleküle und der Moleküle im Volumen dieser Würfel wurde ins Verhältnis gesetzt:

Tabelle 6: Verhältnis der Oberflächenatome zur Gesamtzahl der Atome von α -Al₂O₃-Partikel und ZrO₂-Partikel

Partikel- durchmesser [nm]	Anzahl der Oberflächenmoleküle [%]		
	α -Al ₂ O ₃	ZrO ₂ (monoklin)	ZrO ₂ (tetragonal)
10	21,1	14,8	14,6
100	4,4	3,1	3,0
1.000	2,8	1,9	1,9

Es ist das Fazit zu ziehen, dass bei nanoskaligen Partikeln ein sehr hoher Anteil der Moleküle auf der Oberfläche sitzt. Dieser Anteil ist tatsächlich deutlich höher als unter [116] angegeben.

Bedingt durch ihre große Oberfläche tendieren nanoskalige Partikel zur Agglomeration, weshalb sich Forschungsarbeiten zum Thema Nanokeramiken zunehmend auf das Feld der Flüssigformgebung mit kolloidalen Suspensionen konzentrieren [118]. Ebenfalls über eine Suspensionsroute wurden nano-ZrO₂-Schlicker (3mol Y-TZP) in [119] hergestellt. Hier wurde mit einer kommerziellen nano-ZrO₂-Dispersion von MEL-Chemicals gearbeitet, die einen pH-Wert von 2,4 besaß. Durch Zusatz von TMAH konnte dieser auf 11,5 erhöht werden. Der schließlich erreichte Feststoffgehalt lag bei 28 Vol.-% (70 Ms-%), die Viskosität des Schlickers lag bei <0,05 Pa s. Die Formgebung erfolgte in Gipsformen, nach Sintern bei 1150 °C, Absenken auf 1000 °C mit einer Haltezeit von 5 bis 10 Stunden wurden 99 %TD erreicht.

Die Sintereigenschaften nanoskaliger Partikel unterscheiden sich durch ihr Oberflächen- zu Volumenverhältnis deutlich von dem mikroskaliger Rohstoffe. Nach [120] ist der Dampfdruck eines 20 µm-Al₂O₃-Teilchens um ca. 0,02 % über dem Gleichgewichtsdampfdruck über einer ebenen Fläche, der Dampfdruck eines 0,2 µm-Teilchens liegt bereits 2 % darüber. Die Folge ist, dass im ersten Sinterstadium das Sinterhalswachstum nanoskaliger Rohstoffe einen Großteil der freien Energie beansprucht, ohne dass es zu einer Schwindung kommt. Eine Verdichtung wird hierdurch verhindert.

Der Einsatz von nanoskaligen Partikeln führt dazu, dass die Sintertemperatur deutlich gesenkt wird. Während der Beginn des Sinterns bei Einsatz von mikroskaligen Partikeln bei ca. 50 % des Schmelzpunktes angesetzt wird, so verringert sich dieser bei nanoskaligen Partikeln auf 20 % der Schmelztemperatur [121].

2.7 Sintermechanismen, Gefüge und Eigenschaftskorrelationen

Die hier behandelten Keramiken sintern über einen Festphasensintermechanismus [6, 99]. Da ein Ziel der Arbeit darin besteht, ein optimal ausgebildetes Gefüge zu erhalten, ist das Verständnis von Sintervorgängen hierfür essenziell.

2.7.1 Sintertheorien

Die wissenschaftliche Untersuchung des Sinterns begann ca. 1950 in Verbindung mit Arbeiten zur Pulvermetallurgie [120]. Antrieb des Sinterns ist das Bestreben des Systems, den Energieinhalt durch Verkleinerung der (inneren) Oberfläche zu verringern, was in der Regel mit einem Kornwachstum einhergeht [122]. Der Massetransport innerhalb des Gefüges kann beim Festphasensintern entweder über Volumendiffusion oder über Korngrenzdiffusion erfolgen. Der Korngrenzvolumendiffusionskoeffizient ist nach [123] um einige Zehnerpotenzen höher als der Volumendiffusionskoeffizient, weshalb die Korngrenzdiffusion in den meisten Fällen überwiegt. Es werden drei Sinterstadien unterschieden, wie sie auch in Abbildung 33 dargestellt sind:

1. Anfangsstadium: Bildung erster Korngrenzen, meist schwindungsfreie Teilchenumlagerung
2. Zwischenstadium: Bildung von Kanalporen, Auftreten der Hauptschwindung
3. Endstadium: Vorliegen von geschlossenen Poren, Porenschrumpfung und Kornwachstum

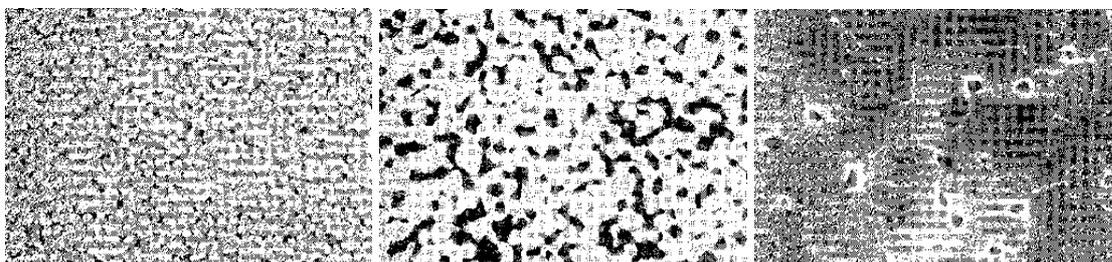


Abbildung 33: Gefügeentwicklung während der Sinterstadien der Festphasensinterung.
Links: Anfangsstadium, Mitte: Zwischenstadium, rechts: Endstadium [11]

Für Al_2O_3 -Werkstoffe ist in der folgenden Abbildung die Entwicklung der relativen Dichte in Abhängigkeit von der Sintertemperatur aufgezeichnet:

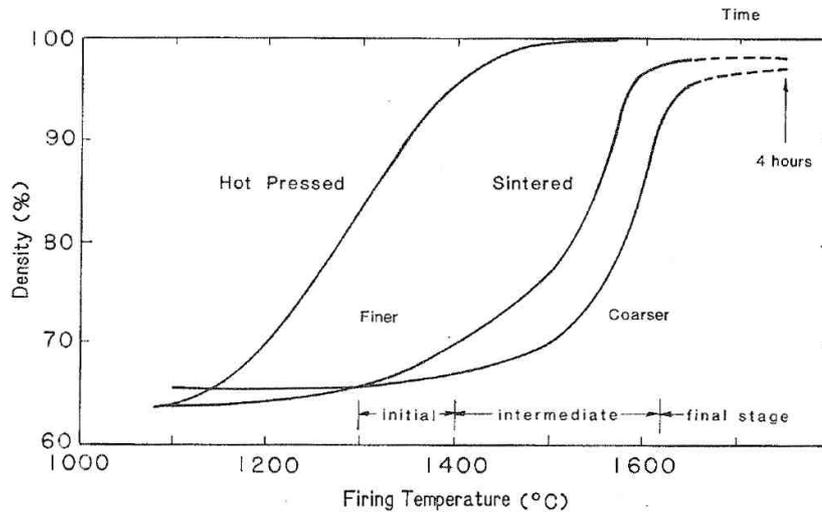


Abbildung 34: Entwicklung der Werkstoffdichte von Al_2O_3 -Keramiken in Abhängigkeit der Sinter Temperatur mit Kennzeichnung der Sinterstadien für einen größeren ($1,3\ \mu\text{m}$) Al_2O_3 -Rohstoff [124]

Eine fortschreitende Sinterung von Keramiken führt schließlich dazu, dass sich zwischen den einzelnen Gefügebestandteilen ein Dihedralwinkel Θ von 120° ausbildet (siehe Abbildung 35).

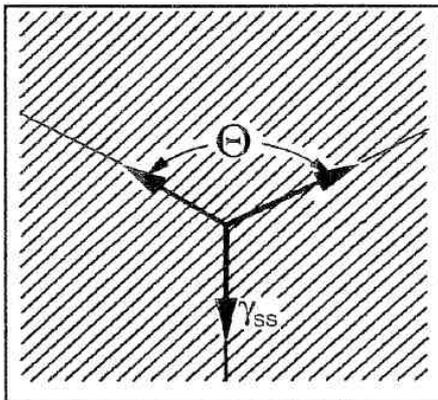


Abbildung 35: Dihedralwinkel Θ zwischen drei Körnern im Gefüge [123]

Da der Dihedralwinkel Θ mit 120° als konstant angesehen werden kann, haben große Gefügebestandteile konkave Grenzflächen, kleine hingegen konvexe Korngrenzen, jeweils mit dem Korninneren als Bezugspunkt (siehe Abbildung 36).

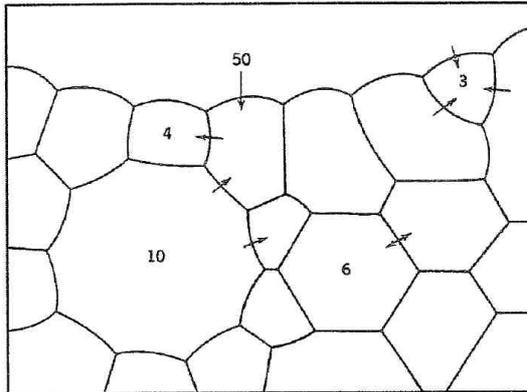


Abbildung 36: Schematisches Gefüge eines polykristallinen Werkstoffes mit Anzahl der Korngrenzen pro Kristall und Kennzeichnung von geraden, konvexen und konkaven Korngrenzen [125]

Gerade Korngrenzen werden dann erreicht, wenn ein Korn 6 Korngrenzen ausbilden kann. Dieser Zustand ist besonders stabil und nach [123] das Ziel des Kornwachstums, nicht etwa die Bildung von Einkristallen. Solche Korngrenzen bewegen sich nicht mehr, da ihr Diffusionskoeffizient um ca. 2 Größenordnungen unter dem von aktiven Korngrenzen liegt.

2.7.2 Kornwachstum

Die Kinetik des Kornwachstums für ein einphasiges System kann allgemein mit folgender Formel dargestellt werden:

$$D^n - D_0^n = Kt \quad \text{Formel (4)}$$

mit

D_0 = Ausgangskorngröße

n = Konstante, üblicherweise zwischen 2 bis 4

K = kinetische Konstante

t = Zeit

Im Bezug auf ZTA-Keramiken kommen nach [50] zwei Mechanismen in Frage: Ostwald Reifung und Koaleszenz. In Abbildung 37 sind die Mechanismen skizziert: Beim Kornwachstum durch Ostwaldreifung erfolgt ein Wachstum der großen Partikel auf Kosten der kleineren durch Diffusion (siehe Abbildung 37 links). Beim Wachstum durch Koaleszenz liegen ZrO_2 -Partikel an den Korngrenzen der Al_2O_3 -Partikel vor. Durch Wachsen der Al_2O_3 -Partikel werden Korngrenzen bewegt, wodurch sich die ZrO_2 -Partikel bis zu dem Punkt aufeinander zu bewegen, an dem sich die drei Partikel

zu einem einzigen vereinigen (siehe Abbildung 37 rechts). Speziell für intergranular vorliegende ZrO_2 -Partikel scheint also der Mechanismus des Kornwachstums mittels Koaleszenz vorzuherrschen [20, 50].

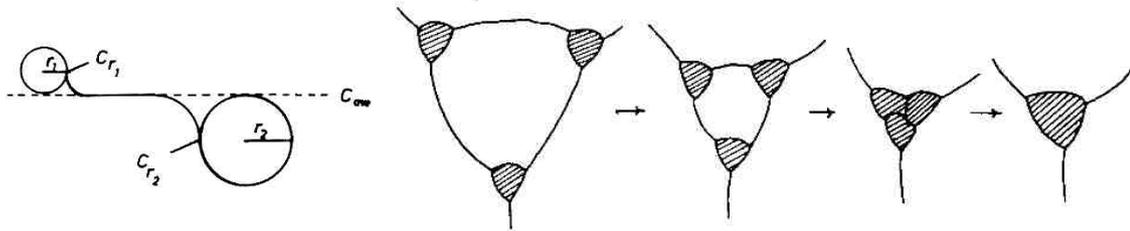


Abbildung 37: Kornwachstum durch Ostwald Reifung (links) und Koaleszenz (rechts) [50]

Es wird allgemein anerkannt, dass der Zusatz von ZrO_2 das Kornwachstum von Al_2O_3 in einer ZTA-Keramik hemmt [18, 20, 96, 126]. Nach [108] kann das Hemmen des Kornwachstums von Al_2O_3 -Keramiken durch Zusatz von ZrO_2 so erklärt werden, dass ZrO_2 die Kornbeweglichkeit von Al_2O_3 -Partikeln behindert, keine Niedrigenergie-Korngrenzen bilden, die zu einem schnellen Versintern der benachbarten Körner führen und Poren einschließen würden. In den beiden folgenden Kapiteln sind theoretische Modelle zum Hemmen des Kornwachstums zusammengefasst.

2.7.3 Tripelpunkte

Den Tripelpunkten kommt in ZTA-Keramiken besondere Bedeutung zu, da ihre Besetzung mit ZrO_2 -Partikel für das Hemmen des Al_2O_3 -Kornwachstums verantwortlich gemacht werden kann. In [20] wird diesem Ansatz gefolgt und auch eine Berechnungsmethode vorgestellt: Die im (2D)-Gefüge erkennbaren Tripelpunkte stellen dreidimensional betrachtet Quadrupelpunkte dar. Nachfolgend werden diese Punkte als Tripelpunkte bezeichnet. Nach Formel (5) kann die minimal notwendige Menge an zweiter Phase abgeschätzt werden, um alle Tripelpunkte zu besetzen. Als wichtige Voraussetzung wird davon ausgegangen, dass das Korngrößenverhältnis der beiden Ausgangsrohstoffe gleich bleibt, wie dies für Kornwachstum mittels Koaleszenz gilt (siehe Kapitel 2.7.2).

$$V_c = \frac{1}{\frac{4}{n_0 n_c} \left(\frac{D_m}{D_i}\right)^3} \quad \text{Formel (5)}$$

mit

V_c = Menge der zweiten Phase zur Besetzung aller Quadrupelpunkte

n_0 = Ecken des Polyeders

n_c = Anzahl Partikel der zweiten Phase innerhalb eines Clusters

D_m = Partikeldurchmesser der ersten Phase / des Polygons

D_i = Partikeldurchmesser der zweiten Phase

In Y-ZTA-Keramiken [18] wird genau wie in Ce-ZTA-Keramiken [94] über eine Clusterbildung von ZrO_2 -Partikeln im Gefüge berichtet, was in Formel (5) mit dem Parameter n_c berücksichtigt wird. Hier sind die Korngrenzen zwischen den ZrO_2 -Partikeln noch klar erkennbar. Begründet wird dieser Effekt von Casellas et al. mit einem hohen Krümmungsradius der ZrO_2 -Korngrenzen, was eine Verringerung der Triebkraft zum Kornwachstum zur Folge hat. Hierdurch wird eine vollständige Koaleszenz verhindert.

Der Theorie entgegen stehen Ergebnisse, dass ein Hemmen des Al_2O_3 -Kornwachstumes bereits mit sehr geringen Mengen an ZrO_2 möglich ist [92]. Aus diesem Grund ist im folgenden Kapitel ein weiterer Mechanismus aufgezeigt, der das Hemmen des Kornwachstumes einer zweiten Phase allgemeiner erklärt.

2.7.4 Zener Pinning

Es ist seit Jahrzehnten bekannt, dass in metallischen Mehrphasengefügen feinverteilte, kleine Partikel das Kornwachstum der Matrixphase stark behindern. Sie verhindern die Versetzungsbewegung und Korngrenzenwanderung. Beispiele sind Al_2O_3 -Partikel in Al-Legierungen. Erreicht die Korngrenze eines größeren Teilchens der Matrixphase ein Teilchen zweiter Phase, so verringert sich die Korngrenzfläche des Matrixteilchens um die Kontaktfläche, was die Oberflächenenergie des Matrixteilchens senkt. Zum Ablösen der Korngrenze von dem Teilchen der zweiten Phase muss eine Kraft p_R aufgebracht werden, die der zuvor eingesparten Grenzflächenenergie entspricht. Diese Kraft wird als Zener-Kraft bezeichnet und kann mit folgender Formel beschrieben werden:

$$p_R = -\frac{3}{2} \gamma \frac{f}{r} \quad \text{Formel (6)}$$

mit

r = Radius der Partikel zweiter Phase

f = Volumenanteil der zweiten Phase

γ = Korngrenzenergie

Für die Weiterbewegung einer Korngrenze steht also die Kraft $p+p_R$ zur Verfügung, wobei p_R negativ ist und somit die Korngrenzbewegung verringert [60].

Der entstehende Effekt wird *Zener-Pinning* genannt und bedeutet das Fixieren von Korngrenzen der Matrixphase durch eine zweite Phase. Nach [127] kann folgender Zusammenhang gefunden werden:

$$R = \frac{4r}{3f} \quad \text{Formel (7)}$$

mit

R = mittlerer Radius der Matrixkörner

r = mittlerer Radius der zweiten Phase

f = Volumenanteil der zweiten Phase

Der Mechanismus ist auch auf keramische Werkstoffe übertragbar. Voraussetzung ist auch hier, dass die zweite Phase nicht mit der ersten reagiert, wie es z.B. zwischen Al_2O_3 und SiO_2 der Fall wäre. Weiterhin muss die Korngröße der zweiten Phase deutlich kleiner sein, als die der ersten Phase. Schließlich nimmt der Effekt mit steigendem Gehalt an zweiter Phase und abnehmender Korngröße der zweiten Phase zu [128]. Ein weiteres Wachsen der Körner kann nur dann erfolgen, wenn die Partikel der zweiten Phase durch Ostwald Reifung wachsen, eine Feste Lösung mit der Matrixphase gebildet wird oder übertriebenes Kornwachstum auftritt. Nach der Theorie von Zener wird davon ausgegangen, dass die Partikel der zweiten Phase kugelförmig, unlöslich, von gleicher Größe, unbeweglich und statistisch verteilt sind [11]. Bei ZTA-Keramiken findet jedoch ein Kornwachstum der ZrO_2 -Partikel statt.

In der Zwischenzeit wurde ursprüngliche Beziehung nach Formel (7) weiter untersucht und verfeinert. Sie lässt sich jetzt wie folgt darstellen:

$$R = \beta \frac{r}{f^m} \quad \text{Formel (8)}$$

mit

β = pinning factor

m = Volumenanteil-Exponent

Für ZTA-Keramiken mit einem ZrO_2 -Anteil < 5 Vol.-% wird nach [92] die beste Übereinstimmung gefunden, wenn $\beta=1$ und $m=1/3$ gesetzt wird. Dies entspricht dem Modell nach Hellmann und Hillert [129]:

$$R = \frac{r}{f^{\frac{1}{3}}} \quad \text{Formel (9)}$$

Unter [130] wurden Versuche präsentiert, bei denen ZTA-Keramiken mit Y-TZP-Gehalten zwischen 3 und 14 Vol.-% sowie Mischungen mit Y-TZP-Gehalten bis 93 Vol.-% hergestellt und untersucht wurden. Obwohl die Autoren für geringe Y-TZP-Mengen eine gute Übereinstimmung mit den unterschiedlich modifizierten Zener-Gleichungen sehen, finden sich in der Veröffentlichung auf der einen Seite falsche Formeln, auf der anderen Seite ist die Übereinstimmung augenscheinlich nicht so gut wie von den Autoren bewertet. Aus diesem Grund werden die Ergebnisse und Schlussfolgerungen dieser Veröffentlichung nicht weiter verwendet.

2.7.5 Poren im Gefüge in Bezug auf Sintertheorien

Die Poren im Endstadium können intrakristallin oder interkristallin vorliegen. Im ersten Fall besitzen sie eine Kugelform im zweiten Fall bestimmt ihre Form den Gleichgewichtsdihedralwinkel Φ . Die weitere Verdichtung erfolgt nach [123] durch einen modifizierten Ostwaldreifungsmechanismus, bei dem analog zum Kornwachstum große Poren auf Kosten von kleinen Poren wachsen. Triebfeder hierfür ist eine erhöhte Leerstellenkonzentration an der Oberfläche kleiner Poren mit stärkerer Krümmung, gegenüber einer benachbarten größeren Pore. Dieses Konzentrationsgefälle führt zu einem Leerstellentransport der kleinen Poren zu den großen, und einem Massetransport in umgekehrter Richtung, wodurch die kleinen Poren letztendlich verschwinden (siehe Abbildung 38).

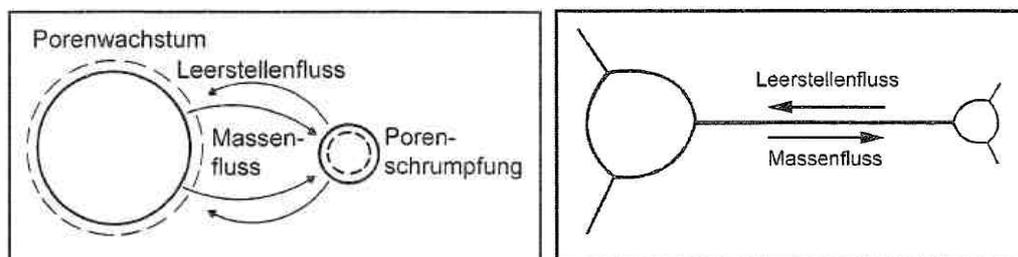


Abbildung 38: Modifiziertes Ostwaldreifungsmodell im Bezug auf Porenwachstum [123].

Links: Modell für zwei benachbarte Poren.

Rechts: Modell für zwei Poren, die über eine Korngrenze verbunden sind

Im Endstadium des Sinterns ist die Beweglichkeit der Korngrenzen typischerweise höher als die der Poren [123]. Poren erniedrigen die Korngrenzflächen und damit den Grenzflächenenergieinhalt. Durch Kornwachstum verringert sich der Energieinhalt des

Systems weiter, um den Kontakt der Korngrenze zur Pore hierbei nicht zu verlieren, muss sich die Korngrenze krümmen (Abbildung 39 a und b). Wenn die Korngrenzenergie weiter verringert werden kann, indem sich die Pore von der Korngrenze löst, so wird dies schließlich geschehen (Abbildung 39 c). Die Pore wirkt jetzt keinen Haltewiderstand mehr auf die Korngrenze aus, wodurch diese wieder beweglicher wird und ihre Krümmung aufgibt. Dieser Zustand ist aus Werkstoff-sicht nicht erwünscht, da die Diffusion der Poren jetzt über das Volumen laufen muss, was wie oben geschrieben deutlich langsamer abläuft. Die Folge ist, dass geschlossene Poren eher im System verbleiben.

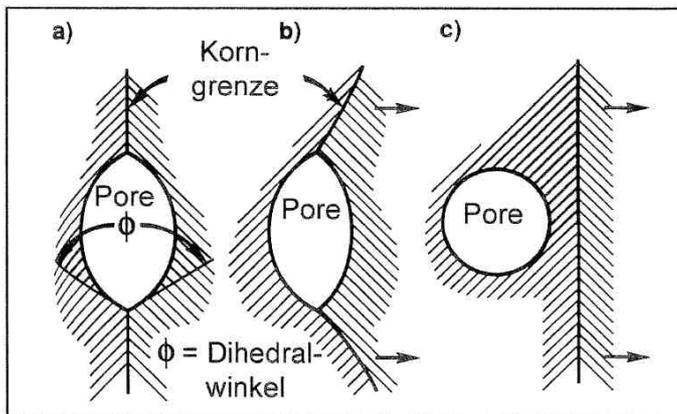


Abbildung 39: Stufen, die zum Abriss von Poren an den Korngrenzen führen [131]

- a) Pore an der Korngrenze mit einem Feststoff-Gas-Gleichgewichts-Dihedralwinkel
- b) Kornwachstum mit Porenbewegungshemmung
- c) Porenisolation und -rundung durch Korngrenzabbriss

Die Analogie zwischen Poren und ZrO_2 -Partikel als zweite Phase in einer Al_2O_3 -Keramik wird z.B. in [20] gezogen. Der einzige Unterschied besteht darin, dass die ZrO_2 -Partikel nicht durch die gerade gezeigten Mechanismen aus dem Gefüge entfernt werden können, Poren jedoch schon.

In [108] wurden hochreine Al_2O_3 -Keramiken hergestellt. Bei Temperaturen zwischen 900 °C und 1.400 °C wurde eine Schwindung ohne Kornwachstum beobachtet, was mit Gleiten der Al_2O_3 -Partikel begründet wird. Bestimmte Al_2O_3 -Ebenen mit sehr geringer Oberflächenenergie haben das Bestreben sich übereinander zu lagern und gleich orientierte Cluster zu bilden. Durch Diffusion können diese Korngrenzen leicht verschwinden und Poren als intragranulare Poren in Al_2O_3 -Körner einschließen. Diese müssten durch Gitterdiffusion aus den Körnern entfernt werden, was hohe Temperaturen oder lange Zeit benötigt. Da dies nicht gegeben ist, können intragranulare Poren aus reinen Al_2O_3 -Keramiken nicht entfernt werden.

2.8 Keramische Verfahrenstechnik

2.8.1 Aufbereitung

Die Herstellung der Dispersionskeramiken im Rahmen dieser Arbeit erfolgte durchgehend über eine flüssige Route. Vor allem zur Herstellung von Nano-Composit-keramiken werden oft flüssigkeitsbasierte Routen gewählt (z.B. [101]), da hierbei eine sehr gute Homogenisierung der keramischen Partikel erreicht werden kann. Der Aufwand zur Herstellung von keramischen Pulvern aus Salzlösungen oder Alkoxiden, über Mischung und Calcination und dann deren weitere Verarbeitung ist jedoch sehr hoch. In dieser Arbeit wird das Schlickergießen in Gipsformen als eine sehr schnelle Möglichkeit zur Herstellung von Keramiken angewendet. Bei diesem Verfahren können Sinterdichten erreicht werden, die denen von gepressten Keramiken überlegen sind [132].

Das Gießen der Schlicker in Gipsformen, die Standzeit in der Gipsform und die Trocknung wurden nicht variiert. Fokus der Optimierung war im ersten Schritt eine Maximierung des Feststoffgehaltes des Schlickers.

2.8.1.1 Grundlagen keramischer Schlicker

Die Herstellung von Keramiken beginnt grundsätzlich mit einem Pulver. In Abhängigkeit des gewählten Formgebungsverfahrens muss dieses Pulver weiter aufbereitet werden, um für die gewählte Verfahrenstechnik nutzbar zu sein. An dieser Stelle sollen keramische Schlicker betrachtet werden, eine Suspension aus keramischem Pulver, Wasser und organischen Additiven. Solche Schlicker werden seit Jahrhunderten hergestellt und in Gipsformen gegossen, um ursprünglich Geschirrkemiken oder Figuren herzustellen. Die erste Erwähnung dieses Verfahrens zur industriellen Herstellung von Tonkeramiken liegt um 1780 [133]. Für aktuellere Formgebungsverfahren wie den Druckschlickerguss [134] oder die Elektrophoretische Abscheidung [135] werden ebenfalls wässrige Schlicker eingesetzt, auch Freeze Casting basiert auf wässrigen Schlickern. Im Bereich des Foliengießens [136] und des Gelcastings [137] wird sowohl mit wässrigen als auch mit organischen Systemen gearbeitet. Für den großen Bereich des axialen oder isostatischen Pressens keramischer Produkte, ist ein Schlicker die Grundlage, um ein Sprühgranulat herzustellen. Der Schlickerguss in Gipsformen spielt für Technische Keramiken im Labormaßstab auch in heutiger Zeit eine wichtige Rolle [122, 138].

Ein zentraler Punkt bei der Arbeit mit keramischen Schlickern ist deren Viskosität. Sie wird vor allem durch den Wassergehalt eines Schlickers, jedoch auch von der Oberflächenladung der keramischen Partikel beeinflusst. Eine einfache Möglichkeit diese auszudrücken ist das Zeta-Potential eines keramischen Schlickers. Theoretische Basis hierfür ist die sogenannte DLVO-Theorie, die z.B. unter [120] ausführlich

beschrieben ist. In Abhängigkeit des pH-Wertes eines Schlickers ändert sich sein Zetapotential bis zu dem Punkt, wo es Null wird. Dieser Punkt wird als Isoelektrischer Punkt (IEP) bezeichnet. Je größer der Betrag des Zeta-Potentials wird, umso geringer ist die Viskosität des Schlickers und umso stabiler ist er gegenüber Sedimentation. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 40 dargestellt. Darüber hinaus ist aber auch zu sehen, dass der IEP durch Beladung der Oberflächen verschoben werden kann. Dieser Effekt wird genutzt, um keramische Partikel zusammen in einem Schlicker zu verarbeiten, die einen unterschiedlichen IEP besitzen. In Tabelle 7 sind die pH-Werte der IEP's von ZrO_2 und Al_2O_3 aufgelistet.

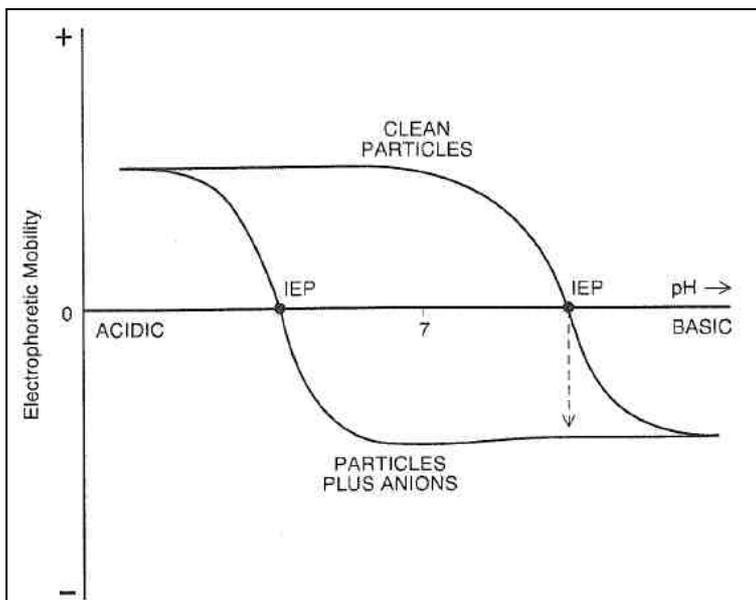


Abbildung 40: Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert [139]

Tabelle 7: pH-Werte der IEP's von ZrO_2 und Al_2O_3 [124]

Material	pH-Wert des IEP
ZrO_2	4-6
Al_2O_3 (Bayer)	8-9

Parameter, die die Eigenschaften keramischer Schlicker beeinflussen sind die Art der eingesetzten keramischen Partikel (Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC...), ihre Kornform, Korngröße, Korngrößenverteilung, Kornporosität und ihre spezifische Oberfläche, der Feststoffgehalt, der pH-Wert sowie nicht zuletzt Art und Menge des Verflüssigers [140, 141]. Da in der hier vorliegenden Arbeit Keramiken auf Basis von Al_2O_3 und ZrO_2 hergestellt werden sollen, werden die Einflüsse von Partikeln wie z.B. SiC nicht beachtet.

Zur Charakterisierung eines Schlickers wird auf seine Viskosität zurückgegriffen. Keramische Schlicker zeigen typischerweise ein strukturviskoses Verhalten, d.h. mit zunehmender Belastung nimmt ihre Viskosität ab. Der Grad der Strukturviskosität keramischer Schlicker ist abhängig von ihrem Feststoffgehalt. Darstellbar ist sie durch Auftragung einer Viskositätskurve, also der Viskosität gegen die Scherrate. Die Scherrate, oder auch Schergeschwindigkeitsgefälle genannt, stellt die Belastung innerhalb einer bewegten Flüssigkeitsschicht dar (siehe Abbildung 41). Diese Flüssigkeit wird mit steigender Flüssigkeitshöhe von einer Geschwindigkeit $v=0$ auf eine Geschwindigkeit $v=v_{max}$ beschleunigt. Der Quotient aus Geschwindigkeit und Höhe ist hierbei konstant, siehe Formel (10).

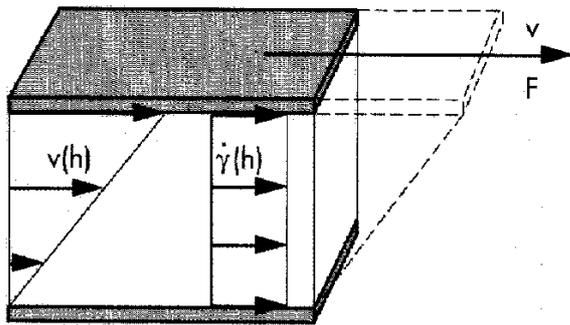


Abbildung 41: Darstellung der Scherrate [142]

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h}$$

Formel (10)

Mit v als Geschwindigkeit und h als Dicke der Flüssigkeitsschicht.

In [140] werden Al_2O_3 -Schlicker hinsichtlich Verflüssigerkonzentration und Verarbeitungstemperatur variiert (siehe Abbildung 42). Im linken Teil der Abbildung ist eine typische Verflüssigungskurve mit einem Minimum zwischen 0,4 Ms.-% Verflüssiger für 0°C und 0,6 Ms.-% Verflüssiger für 40°C zu erkennen. Mit zunehmender Verarbeitungstemperatur sinkt die Viskosität des Schlickers. Der Einfluss auf die Gründichte der daraus hergestellten Proben ist nicht so eindeutig: Zwar gibt es auch hier ein Optimum im Bereich 0,4-0,6 Ms.-% Verflüssiger, die höchsten Dichten werden jedoch bei einer Verarbeitungstemperatur von 20°C erreicht, die Schwankungsbreiten sind beträchtlich. Es wird die Schlussfolgerung gezogen, dass inhomogen verteilter Verflüssiger im Schlicker sowohl bei Unter- als auch bei Überkonzentration zu einer Erhöhung der Viskosität führt. Eine Erhöhung der Verarbeitungstemperatur durch Schwankung der Umgebungstemperatur führt zu einem erhöhten Bedarf an Verflüssiger um eine optimale Fließfähigkeit zu gewährleisten. Beide Fakten erklären Verarbeitungsschwankungen im Schlickerherstellungsprozess.

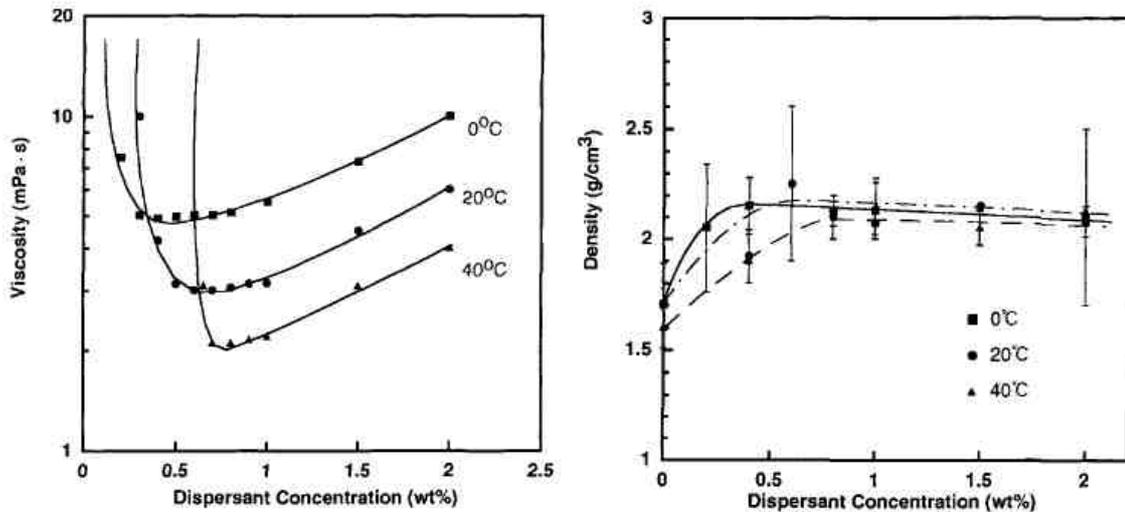


Abbildung 42: Abhängigkeit der Viskosität (links) und der resultierenden Gründichte (rechts) von Al₂O₃-Schlickern, bei Variation der Verflüssigerkonzentration und der Schlickertemperatur [140]

Bei allen Formgebungsverfahren, die mit Schlickern arbeiten, wird auf einen hohen Feststoffgehalt abgezielt, um die Formgebung zu beschleunigen und die Schwindung auf ein Minimum zu reduzieren [143]. Die Herstellung von Al₂O₃-Schlickern mit maximalem Feststoffgehalt wird unter [132] beschrieben. Es wird gezeigt, dass die Abhängigkeit der Viskosität vom pH-Wert mit zunehmendem Feststoffgehalt zunimmt (siehe Abbildung 43). Das Viskositätsminimum liegt jeweils im Bereich von pH 9. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die erreichbare Sinterdichte im Vergleich zum Trockenpressen deutlich höher ist.

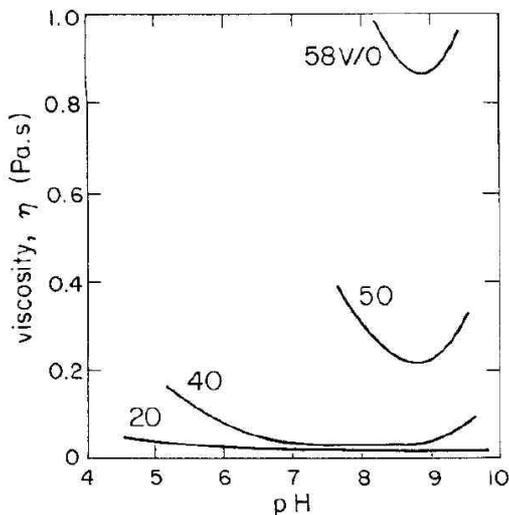


Abbildung 43: Abhängigkeit der Viskosität vom pH-Wert und dem Feststoffgehalt von Al₂O₃-Schlickern [132]

Ebenso wichtig ist die Bereitstellung eines optimal aufbereiteten Schlickers. Hierzu zählt vor allem die homogene Aufbereitung des Schlickers. Zur Vermeidung von Agglomeraten wird unter [128] vorgeschlagen, diese sedimentieren zu lassen oder mit

Hilfe des Zentrifugierens zu entfernen. Der wohl größte Nachteil bei der Arbeit mit keramischen Schlickern zur Herstellung Technischer Keramiken mit hoher Festigkeit, ist das Einbringen von Luftblasen zwischen 10 und einigen 100 μm , die im Gefüge als Schwachstellen wirken [144]. Der Einfluss von Verarbeitungsfehlern eines Al_2O_3 -Schlickers wird unter [138] im direkten Bezug zur Festigkeit der gesinterten Keramik gesetzt. Hierbei zeigt es sich, dass vor allem Luftblasen im Schlicker zu runden Poren im Gefüge führen, die die Festigkeit deutlich verringern. Bei einem Verflüssigergehalt von 0,4 Ms.-% und einem Feststoffgehalt von 50 Vol.-% werden Viskositäten von 360 mPa s gemessen.

Der Einfluss von Pulvercharakteristik, Feststoffgehalt und Verflüssiger auf den Blasengehalt von Al_2O_3 -Schlickern wird unter [145] untersucht. Mit steigender spezifischer Oberfläche des Rohstoffes sowie mit steigendem Feststoffgehalt des Schlickers erhöht sich der Blasengehalt im Schlicker (siehe Abbildung 44). Weiterhin wird der Wert C_b eingeführt, der die relative Dichte des Schlickers bezogen auf die errechnete Dichte anzeigt.

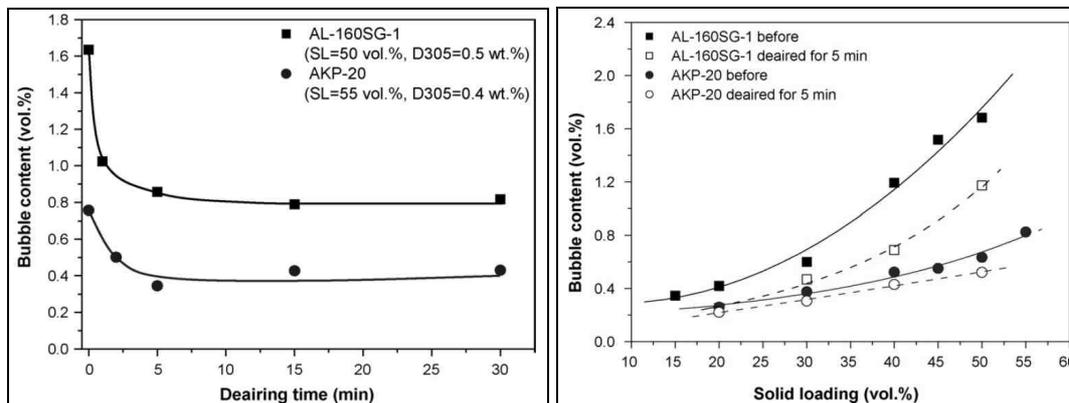


Abbildung 44: Abhängigkeit des Blasengehaltes von Al_2O_3 -Schlickern von der Entlüftungsdauer (links) und vom Feststoffgehalt des Schlickers (rechts) [145]

Die Variation der Verflüssigermenge zeigt den erwarteten Einfluss auf die Viskosität, eine Abhängigkeit des Blasengehaltes hiervon kann jedoch nicht ausgemacht werden (siehe Abbildung 45).

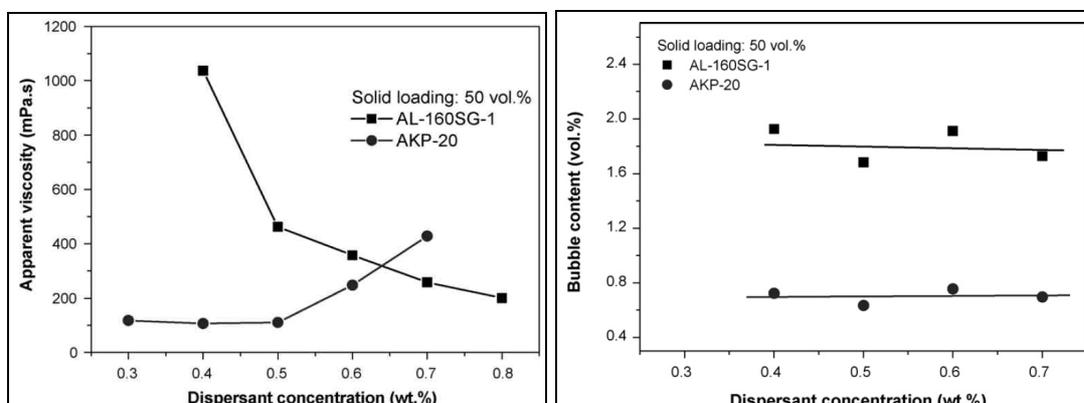


Abbildung 45: Abhängigkeit der Viskosität (links) und des Blasengehaltes (rechts) von der Verflüssigerkonzentration von Al_2O_3 -Schlickern [145]

Die Biegefestigkeit von gesinterten Proben, deren Schlicker nicht entlüftet wurde, liegt bei 150 MPa. Nach einer Entlüftungszeit von 1 Minute werden bereits Sinterfestigkeiten von 360 MPa erreicht. Diese können durch Verlängerung der Entlüftung auf ca. 400 MPa gesteigert werden, hierbei macht die Dauer von 5 oder 30 Minuten jedoch keinen Unterschied.

Die Entfernung von Luftblasen in Gelcasting-Schlickern wird unter [146] sehr genau untersucht. Die Auswirkungen von Luftblasen im Schlicker haben beim Gelcasting noch deutlich stärkere Auswirkungen als beim Schlickergießen in Gipsformen, da der Zustand des Schlickers quasi im Formling fixiert wird. Es wird ein Ansatz über die vereinfachte Stokes'sche Gleichung verfolgt, die sich nach [144] gut für die Beschreibung von aufsteigenden Luftblasen in keramischen Schlickern eignet:

$$\frac{h}{t} = \frac{1}{3} g R^2 \frac{\rho_{Medium}}{\eta_{Medium}} \quad \text{Formel (11)}$$

h ist die Höhe des Schlickers oberhalb der Blase, t die notwendige Zeit der Blase für das Erreichen der Oberfläche. g ist die Erdbeschleunigung, R der Radius der Gasblasen, ρ_{Medium} ist die Dichte des Schlickers und η_{Medium} ist die Viskosität des Schlickers.

Die Formel gilt nur für laminare Strömungen, d.h. die Reynoldszahl muss unterhalb eines Wertes von 1200 liegen:

$$\text{Re} = \frac{2r \cdot \rho \cdot v}{\eta} \quad \text{Formel (12)}$$

Mit r als Radius einer Leitung, ρ der Dichte, v der Durchflussgeschwindigkeit und η der Viskosität der Flüssigkeit [147].

Durch Umformen der vereinfachten Stokes'schen Gleichung ergibt sich:

$$R_{\max} = \sqrt{\frac{3 \cdot h \cdot \eta_{Schlicker}}{t \cdot g \cdot \rho_{Schlicker}}} \quad \text{Formel (13)}$$

Die Messwerte der Gelcastingschlicker wurden in diese Gleichung eingesetzt und durch die Autoren grafisch aufgetragen, die Entlüftung wurde bei einem Druck von 54 mbar durchgeführt:

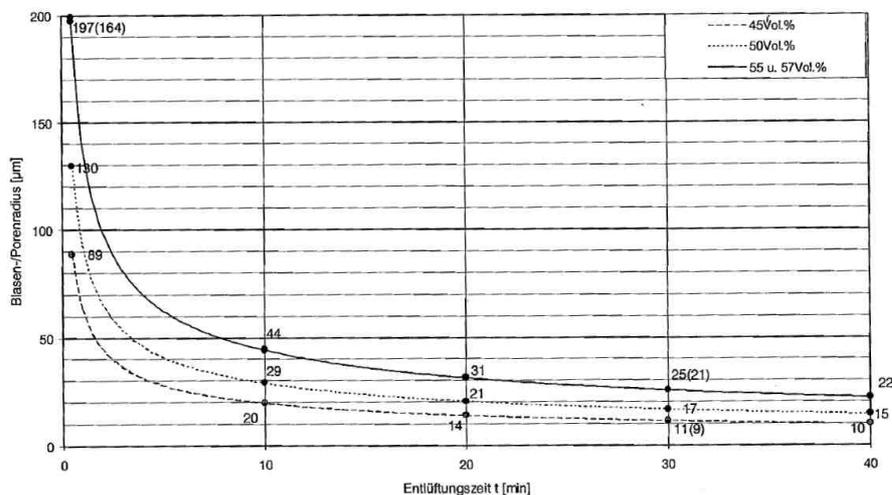


Abbildung 46: Abhängigkeit der maximalen Blasengröße in einem Gelcasting-Schlicker von der Entlüftungsdauer [146]

In [143] werden die Nachteile hochgefüllter Schlicker mit hoher Viskosität, Schwierigkeit weiteres Pulver zuzugeben, Dillatanz und kolloidale Instabilität zusammengefasst. Die Vorteile werden in verbessertem Grüngefüge, guter Homogenität, wenigen Defekten wie Agglomeraten und Poren gesehen. Zudem wird die Schwindung verringert.

2.8.1.2 Aggregate zur Herstellung keramischer Schlicker

Die älteste und auch heute noch am weitesten verbreitete Methode keramische Schlicker aufzubereiten, ist die Nutzung von Trommelmühlen [143]. Hierbei wird eine Trommel mit keramischen Mahlkugeln eines Durchmessers von einigen Zentimetern in Rotation versetzt. Diese Methode wird auch heute noch genutzt, um z.B. Schlicker in großem Maßstab für den Druckguss von Sanitärkeramik herzustellen, oder den Sprühschlicker zur Herstellung von pressfertigen keramischen Massen. Die Aufbereitungsdauer liegt bei mehreren Stunden, anschließend müssen die Kugeln vom Schlicker separiert werden und alle Teile gereinigt werden. Eine Zerkleinerungswirkung für keramische Partikel im μm -Bereich ist nicht gegeben, lediglich eine Zerstörung von Agglomeraten und eine homogene Verteilung aller Bestandteile eines Schlickers wird erreicht.

Ebenfalls unter Nutzung von keramischen Kugeln arbeiten Rührwerkskugelmühlen (RKM) bzw. Attritoren. Der Durchmesser der eingesetzten Kugeln ist geringer als der in Trommelmühlen, die Bewegung der Kugeln wird durch exzentrisch rotierende Scheiben hervorgerufen. Da hier sehr hohe Mahlenergien eingetragen werden können, ist es möglich mit der RKM keramische Rohstoffe bis in den Nanometerbereich

aufzumahlen [148]. Auf Grund der hohen Zerkleinerungsleistung müssen diese Aggregate gekühlt werden. Der Aufwand zur Trennung von Mahlkugeln und Schlicker ist hier nochmals höher als bei Nutzung einer Trommelmühle.

Für grundlegende Effekte während der Mahlung sei hier auf Standardwerke verwiesen [120, 122, 124].

Als eine schnelle Möglichkeit Schlicker im Labormaßstab aufzubereiten, werden Flügelrührer eingesetzt. Das Rührwerkzeug besteht aus Stahl, als Behälter werden typischerweise Bechergläser aus Glas oder Kunststoff verwendet.

Das vierte Aggregat, das hier angesprochen werden soll, ist ein Labormischer des Herstellers Somakon. Am Boden eines konischen Behälters dreht sich ein mehrgeteiltes Metallwerkzeug mit einer Geschwindigkeit von bis zu 4.000 U/min^{-1} . Der Einsatz in der Keramik wurde bisher nicht getestet.

2.8.2 Schlickergießen

Wie weiter oben bereits erwähnt, wird das Schlickergießen in Gipsformen bereits seit dem späten 18. Jahrhundert eingesetzt. Die Verarbeitung von Al_2O_3 -Schlickern findet sich zuerst in Patenten aus dem Jahre 1910 [133].

Das Formgebungsprinzip beruht darauf, dass die poröse Gipsform dem Schlicker Wasser entzieht, wodurch dieser sich verfestigt. Nach [13] liegt die Porosität bei ca. 50 % mit Porendurchmessern von $0,1 \mu\text{m}$ bis $1 \mu\text{m}$. Die Scherbenbildung gehorcht einem „Wurzel-t“-Gesetz. Durch organische Binder wird eine Grünfestigkeit erreicht, die ein sicheres Handling der gegossenen Bauteile gewährleistet.

Während bei der Herstellung von silicatischen Bauteilen mittels Gießen in Gipsformen überwiegend die Zeit bis zur Entformung im Vordergrund der Entwicklung steht, so soll bei der Formgebung von Technischen Keramiken und speziell in der hier vorliegenden Arbeit, eine möglichst hohe Gründichte erreicht werden [143]. Auf Grund eines sehr homogenen Gefüges ist die Festigkeit von Al_2O_3 -Keramiken, die im Schlickerguss hergestellt wurden, höher, als die von Keramiken aus dem gleichen Rohstoff, die über eine Pulververdichtungsroute hergestellt wurden [138].

Unter [149] wird die Herstellung von ZTA-Keramiken über verschiedene kolloidale Herstellungsrouten beschrieben. Die Schlicker zur Verarbeitung in Gipsformen zeigen Viskositäten im Bereich zwischen 100 und 200 mPas bei einer Scherrate von ca. 150 s^{-1} . Die resultierenden Gefüge sind nicht als sehr homogen zu bezeichnen, neben ZrO_2 -Agglomeraten kann übertriebenes Kornwachstum von Al_2O_3 -Partikeln festgestellt werden, wobei der ZrO_2 -Gehalt mit ca. 51 Vol.% sehr hoch ist. Die in Gipsformen gegossenen Proben zeigen die höchsten relativen Dichten nach dem Sintern, wobei keine Probe über einen Wert von 96,6 % TD kam.

2.8.3 Sintern

2.8.3.1 Konventionelle Sintertechniken

Konventionelles Sintern von Al_2O_3 - oder ZTA-Keramiken bedeutet, Brennen bei Temperaturen im Bereich von $1600\text{ }^\circ\text{C}$ unter Normalatmosphäre und –druck [89]. Eine deutliche Verbesserung der Festigkeiten von ZTA-Keramiken kann erreicht werden, wenn das Sintern unter Druck erfolgt [85]. In vielen Veröffentlichungen werden speziell ZTA-Keramiken durch HIPen [87] oder Heißpressen [66] bis zur theoretischen Dichte gesintert. Der Einsatz von Druck beim Sintern führt dazu, dass eine Verdichtung bis zur theoretischen Dichte ermöglicht wird, das Kornwachstum im Vergleich zum drucklosen Sintern deutlich geringer ist.

2.8.3.2 Typische Sintertechniken für nano-Keramiken

Grundsätzliche Herausforderung beim Sintern von nanoskaligen Rohstoffen ist es, das Kornwachstum zu kontrollieren [2]. Aus diesem Grund wird bei der Herstellung von Keramiken aus nanoskaligen Rohstoffen häufig auf alternative Sinterverfahren zurückgegriffen, die nachfolgend kurz vorgestellt werden sollen. Ein typischer Vertreter ist das feldunterstützte Sintern (FAST, field assisted sintering technology).

In [150] wird zum ersten Mal ein Verfahren vorgestellt, bei dem Al_2O_3 -Keramiken zuerst bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ für 50 Stunden vorgesintert und schließlich bei $1450\text{ }^\circ\text{C}$ zu Ende gesintert werden. Dieses Verfahren wird als „Two-Step-Sintering“ bezeichnet und führt zu einer besseren Verdichtung bei geringerem Kornwachstum. Die Umkehrung dieses Prinzips wird unter [151] vorgestellt. Hier werden Y_2O_3 -Keramiken aus nanoskaligen Rohstoffen zuerst für kurze Zeit auf $1250\text{ }^\circ\text{C}$ oder $1310\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt (T1) und anschließend für typischerweise 20 Stunden bei $1150\text{ }^\circ\text{C}$ (T2) bis zur vollständigen Verdichtung gesintert. Der Effekt wird damit erklärt, dass bei höherer Temperatur ein Korngrenzen-Netzwerk aufgebaut wird, bei dem die Tripelpunkte eine höhere Aktivierungsenergie für Bewegung als die Korngrenzen aufweisen, wodurch die Korngrenzen fixiert werden (Pinning-Effekt).

Durch Mischung eines $2,9\text{ }\mu\text{m}$ Al_2O_3 -Pulvers mit einem 65 nm Y-TZP-Pulvers im Volumenverhältnis 80:20 werden in [152] Mikro-Nano-Composite hergestellt. Das Sintern erfolgt mittels HFIHS (high-frequency induction heating sintering), also in einer induktionsbeheizten Heißpresse. Es werden bei Temperaturen von $1400\text{ }^\circ\text{C}$ Dichten $>99\%$ TD erreicht, die Dauer eines Sinterzyklus beträgt ca. 11 Minuten. Die Vickershärten liegen bei ca. 18 GPa.

Das Ziel beim Sintern nanoskaliger Keramiken ist es also, die theoretisch niedrigen Sinteremperaturen durch ihre extrem hohe Oberfläche praktisch auszunutzen. Demgegenüber muss jedoch das starke Kornwachstum durch ihr hohes Oberflächen- zu Volumenverhältnis unterdrückt werden.

2.9 Zusammenfassung und Ziel der vorliegenden Arbeit

In Kapitel 2 wurde der relevante Stand der Forschung zusammengefasst. Die Fülle an Arbeiten zum Thema ZTA ist sehr groß. Die eingesetzten Rohstoffe in Kombination mit der angewendeten Verfahrenstechnik führen zu starken Unterschieden in der resultierenden Keramik. Hieraus ergeben sich auch Widersprüche wie z. B. sinkende Festigkeit mit zunehmendem ZrO_2 -Gehalt (siehe Abbildung 15 oder Abbildung 22 links) gegenüber deutlich steigender Festigkeit mit zunehmendem ZrO_2 -Anteil (siehe Abbildung 16). Der Einsatz von Y-TZP in ZTA-Keramiken verändert solche Abhängigkeiten weiter, weshalb in Kapitel 2.4 strikt zwischen dem Einsatz von Baddeleyit und stabilisierten ZrO_2 -Typen unterschieden wurde.

Veröffentlichungen zu ZTA-Keramiken aus nanoskaligen Rohstoffen nutzen überwiegend den Ansatz, die nanoskaligen Partikel aus Salzlösungen zu generieren und auf unterschiedlichsten Wegen weiterzuverarbeiten. In den meisten Fällen werden hieraus reine nano-ZTA-Keramiken hergestellt. Eine geringe Anzahl Veröffentlichungen beschreibt die Mischung so hergestellter ZrO_2 -Nanopartikel mit mikroskaligen Al_2O_3 -Partikeln, also ZTA-Nanocompositkeramiken. Speziell für nano-Keramiken werden neuartige Sintertechniken wie *FAST* eingesetzt. Generell zeigt es sich, dass Sintern unter Überdruck einen sehr positiven Effekt auf die Verstärkungsmechanismen innerhalb von ZTA-Keramiken hat.

Es ergeben sich aus dem aktuellen Stand der Forschung offene Fragen und ein klar umrissenes Themengebiet, das in der vorliegenden Arbeit bearbeitet werden soll. Es ist die Frage zu klären, welcher Unterschied im Verhalten von nanoskaligen ZrO_2 -Partikeln gegenüber mikroskaligen ZrO_2 -Partikeln in ZTA-Keramiken besteht. Bei der Arbeit mit ZrO_2 -Nanopartikeln sollen die ersten Stufen der Nano-Partikelsynthese umgangen werden. Stattdessen werden kommerzielle ZrO_2 -Nanopartikel eingesetzt, die unter reproduzierbaren Bedingungen hergestellt wurden und vom Hersteller als wässrige Disperison angeboten werden. Naheliegend ist die weitere Verarbeitung mittels Schlickerguss in Gipsformen. Die hierzu ausgewertete Literatur zeigt, dass die Entlüftung von Schlickern eine zentrale Rolle bei der Herstellung von defektfreien Keramiken spielt.

Hieraus ergibt sich das Arbeitsgebiet der vorliegenden Arbeit.

3 Material und Methoden

Die eingesetzten Rohstoffe werden in Kapitel 3.1 beschrieben. Die Herstellung keramischer Schlicker und Proben ist Thema von Kapitel 3.2. Die Untersuchungsmethoden gesinterter Proben werden in Kapitel 3.3 vorgestellt. Aus Gründen der Geheimhaltung werden die eingesetzten Rohstoffe nicht mit ihrem Produktnamen benannt.

3.1 Verwendete Rohstoffe

Die relevanten Eigenschaften der verwendeten Rohstoffe werden in den folgenden Unterkapiteln kurz zusammengefasst.

3.1.1 Al₂O₃-Rohstoffe

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Rohstoffeigenschaften der verwendeten mikroskaligen Al₂O₃-Rohstoffe zusammengefasst. Die Korngrößenparameter sowie die Werte der spezifischen Oberfläche nach BET wurden den Datenblättern der Hersteller entnommen. Die Messung der chemischen Zusammensetzung erfolgte als externe Messung nach DIN 51068-2 mittels ICP-OES, lediglich bei Rohstoff *mikro-Al₂O₃-1* wurde auf die Herstellerangaben zurückgegriffen.

Tabelle 8: Rohstoffeigenschaften der mikroskaligen Al₂O₃-Rohstoffe

#	Parameter		Messwert			
			<i>mikro-Al₂O₃-1</i>	<i>mikro-Al₂O₃-2</i>	<i>mikro-Al₂O₃-3</i>	<i>mikro-Al₂O₃-4</i>
	Produktname					
1	Korngrößenparameter	d ₁₀ [µm]				
		d ₅₀ [µm]	0,7	0,7	1,3	0,8
		d ₉₀ [µm]	2		3,2	
2	Spez. Oberfläche nach BET [m ² /g]		7,5	8	3,7	3,3
3	Chemische Zusammensetzung [Ms.-%]	Na ₂ O	0,08	0,077	0,043	0,040
		K ₂ O	n.b.	<0,005	<0,005	<0,005
		SiO ₂	0,03	0,025	0,048	0,044
		CaO	0,02	0,021	0,017	0,017
		MgO	0,07	0,078	0,061	0,042

Die Eigenschaften des feinkörnigeren Al₂O₃ sowie die des eingesetzten Böhmites sind in den folgenden beiden Tabellen aufgelistet:

Tabelle 9: Rohstoffeigenschaften des sub- μm Al_2O_3 -Rohstoffes

#	Parameter	Messwert	
	Produktname	<i>sub-mikro-Al_2O_3-1</i>	
1	Korngrößenparameter	d_{20} [μm]	0,2
		d_{50} [μm]	0,3
		d_{90} [μm]	0,7
2	Spezifische Oberfläche nach BET [m^2/g]	10	
3	Phasenbestand	Alpha	
4	Chemische Zusammensetzung [Ms.-%]	Na	0,0013
		K	0,0022
		Si	0,0020
		Ca	0,0003
		Mg	<0,0001

Tabelle 10: Rohstoffeigenschaften des eingesetzten Böhmitrohstoffes *Böhmit-1*

#	Parameter	Messwert	
	Produktname	<i>Böhmit-1</i>	
1	Korngrößenparameter [%]	<25 μm	22,5
		<45 μm	52,3
		<100 μm	88,3
2	Spezifische Oberfläche nach BET [m^2/g]	312	
3	Chemische Zusammensetzung [Ms.-%]	Al_2O_3	68,8
		Acetat	7,30

3.1.2 Nanoskaliges ZrO_2

Als nanoskaliger ZrO_2 -Rohstoff wurde ein kommerzielles Produkt der *Evonik Degussa GmbH* verwendet. Es handelt sich hierbei um eine wässrige Dispersion mit der Bezeichnung *VP Disp W2650X*. Der Feststoffgehalt beträgt lt. Herstellerangaben 50 Ms.-%, und wird durch das Evonikprodukt *VP Zirkonoxid PH* gebildet. Auf eigene Analysen wurde verzichtet, statt dessen sind in der folgenden Tabelle Messwerte der Universität Saarbrücken [153] sowie Herstellerangaben [154] zusammengefasst:

Tabelle 11: Rohstoffeigenschaften des nano-ZrO₂-Rohstoffes VP Zirkonoxid PH: Zeile 1 bis 4 [153], Zeile 5 [155]

#	Parameter		Messwert
1	Korngrößenparameter	d ₁₀ [μm]	0,049
		d ₅₀ [μm]	0,072
		d ₉₀ [μm]	0,138
2	Spezifische Oberfläche nach BET [m ² /g]		42 ± 0,2
3	Spezifische Dichte [g/cm ³]		5,8 ± ,01
4	Phasenbestand [Vol.-%]	Monoklin	70
		Tetragonal	30
5	Chemische Zusammensetzung [Ms.-%]	ZrO ₂	>97
		SiO ₂	<0,02
		Al ₂ O ₃	<0,5
		Fe ₂ O ₃	<0,1
		TiO ₂	<0,02
		HfO ₂	<2

3.1.3 Mikroskaliges ZrO₂

Der Rohstoff zur Herstellung der mikro-ZTA-Keramiken trägt die Bezeichnung *mikro-ZrO₂*. Die wichtigsten Eigenschaften sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 12: Rohstoffeigenschaften des mikroskaligen ZrO₂-Rohstoffes

Produktname		<i>mikro-ZrO₂</i>	
#	Parameter	Messwert	
1	Korngrößenparameter	d ₁₀ [μm]	0,42
		d ₅₀ [μm]	0,86
		d ₉₀ [μm]	1,58
2	Spezifische Oberfläche nach BET [m ² /g]		4,73
3	Chemische Zusammensetzung [Ms.-%]	Na ₂ O	0,03
		SiO ₂	0,06
		TiO ₂	0,07
		CaO	0,02
		MgO	0,01
		Al ₂ O ₃	0,08

Darüber hinaus wurden mikro-ZTA-Keramiken mit stabilisierten ZrO₂-Rohstoffen hergestellt, deren Eigenschaften in der folgenden Tabelle zusammengefasst sind:

Tabelle 13: Rohstoffeigenschaften der TZP-Rohstoffe

#	Parameter		Messwert	
	Produktname		<i>mikro-Ce-TZP</i>	<i>mikro-Y-TZP</i>
2	Spezifische Oberfläche nach BET [m ² /g]		10,9	6,8
3	Chemische Zusammensetzung [Ms.-%]	Na ₂ O	0,008	0,006
		SiO ₂	0,007	<0,002
		Fe ₂ O ₃	0,008	<0,002
		Al ₂ O ₃	<0,1	0,253
		CeO ₂	15,7	
		Y ₂ O ₃		5,18

3.1.4 Additive

Die verwendeten Additive sind in der folgenden Tabelle aufgelistet. Die vom Hersteller veröffentlichten Eigenschaften sind stark limitiert, ein gesicherter Rückschluss auf die chemischen Wirksubstanzen kann nicht gezogen werden.

Tabelle 14: Veröffentlichte Eigenschaften der eingesetzten organischen Additive gemäß deren Herstellerangaben

#	Parameter	Messwert			
		Verflüssiger-1	Binder-1	Entschäumer-1	Entschäumer-2
	Chemische Grundlage	Carbonsäurezubereitung	Wässrige Polymerdispersion	Alkylpolyalkylen-glykolether	Kohlenwasserstoffe und Fettsäurederivate
1	Viskosität [mPa s]	ca.	ca.	ca. 230	
2	Aktivsubstanz [%]	ca. 65	ca. 50		ca. 50
3	Dichte [g/cm ³]	1,20	1,07	0,99	0,88
4	pH-Wert	ca. 7,0	ca. 9,5	ca. 4	ca. 5

3.2 Herstellung und Untersuchung von Proben

3.2.1 Schlickerherstellung

Die flüssige Komponente aller hier hergestellten Schlicker bildete deionisiertes Wasser. Dieses wurde mit den restlichen flüssigen Bestandteilen – also auch der ZrO₂ Nano-Dispersion – verrührt und in den Mischbehälter vorgelegt. Hierauf wurden die keramischen Rohstoffe gegeben und der Mischprozess gestartet. Zur Homogenisierung wurden folgende Aggregate verwendet:

Das erste Aggregat stellt die Trommelmühle mit Mahlbehältern aus PE und einem Fassungsvermögen von 5 Litern dar. Es wurden Kugeln mit einer Reinheit von

99 Ms.-% Al_2O_3 und einem Durchmesser von 20 mm eingesetzt. Hersteller des Rollenbockes ist die Fa. *Erich Bolling*, Modell *GMI – 700*, die Behälter wurden von der *Aufbereitungstechnologie NOLL GmbH* bezogen. Das Verhältnis Kugeln zu keramischem Schlicker betrug 1:1, die homogenisierte Masse liegt zwischen 1 und 3 kg. Die Geschwindigkeit des Antriebes wurde stets so eingestellt, dass das Fallen der Kugeln im Inneren der Mühle deutlich hörbar war. Dies bedeutet, dass die Geschwindigkeit während der Homogenisierungsdauer mit abnehmender Viskosität verringert wurde. Die Dauer der Homogenisierung ist bei der Versuchsbeschreibung in Kapitel 4 jeweils angegeben.

Die zweite Möglichkeit einen keramischen Schlicker herzustellen kann durch Nutzung eines Flügelrührers erfolgen. Hierzu wurde ein Gerät der Bezeichnung *IKA RW20 digital* eingesetzt. Als Gefäß wurde ein Kunststoffbecherglas eingesetzt. Die Geschwindigkeit des Rührers wurde so gewählt, dass die vollständige Schlickermenge im Becherglas bewegt wurde.

Die dritte Alternative stellt die Nutzung eines Attritors dar. Das hier verwendete Modell wurde von der *Netzsch-Feinmahltechnik GmbH* hergestellt und trägt die Bezeichnung *Molinox*. Der Behälter und die Attritorwelle sind mit ZrO_2 beschichtet, die Attritorscheiben bestehen aus ZrO_2 . Das Fassungsvermögen des Behälters beträgt 5 Liter, als Mahlmedium wurden ZrO_2 -Kugeln mit einem Durchmesser von 3 mm eingesetzt. Das Verhältnis von Kugeln zu keramischem Schlicker betrug 1:1, es wurden 3,0 kg keramischer Schlicker in einem Ansatz für einen Zeitraum von 3 Stunden homogenisiert.

Als vierte Möglichkeit keramische Schlicker zu homogenisieren wird ein Mischer der *Somakon GmbH* Typ *MP-L* eingesetzt. Er arbeitet nach dem Prinzip des Zwangsmischers, zwei metallische Messer drehen sich mit einer Geschwindigkeit von bis zu 4.000 U/min. Der Behälter hat ein Fassungsvermögen von 0,5 Liter und wurde mit einer keramischen Beschichtung aus $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ versehen. Es besteht darüber hinaus die Möglichkeit unter Vakuum zu arbeiten. Für alle Versuche wurde eine Schlickermenge von 600g eingewogen. Die Rohstoffe wurden für einige Sekunden mit ca. 550 U/min vorgemischt und mit 1680 U/min fertig homogenisiert. Diese Zeit sowie die genauen Versuchsparameter zum Mischen unter Vakuum werden in Kapitel 4 jeweils angegeben.



Abbildung 47: Somakon-Mischer:

1. Oberer Motor; 2. Vakuumananschluss; 3. Steuerungseinheit; 4. Unterer Motor

Bei Aufbereitung in der Trommelmühle oder im Attritor wurde der Schlicker nach Ablauf der Homogenisierungszeit über ein Kunststoffsieb gegossen, um die Kugeln vom Schlicker zu trennen.

Die Entlüftung des Schlickers erfolgte bei Nutzung des Somakon-Mischers direkt im Gerät, bei Nutzung der drei anderen Aggregate wurde auf ein separates Gerät zurückgegriffen. Hierbei handelt es sich um einen Vakuumgießschrank der *mk Technology GmbH* mit der Bezeichnung *System 1*. Der Schlicker wurde in einem Kunststoffbehälter eines Fassungsvermögens von 1,4 Liter mit einem Kunststoffrührer gerührt. Die Dauer und der absolute Druck sind wiederum versuchsspezifisch in Kapitel 4 angegeben.

Alle Versuche tragen eine einheitliche Nomenklatur: So wird z.B. ein Schlicker mit 5 Vol.-% nanoskaligem ZrO_2 (in 100 Vol.-% gesinterter Keramik) und einem Wassergehalt von 18 Ms.-% (auf 100 Ms.-% Al_2O_3 -Feststoff des Schlickers) mit „n5-ZTA-18W“ bezeichnet. Das Aggregat zur Homogenisierung des Schlickers wird mit dem ersten Buchstaben abgekürzt: „n4-ZTA_29WT“ steht also für einen Schlicker mit 4 Vol.-% nanoskaligem ZrO_2 , einem Wassergehalt von 29 Ms.-% und einer Aufbereitung in der Trommelmühle. Nachfolgende Prozessschritte wie Evakuierung werden ebenfalls in der Nomenklatur berücksichtigt: Schlicker „n4-ZTA_29WT100/10“ wurde also bei einem Absolutdruck von 100 mbar für 10 Minuten evakuiert.

Zur Berechnung der Volumenanteile wurde gemäß Tabelle 1 für Al_2O_3 eine Dichte von $3,98 \text{ g/cm}^3$ angesetzt und gemäß Tabelle 2 für ZrO_2 eine Dichte von $6,10 \text{ g/cm}^3$. Es wurde hier also mit dem Wert für tetragonales ZrO_2 gerechnet, da davon ausgegangen wurde, dass nach dem Sintern die tetragonale Modifikation erhalten bleibt. Die Zugabe von nanoskaligem ZrO_2 erfolgte immer als Dispersion, das hierdurch eingeführte

Wasser wurde mit dem darüber hinaus zugegebenen Wasser verrechnet, sodass die Angabe des Wassergehaltes tatsächlich alles zugegebene Wasser enthält. Die Angaben von Additivkonzentrationen erfolgen analog zu den Angaben des Wassergehaltes immer bezogen auf 100 Ms.-% keramischen Feststoff. Zur Umrechnung von Ms.-% in Vol.-% wurde für Wasser und Additive eine Dichte von $1,00 \text{ g/cm}^3$ verwendet.

3.2.2 Schlickercharakterisierung

Zur Charakterisierung der hergestellten Schlicker wurde ihre Viskosität bestimmt. Dies erfolgte mit einem Gerät der Fa. *MLW*, Modellbezeichnung *Rheotest 2*. Als Messmethode wurde die Zylindermethode gewählt, bei der 16-17g Schlicker in den Zylinder eingebracht wurden. Durch Vorgabe einer konstanten Drehgeschwindigkeit wurde eine Scherrate aufgebracht und der resultierende Drehwiderstand gemessen und abgelesen. Durch manuelle Erhöhung der Drehgeschwindigkeit kann eine vollständige Viskositätskurve mit steigender Scherrate aufgenommen werden. Der Vergleichbarkeit halber, wurden Viskositätswerte für eine Scherrate von 146 s^{-1} herangezogen und gegen Parameter wie z.B. dem Wassergehalt aufgetragen (siehe z.B. Abbildung 49).

Die Messung des Litergewichtes bzw. der Schlickerdichte erfolgte durch Befüllen eines Glaspyknometers mit einem definierten Volumen von 100 ml und anschließendem Wiegen.

Die Bestimmung der Feuchte erfolgte durch Einwiegen einer Probe von ca. 20 g und Trocknen bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$ bis zur Gewichtskonstanz und anschließendem Rückwiegen.

Die Messung des pH-Wertes erfolgte mit Hilfe eines Handgerätes der Fa. *WTW*, Bezeichnung *Multiline P3*.

3.2.3 Herstellung und Sintern von Probekörpern

Zur Herstellung der Probekörper wurden Gipsformen genutzt, die durch Fa. *Hartenfels Gipsformen* hergestellt wurden. Als Geometrie wurden Plättchen mit einer Länge von 120 mm, einer Höhe von 55 mm und einer Dicke von 12 mm gewählt. Der Einguss erfolgte über die obere Längsseite. In diesem Bereich ist konstruktiv ein Trichter in die Gipsform eingebracht, in dem eine größere Schlickermenge als Reservoir eingefüllt wird, die während der Scherbenbildung eine Nachlieferung von Schlicker ermöglicht. Dieser Bereich wird als „Anguss“ bezeichnet. Solche Plättchen werden typischerweise in der Keramik eingesetzt um die Schwindung zu bestimmen und deshalb als Schwindplättchen bezeichnet. Trotzdem muss im Abstand von ca. 10 Minuten Schlicker nachgegossen werden, um ein Absinken des Flüssigkeitsspiegels unter den Anguss zu vermeiden.

Nachdem der Flüssigkeitsspiegel im Anguss nicht weiter absinkt und eine vollständige Scherbenbildung erfolgt ist, kann die Form geöffnet werden. Dieser Zustand ist meist nach 30 Minuten erreicht. Der Probekörper wird aus der Form entnommen und bei 40 °C für mind. 12 Stunden weiter getrocknet. Der nächste Trocknungsschritt erfolgte bei 120 °C für mind. weitere 12 Stunden. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Anguss mit einem scharfen Messer angeritzt und über eine Kante abgebrochen. Diese Bruchfläche wurde zur Bewertung von Lunkern herangezogen (siehe z.B. Abbildung 57).

Das anschließende Sintern erfolgte in elektrisch beheizten Laborkammeröfen. Die Heizelemente bestehen aus Molybdändisilizid, die Auskleidung aus Al₂O₃-Fasern. Es wurde die allgemeine Sinterkurve nach Tabelle 15 benutzt:

Tabelle 15: Sinterkurve

#	Temperatursteigerung [K/h]	Zieltemperatur [°C]	Haltezeit [h]
1	85	500	
2	300	100 K unter Sintertemperatur	
3	100	Sintertemperatur	2
4	300	40	

Wurde beispielsweise als Sintertemperatur 1600 °C gewählt, so liegt die Zieltemperatur der zweiten Rampe bei 1500 °C. Eine davon abweichende Sinterkurve ist bei den jeweiligen Versuchen gekennzeichnet (z.B. Tabelle 32).

3.3 Durchführung von Prüfungen

Nach dem Sintern wurden die Proben für die Untersuchungen präpariert. Vor Prüfung der offenen Porosität und Rohdichte wurde die Sinterhaut mit einer diamantbesetzten Schleifscheibe entfernt. Die Prüfung erfolgte nach dem Archimedesprinzip, wie es in DIN EN 993-1 beschrieben ist [156]. Alternativ wurden Probekörper für die Biegefestigkeit hinsichtlich ihrer offenen Porosität und Rohdichte untersucht.

Zur Prüfung der Biegefestigkeit wurden Proben auf eine Dicke von 4 mm geschliffen und mit einem Präzisionstrennautomaten der Fa. *Struers*, Modell *Discotom 6* auf eine Breite von 3 mm und einer Länge von >43 mm gesägt. Die Unterseite der Probe wurde auf einer rotierenden Schleifscheibe mit einer Körnung von 40 µm poliert und die angrenzenden Kanten gefast. Die Prüfung der Biegefestigkeit erfolgte als 4-Punkt-Biegeversuch, Präparation und Prüfung entsprechen der DIN EN 843-1 [157]. Als Prüfgerät wurde eine Universalprüfmaschine vom Typ *TIRAtest 2850* eingesetzt.

Die Messung des statischen E-Moduls erfolgte an den Proben analog der 4-Punkt-Biegefestigkeit. Die Messung im 3-Punkt-Biegeversuch erlaubt jedoch die Ermittlung der Durchbiegung durch Einsatz eines Wegaufnehmers mittig unter der Probe. Durch

Ermittlung der Steigung im Kraft-Weg-Diagramm kann der E-Modul nach DIN EN 843-2 ermittelt werden [158].

Die Bestimmung der Vickershärte erfolgte an einem Gerät der Bezeichnung *Zwick 3212* an der polierten Fläche der Biegeproben mit einer Auflast von 10 kg. Die Prüfung erfolgte nach DIN 843-4 [159].

Zur Bestimmung der Risszähigkeit wurde der k_{IC} -Wert nach der ISB-Methode ermittelt. Hierbei wird eine Biegeprobe definiert durch einen Vickerseindruck geschädigt und unter Berücksichtigung des E-Moduls, der Vickershärte, der Eindrucklast und der resultierenden Biegefestigkeit der k_{IC} -Wert errechnet [160, 161].

Die relative Längenänderung wurde mit einem *Dilatometer Typ 802* des Herstellers *Bähr Thermoanalyse GmbH* ermittelt. Die Probenlänge betrug 10 mm, die Aufheizgeschwindigkeit wurde auf 5K/min eingestellt, als Referenzmaterial diente ein Saphirstandard mit einer Länge von ebenfalls 10 mm.

Der kristalline Phasenbestand wurde mit einem Röntgendiffraktometer *D 5000 matic* der *Siemens AG* gemessen. Die Proben wurden röntgenographisch im Beugungswinkelbereich $5-80^\circ 2\theta$ mit einer Schrittweite von $0,02^\circ$ und einer Zählzeit von 2 sec/ step gemessen. Die Messung wurde in Bragg- Brentano Geometrie mit Divergenz- und Streublendengrößen von jeweils $0,6^\circ$ durchgeführt. Zur Auswertung der Röntgenbeugungsdaten wurde die Bruker-AXS Standardsoftware *EVA* sowie die ICDD PC-PDF Datenbank verwandt.

Die Untersuchung des Gefüges erfolgte mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) von *JEOL*, Typ *JSM 6460*. Das verwendete EDX-System trägt die Bezeichnung *X-Flash Detector 3001* von *Bruker AXS*. Zur Probenvorbereitung wurden keramische Anschliffe in Epoxidharz hergestellt, die bis zu einer Oberflächenfeinheit von $3 \mu\text{m}$ geschliffen und poliert wurden. Als Leitmedium wurde Graphit aufgedampft. Zur detaillierteren Untersuchung im Vergrößerungsbereich $>1000\times$ und speziell zur Bewertung der Gefügekorngrößen wurden die Proben vor der REM-Untersuchung thermisch geätzt. Hierzu wurden die Anschliffe wieder aus dem Epoxidharz entfernt und mit einer Heizrate von 300K/h auf eine Temperatur 50K unter der Sintertemperatur aufgeheizt. Die Haltezeit betrug hier 30 Minuten. Durch diesen Schritt werden Korngrenzen freigelegt. Da die Korngrenzen einiger Proben auch mit dieser Methode nicht ausreichend geätzt werden konnten, wurden die Proben 1-2 mal für je 5 Minuten in konz. Flußsäure getaucht.

Die Gefügequantifizierung erfolgte mit der Software *Lince 2.4.2 β* , die von der TU Darmstadt entwickelt wurde. Die Software arbeitet nach dem Linienschnittverfahren (engl. *linear intercept method*). Zur Quantifizierung eines Gefüges wurden mind. 150 Schnittpunkte mit Korngrenzen ausgewertet. Mit Hilfe dieser Software wurde die mittlere Al_2O_3 - und ZrO_2 -Gefügekorngröße bestimmt sowie die ZrO_2 -Volumenmenge im Gefüge. Bei mittleren Al_2O_3 -Gefügekorngrößen bis zu $3 \mu\text{m}$ wurden REM-Aufnahmen mit einer Vergrößerung von 5000-fach genutzt, bei größeren Al_2O_3 -

Gefügekorngößen wurden Bilder mit 2000-facher und 1000-facher Vergrößerung genutzt.

Zur Ermittlung der Anzahl besetzter Tripelpunkte im ZTA-Gefüge wurde die Gesamtmenge aller Tripelpunkte in einem Gefügebild gezählt und durch Zählen der ZrO_2 -Partikel auf den Tripelpunkten die prozentuale Besetzung ermittelt.

4 Experimentelle Durchführung

Im Fokus dieser Arbeit steht zum einen die Herstellung von keramischen Probekörpern mittels Schlickerguss in Gipsformen (Kapitel 4.1 und 4.2), zum anderen die gezielte Variation des Gefüges (Kapitel 4.3). In Kapitel 4.4 werden die Ergebnisse der vorherigen Kapitel genutzt um Keramiken herzustellen, die hinsichtlich Formgebung und Gefüge optimiert sind. Als letztes Kapitel wird unter 4.5 die Herstellung von Vergleichskeramiken beschrieben.

4.1 Herstellung eines nicht optimierten Schlickers

Im Jahre 2006 wurden Ergebnisse veröffentlicht, bei denen ein n-ZTA-Schlicker ohne Optimierungsschritte hergestellt und die resultierenden Keramiken untersucht wurden [91]. Der dort hergestellte Schlicker bildete die Basis für alle hier vorgestellten Variationen. Er wurde reproduziert um als erster Benchmark zu dienen. Zur Aufbereitung wurde ein reiner Al_2O_3 -Schlicker in der Trommelmühle homogenisiert, die Mahldauer betrug 6 Stunden. Im Anschluss wurde die ZrO_2 -Nanodispersion zugegeben und für 30 Minuten mittels Flügelrührer homogenisiert. Zum Entfernen von Luftblasen wurde der Schlicker für 10 Minuten bei 100 mbar evakuiert. Hieran wurden die Schlickerdichte und die Viskosität bestimmt.

Tabelle 16: Erster ZTA-Nanocompositschlicker nach [91]

#	Versatz	Wassergehalt [Ms.-%] bezogen auf		Wasser+ Organik- Gehalt	Al_2O_3 - Gehalt	ZrO_2 - Gehalt
		100 Ms.-% Al_2O_3	100 Ms.-% Gesamt- schlicker			
		[Vol.-%] in 100 % Schlicker				
1	n4-ZTA_29WT100/10	29,3	21,4	53,8	44,4	1,8

Nach Sintern bei 1600 °C wurden physikalische Eigenschaften untersucht und das Gefüge mittels Rasterelektronenmikroskopie bewertet.

In allen weiteren Versuchen wurde der mikroskalige Al_2O_3 -Rohstoff von Beginn an zusammen mit der ZrO_2 -Nanodispersion homogenisiert.

4.2 Optimierung der Formgebung von ZTA-Nanocompositkeramiken

Ausgehend von einem nicht optimierten Versatz (Kapitel 4.1) wurde der Wassergehalt, der pH-Wert und die Verflüssigerkonzentration variiert (siehe 4.2.1). Durch den Vergleich unterschiedlicher Aufbereitungsaggregate, konnte ein Einfluss auf die Schlickereigenschaften untersucht werden (Kapitel 4.2.2). Mit der Vermeidung von Lufteinschlüssen durch unterschiedliches Rühren, Anlegen von Vakuum oder gezielte Erhöhung des Wassergehaltes wurde in Kapitel 4.2.3 ein neuer Aspekt aufgegriffen.

4.2.1 Optimierung des Feststoffgehaltes keramischer Schlicker

Wie unter Kapitel 2.8.1.1 beschrieben, ist eine maximale Gründichte Voraussetzung zur Erzielung guter Werkstoffeigenschaften nach dem Sintern. Zur Erreichung dieses Zieles wurde im ersten Schritt versucht, den Wassergehalt eines keramischen Schlickers so weit zu reduzieren, dass eine Gießbarkeit gerade noch gegeben war. Im nächsten Schritt wurde der pH-Wert so variiert, dass eine möglichst geringe Viskosität resultierte. Der dritte Optimierungsschritt bezog sich auf die Variation der Verflüssigermenge.

Für die ersten Schlicker wird ein konstantes Al_2O_3 - ZrO_2 -Verhältnis beibehalten. Die Einwaage wurde so gestaltet, dass in der gebrannten ZTA-Keramik 95 Vol.-% Al_2O_3 und 5 Vol.-% ZrO_2 vorliegen. Dies entspricht einem Masseverhältnis von 92,6 Ms.-% Al_2O_3 und 7,4 Ms.-% ZrO_2 .

4.2.1.1 Variation des Wassergehaltes

In Vorversuchen wurde gezeigt, dass der Wassergehalt von 29 Ms.-% problemlos auf 21 Ms.-% reduziert werden kann und hieraus trotzdem ein fließfähiger Schlicker resultiert. In dieser Versuchsserie wurde der Wassergehalt eines Schlickers mit 5 Vol.-% nano- ZrO_2 in Grenzen von 17 Ms.-% bis 23 Ms.-% variiert. Zur Homogenisierung wurde jeweils 1 kg Schlicker und 1 kg Mahlkugeln für 2 Stunden in einer Trommelmühle gemahlen. Die Gehalte für die ZrO_2 -Dispersion, Verflüssiger, Binder und Entschäumer wurden konstant gehalten. In der folgenden Tabelle sind die Versätze zusammengefasst:

Tabelle 17: Variationen des Wassergehaltes von ZTA-Nanocompositschlickern

#	Versatz	Wassergehalt [Ms.-%] bezogen auf		Wasser+ Organik- Gehalt	Al ₂ O ₃ - Gehalt	ZrO ₂ - Gehalt
		100 Ms.-% Al ₂ O ₃	100 Ms.-% Gesamt- schlicker			
1	n5-ZTA_17W	17,0	13,5	40,8	56,2	2,9
2	n5-ZTA_17,5W	17,5	13,8	41,5	55,6	2,9
3	n5-ZTA_18W	18,0	14,1	42,1	55,0	2,9
4	n5-ZTA_19W	19,0	14,8	43,4	53,8	2,8
5	n5-ZTA_20W	20,0	15,5	44,6	52,7	2,8

4.2.1.2 Variation des pH-Wertes

Bei gegebenem Wassergehalt wurde der pH-Wert in Richtung sauer und basisch variiert und der Einfluss auf die Viskosität des Schlickers gemessen. Hierdurch soll der IEP des Schlickers bestimmt werden.

Basis dieser Versuchsreihe war Schlicker n5-ZTA_18W_0,6V. Ausgehend vom resultierenden pH-Wert dieses Schlickers (9,09) wurde mit Hilfe einer starken Base (2M NaOH) und einer starken Säure (2M HCl) der pH-Wert variiert. Durch die Nutzung einer starken Säure bzw. Base kann der Einfluss des zusätzlich eingebrachten Wassers auf die Viskosität des Schlickers vernachlässigt werden. Nach tropfenweiser Zugabe der Säure bzw. Lauge wurde der Schlicker unter Rühren homogenisiert, bis ein konstanter pH-Wert gemessen werden konnte. Folgende pH-Werte wurden auf diese Weise eingestellt:

Tabelle 18: Variationen des pH-Wertes von Schlicker n5-ZTA_18W_0,6V

#	pH-Wert
1	12,1
2	12,0
3	10,7
4	10,5
5	10,0
6	9,3
7	9,1*
8	8,8
9	8,5
10	8,0
11	7,8
12	7,7
13	7,5

*) Ausgangs-pH-Wert des Schlickers n5-ZTA_18W_0,6V

4.2.1.3 Variation des Verflüssigergehaltes

Die Variation des Verflüssigergehaltes ist ein typischer Schritt, einen keramischen Schlicker zu optimieren. Hieraus resultiert eine sogenannte Verflüssigungskurve, bei der die Viskosität in Abhängigkeit vom Verflüssigergehalt aufgetragen wird. Mit steigendem Verflüssigergehalt nimmt die Viskosität ab (Unterverflüssigung), durchläuft ein Minimum (optimale Verflüssigung) und steigt schließlich wieder an (Überverflüssigung). Eine solche Verflüssigungskurve wurde von Versatz n5-ZTA_18W aufgenommen.

Tabelle 19: Variationen des Verflüssigergehaltes von ZTA-Nanocompositischlickern

#	Versatz	Wassergehalt [Ms.-%] bezogen auf		Wasser+ Organik- Gehalt	Al ₂ O ₃ - Gehalt	ZrO ₂ - Gehalt
		100 Ms.-% Al ₂ O ₃	100 Ms.-% Gesamt- schlicker			
1	n5-ZTA_18W0,3V	18,0	14,2	41,7	55,4	2,9
2	n5-ZTA_18W0,5V	18,0	14,2	42,0	55,1	2,9
3	n5-ZTA_18W0,6V	18,0	14,1	42,1	55,0	2,9
4	n5-ZTA_18W0,7V	18,0	14,1	42,3	54,9	2,9
5	n5-ZTA_18W0,9V	18,0	14,1	42,5	54,7	2,9

4.2.2 Beschleunigung der Dispergierung durch Nutzung alternativer Mischaggregate

Im zweiten Teil der Schlickeroptimierung wurden drei unterschiedliche Aggregate zur Homogenisierung des Schlickers bewertet. Ziel der Versuchsreihen war es, einen Kompromiss aus homogener Aufbereitung und möglichst geringer Aufbereitungsdauer zu erreichen.

Jeweils 1.000 g Schlicker n5-ZTA_20W wurde mittels Trommelmühle (n5-ZTA_20WT) und Flügelrührer (n5-ZTA_20WF) homogenisiert, der Wassergehalt betrug jeweils 20 Ms.-%.

Als weiterer Vergleich wurde mit Hilfe des Somakon-Mischers ein Schlicker hergestellt. Hierbei betrug der Wassergehalt 20 Ms.-%, die Bezeichnung lautete n5-ZTA_20WS_KWE_3+5.

Tabelle 20: Bewertung unterschiedlicher Aufbereitungsaggregate zur Herstellung von ZTA-Nanocompositschlickern

#	Versatz	Aufbereitungs- aggregat	Rührdauer [min]	Absolutdruck [mbar]
1	n5-ZTA_20WT/E-1	Trommelmühle	120	1013
2	n5-ZTA_20WF/E-1	Flügelrührer	120	1013
3	n5-ZTA_20WS_E-2_3+5	Somakon-Mischer		

Als Kriterium wurde die Mischdauer und die Viskosität der Mischung bewertet.

4.2.3 Vermeidung von Lufteinschlüssen im Schlicker

Dem Ziel einen möglichst hohen Feststoffgehalt im Schlicker einzustellen, stehen Luftblasen entgegen. Als Bewertungskriterien wird die Schlickerdichte des Schlickers bestimmt und eine visuelle Befundung von gegossenen und getrockneten Probekörpern durchgeführt.

Der erste Ansatz, im Schlicker enthaltene Luftblasen zu entfernen, ist langsames Rühren unter Normalatmosphäre (Kapitel 4.2.3.1). Durch Variation des Entschäumers (Kapitel 4.2.3.2) und Einsatz von Vakuum (Kapitel 4.2.3.3) wurden zwei weitere Ansätze verfolgt. Zuletzt wurde der Einfluss des Wassergehaltes auf die Lufteinschlüsse bewertet (Kapitel 4.2.3.4).

Basis der Versuche war Schlicker n5-ZTA_18W_0,6V.

4.2.3.1 Langsames Rühren vor dem Gießen

Um Blasen aus einer Flüssigkeit zu entfernen ist eine geringe Viskosität vorteilhaft, da sich Blasen dann einfacher zu größeren verbinden, die wiederum einfacher zur Oberfläche aufsteigen können. Da keramische Schlicker strukturviskos sind, verringert sich ihre Viskosität unter Belastung [146]. Dieser Ansatz sollte hier verfolgt werden. Der bisher untersuchte ZTA-Nanocompositschlicker n5-ZTA_18WT wurde direkt nach der Herstellung in der Trommelmühle als Referenz hinsichtlich seines Blasenanteils, seiner Viskosität und seiner Schlickerdichte untersucht. Anschließendes Rühren für 20, 40 und 60 Minuten sollte die Anzahl der Blasen im Schlicker verringern.

Tabelle 21: Variationen der Rührparameter von ZTA-Nanocompositschlickern

#	Versatz	Rührdauer [min]	Entschäumer
1	n5-ZTA_18WT	0	<i>Entschäumer-1</i>
2	n5-ZTA_18WT/20	20	<i>Entschäumer-1</i>
3	n5-ZTA_18WT/40	40	<i>Entschäumer-1</i>
4	n5-ZTA_18WT/60	60	<i>Entschäumer-1</i>

4.2.3.2 Variation des Entschäumers

Als alternatives Produkt zum bisher eingesetzten *Entschäumer-1* wurde ein zweites Produkt getestet, das hier mit *Entschäumer-2* bezeichnet wird. In einer Versuchsreihe analog zu der letzten Reihe (4.2.3.1), wurde der Einfluss dieses Entschäumers im direkten Vergleich zu *Entschäumer-1* getestet. In der folgenden Tabelle sind die Variationen zusammengefasst:

Tabelle 22: Variationen der Rührparameter von ZTA-Nanocompositschlickern mit alternativem Entschäumer

#	Versatz	Rührdauer [min]	Entschäumer
1	n5-ZTA_18WT_E-2	0	<i>Entschäumer-2</i>
2	n5-ZTA_18WT/20_E-2	20	<i>Entschäumer-2</i>
3	n5-ZTA_18WT/40_E-2	40	<i>Entschäumer-2</i>
4	n5-ZTA_18WT/60_E-2	60	<i>Entschäumer-2</i>

Im Vorgriff auf die später gezeigten Ergebnisse, wurde für die weiteren Schlicker der *Entschäumer-2* verwendet.

4.2.3.3 Einsatz von Vakuum

Das Entfernen von Luftblasen aus einer Flüssigkeit ist umso einfacher möglich, je geringer der Umgebungsdruck ist [146]. Dieser Ansatz wurde für diese Messreihe verfolgt.

Um den Einfluss von Vakuum auf die Menge der Luftblasen in Schlicker n5-ZTA_18W_0,6V zu bewerten, wurde in der ersten Versuchsreihe der Druck bei der anschließenden Evakuierung variiert. 3.000g Schlicker n5-ZTA_18W_0,6V wurden analog zu vorherigen Versuchen in der Trommelmühle hergestellt. Je ein Drittel der Menge wurde anschließend für 30 Minuten bei 500 mbar, 200 mbar und 100 mbar in einem Vakuumgießschrank langsam gerührt. In der zweiten Versuchsreihe wurde die Haltezeit bei einem Druck von 100 mbar zwischen 10, 20 und 40 Minuten variiert. Die Versatzbezeichnungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Tabelle 23: Variationen des Evakuierungsparameter von ZTA-Nanocompositschlickern

#	Versatz	Entlüftungsdruck [mbar]	Entlüftungsdauer [min]
1	n5-ZTA_18WT	-	-
2	n5-ZTA_18WT500/30	500	30
3	n5-ZTA_18WT300/30	300	30
4	n5-ZTA_18WT100/30	100	30
5	n5-ZTA_18WT100/10	100	10
6	n5-ZTA_18WT100/20	100	20
7	n5-ZTA_18WT100/40	100	40

Im direkten Vergleich wurden Misch- und Evakuierungsversuche im Somakon-Mischer durchgeführt: Die dritte Versuchsreihe bezog sich auf die Mischdauer im Somakon-Mischer, diese wurde bei einem Absolutdruck von 1000 mbar (also Normaldruck) zwischen 2 und 15 Minuten variiert. In der vierten Versuchsreihe wurde der Druck während des Mischens zwischen 700 mbar und 100 mbar variiert. In der fünften Versuchsreihe wurde der Schlicker für 2 Minuten bei 100 mbar homogenisiert und anschließend langsam im Somakon-Mischer gerührt. Der Druck wurde hierbei auf 100 mbar eingestellt, die Zeit wurde zwischen 5 und 20 Minuten variiert.

Tabelle 24: Variationen der Mischparameter von ZTA-Nanocompositschlickern im Somakon-Mischer

#	Versatz	Schlicker-homogenisierung		Schlicker-entlüftung	
		Druck [mbar]	Dauer [min]	Druck [mbar]	Dauer [min]
1	n5-ZTA_18WS1000/2	100	2	-	-
2	n5-ZTA_18WS1000/5	100	5	-	-
3	n5-ZTA_18WS1000/10	100	10	-	-
4	n5-ZTA_18WS1000/15	100	15	-	-
5	n5-ZTA_18WS700/2	700	2		
6	n5-ZTA_18WS500/2	500	2		
7	n5-ZTA_18WS300/2	300	2		
8	n5-ZTA_18WS100/2	100	2		
9	n5-ZTA_18WS100/2+100/5	100	2	100	5
10	n5-ZTA_18WS100/2+100/10	100	2	100	10
11	n5-ZTA_18WS100/2+100/20	100	2	100	20

4.2.3.4 Variation des Wassergehaltes

In Kapitel 4.2.1.1 wurden bereits Versuche durchgeführt, um den Wassergehalt auf ein Minimum zu reduzieren. Nun sollte noch einmal gezielt darauf geachtet werden, wie sich unterschiedliche Wassergehalte auf die eingeschlossene Luft in einem Schlicker auswirken. Der Wassergehalt wurde zwischen 20 und 24 Ms.-% bezogen auf 100 Ms.-% Al_2O_3 variiert. Da die Aufbereitung im Somakon-Mischer erfolgte, wurden zwei Aufbereitungsmethoden verglichen: In der ersten Variante wurde der vollständige Wassergehalt zugegeben und der Schlicker innerhalb von 2 Minuten homogenisiert. Die zweite Variante startete mit einem Wassergehalt von 18 Ms.-%, womit ein homogener Schlicker analog zu vorherigen Versuchsreihen hergestellt wurde. Anschließend wurde Wasser bis zum Zielgehalt nachdosiert und der Schlicker für weitere 5 Minuten unter einem Absolutdruck von 100 mbar dispergiert.

Tabelle 25: Variationen des Wassergehaltes von ZTA-Nanocompositeschlickern

#	Versatz	Wassergehalt [Ms.-%] bezogen auf		Wasser+ Organik- Gehalt	Al ₂ O ₃ - Gehalt	ZrO ₂ - Gehalt
		100 Ms.-% Al ₂ O ₃	100 Ms.-% Gesamt- schlicker			
1	n5-ZTA_20WS_E-2_2	20,0	15,5	44,6	52,7	2,8
2	n5-ZTA_22WS_E-2_2	22,0	16,8	46,8	50,6	2,6
3	n5-ZTA_24WS_E-2_2	24,0	18,0	48,8	48,6	2,5
4	n5-ZTA_20WS_E-2_3+5	20,0	15,5	44,6	52,7	2,8
5	n5-ZTA_22WS_E-2_3+5	22,0	16,8	46,8	50,6	2,6
6	n5-ZTA_24WS_E-2_3+5	24,0	18,0	48,8	48,6	2,5

4.3 Gefügedesign

Ausgehend von einer monolithischen Al₂O₃-Keramik, soll hier durch Zusatz von nanoskaligem ZrO₂ eine Dispersionskeramik mit besseren mechanischen Eigenschaften entwickelt werden. Diese Vorteile lassen sich über Unterschiede im Gefüge begründen, weshalb an dieser Stelle gezielte Versuche zur Beeinflussung des Gefüges durchgeführt wurden.

Wie z.B. unter [20] beschrieben, hemmt die Zugabe von ZrO₂ das Kornwachstum einer Al₂O₃-Keramik. Dieser Aspekt wurde unter Kapitel 4.3.1 bearbeitet. Wie unter 2.4 beschrieben, sind die Eigenschaften von ZTA-Keramiken umso besser, je höher ihre relative Dichte bezogen auf ihre theoretische Dichte ist. Versuche zur Erhöhung der Packungsdichte im Gefüge werden unter Kapitel 4.3.2 beschrieben. Durch den Sinterprozess bildet sich das Gefüge erst aus. Variation von Sinter Temperatur und Haltezeit haben dementsprechend einen fundamentalen Einfluss auf das Gefüge (4.3.3). Durch Variation der Sinterparameter ist es weiterhin möglich, die Lage von ZrO₂-Partikeln innerhalb des Gefüges (intergranular oder intragranular) sowie die Partikelgrößen im Gefüge zu steuern. Dieser Aspekt wird in Kapitel 4.3.4 bearbeitet.

4.3.1 Hemmen des Kornwachstumes von Al₂O₃ durch ZrO₂

Durch Variation des ZrO₂-Gehaltes in ZTA-Nanocompositkeramiken soll der Einfluss auf das Kornwachstum der Al₂O₃- und ZrO₂-Partikel untersucht werden. Hierzu wurde der nano-ZrO₂-Gehalt zwischen 3 Vol.-% und 10 Vol.-% variiert. Die Herstellung erfolgte analog zu bisherigen Versuchen mittels Schlickerguss in Gipsformen. Die Herstellung erfolgte im Somakon-Mischer bei einem Druck von 100 mbar für 2 Minuten, anschließend wurde keine weitere Vakuumbehandlung durchgeführt. Es wurde der *Entschäumer-2* eingesetzt. Die Untersuchung der Proben nach dem Sintern erfolgte vorrangig hinsichtlich ihres Gefüges. Dort ist einerseits die Korngröße der Al₂O₃- und ZrO₂-Partikel von Interesse, andererseits wird die Lage der ZrO₂-Partikel

sowie die Besetzung von Tripel- und Quadrupelpunkte durch ZrO_2 bewertet. Eher zur internen Vergleichbarkeit wurden Festigkeiten, Rohdichten und Porositäten bestimmt. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Parameter der 8 Schlicker zusammengefasst:

Tabelle 26: Variationen des ZrO_2 -Gehaltes in ZTA-Nanocompositkeramiken

#	Versatz	Wasser+ Organik- Gehalt	Al_2O_3 - Gehalt	ZrO_2 - Gehalt	Summe	Al_2O_3 - Gehalt	ZrO_2 - Gehalt
		[Vol.-%] in 100 % Schlicker				[Vol.-%] in gesinterter Keramik	
1	n3-ZTA	40,8	57,4	1,8	100,0	97,0	3,0
2	n4-ZTA	40,2	57,4	2,4	100,0	96,0	4,0
3	n4,5-ZTA	42,3	55,2	2,6	100,0	95,5	4,5
4	n5-ZTA	42,1	55,0	2,9	100,0	95,0	5,0
5	n5,5-ZTA	42,0	54,8	3,2	100,0	94,5	5,5
6	n6-ZTA	41,9	54,7	3,5	100,0	94,0	6,0
7	n7,5-ZTA	41,3	54,3	4,4	100,0	92,5	7,5
8	n10-ZTA	40,7	53,4	5,9	100,0	90,0	10,0

4.3.2 Verdichtung des Gefüges durch Optimierung der Packungsdichte

Zur Erhöhung der Packungsdichte sollte in dieser Versuchsreihe feines Al_2O_3 ins Gefüge eingebracht werden, um Kornzwischenräume besser zu füllen. Basis der Versuche war Versatz n5-ZTA. Zum einen wurde ein feinerer Al_2O_3 -Rohstoff (*sub-mikro- Al_2O_3 -I*) zugesetzt, der eine mittlere Korngröße bei $0,3\ \mu m$ und eine spezifische Oberfläche von $10\ m^2/g$ besitzt. Bei der Auswahl dieses Rohstoffes wurde Wert darauf gelegt, dass er möglichst fein, aber trotzdem in der α -Modifikation vorliegt. Als weiter Rohstoff wurde ein Böhmit der Bezeichnung *Böhmit-1* eingesetzt. Dieses Material liegt als granulierter Rohstoff mit einer Aggregatgröße im Bereich von $50\ \mu m$ vor. Die Primärpartikelgröße ist um Größenordnungen kleiner, wie an der spezifischen Oberfläche von $312\ m^2/g$ erkannt werden kann. Beide Rohstoffe wurden gegen 5 Ms.-% und alternativ 10 Ms.-% des Standard- Al_2O_3 -Rohstoffes (*mikro- Al_2O_3 -I*) ausgetauscht. Hieraus ergeben sich folgende Versätze:

Tabelle 27: Einsatz von sub- μm Al_2O_3 und Böhmit in ZTA-Nanocompositkeramiken

#	Versatz	Verteilung der Al_2O_3 -Rohstoffe im Schlicker (ohne Beachtung des ZrO_2 -Anteils)				ZrO_2 - Gehalt [Vol.-%]
		<i>Mikro- Al_2O_3-I</i> [Ms.-%]	<i>sub-mikro- Al_2O_3-I</i> [Ms.-%]	<i>Böhmit-I</i> [Ms.-%]	Summe	
1	n5-ZTA5A	95,0	5,0	-	100,0	5,0
2	n5-ZTA10A	90,0	10,0	-	100,0	5,0
3	n5-ZTA5B	95,0	-	5,0	100,0	5,0
4	n5-ZTA10B	90,0	-	10,0	100,0	5,0

Um den Schlicker mit Böhmit verarbeiten zu können, war eine deutlich höhere Menge an Wasser notwendig, wodurch sich die Verhältnisse im Schlicker wie folgt verschoben:

Tabelle 28: Wassergehalte von ZTA-Nanocompositenschlickern mit sub- μm Al_2O_3 und Böhmit

#	Versatz	Wassergehalt [Ms.-%] bezogen auf		Wasser+ Organik- Gehalt	Al_2O_3 - Gehalt	ZrO_2 - Gehalt	Böhmit- Gehalt
		100 Ms.-% Al_2O_3	100 Ms.-% Gesamt- schlicker				
1	n5-ZTA5A	18,0	14,1	42,1	55,0	2,9	
2	n5-ZTA10A	18,0	14,1	42,1	55,0	2,9	
3	n5-ZTA5B	35,0	24,0	58,6	36,8	2,0	2,6
4	n5-ZTA10B	40,0	26,3	61,9	31,6	1,8	4,7

Durch die Umwandlung des Böhmit (AlOOH) während des Sinterns in Al_2O_3 , wird ein Teil der Masse als Wasser abgegeben. Hierdurch verschiebt sich das Al_2O_3 - ZrO_2 -Verhältnis etwas. In der Annahme, dass Böhmit zu 68,8 Ms.-% in Al_2O_3 und zu 31,2 Ms.-% in Wasser umwandelt, ergeben sich folgende Verhältnisse:

Tabelle 29: Al_2O_3 - und ZrO_2 -Gehalte in ZTA-Nanocompositkeramiken sub- μm Al_2O_3 und Böhmit als Rohstoff

#	Versatz	Al_2O_3 -Gehalt [Ms.-%]	ZrO_2 -Gehalt [Ms.-%]	Summe [Ms.-%]	ZrO_2 -Gehalt [Vol.-%]
1	n5-ZTA5A	92,6	7,4	100,0	5,0
2	n5-ZTA10A	92,6	7,4	100,0	5,0
3	n5-ZTA5B	92,5	7,5	100,0	5,0
4	n5-ZTA10B	92,4	7,6	100,0	5,1

4.3.3 Verdichtung des Gefüges durch Einsatz alternativer Al_2O_3 -Rohstoffe

Alle bisher beschriebenen Versuche wurden mit *mikro- Al_2O_3 -1* als Basis- Al_2O_3 durchgeführt. Durch Austausch gegen einen alternativen Rohstoff, können sich Vorteile in der Versinterung ergeben, die zu einem homogeneren oder feinkörnigeren Gefüge führen können. Hierzu wurde eine vergleichbare Qualität (*mikro- Al_2O_3 -2*), eine etwas gröbere Qualität von *mikro- Al_2O_3 -3* sowie ein japanisches Produkt mit der Bezeichnung *mikro- Al_2O_3 -4* eingesetzt (siehe Tabelle 30).

Tabelle 30: Einsatz von alternativen Al_2O_3 -Rohstoffen zur Herstellung von ZTA-Nanocompositkeramiken

#	Versatz	Bemerkung
1	n5-ZTA	Basis-Versatz
2	n5-ZTA-A2	Einsatz des alternativen Al_2O_3 -Rohstoffes <i>mikro-Al_2O_3-2</i>
3	n5-ZTA-A3	Einsatz des alternativen Al_2O_3 -Rohstoffes <i>mikro-Al_2O_3-3</i>
4	n5-ZTA-A4	Einsatz des alternativen Al_2O_3 -Rohstoffes <i>mikro-Al_2O_3-4</i>

In Kapitel 3.1.1 sind die verwendeten Al_2O_3 -Rohstoffe beschrieben, in Tabelle 8 sind ihre Eigenschaften zusammengefasst. Die Verarbeitung erfolgte im Somakon-Mischer, die Mischdauer betrug 2 Minuten, die anschließende Rührdauer unter einem Vakuum von 100 mbar betrug 5 Minuten. Der Wassergehalt aller Schlicker betrug 18,0 Ms.-% bezogen auf 100 Ms.-% Al_2O_3 . Die Schlicker sind also in ihrer Zusammensetzung und in ihrer Verarbeitung dem Basis-Versatz n5-ZTA vergleichbar.

4.3.4 Verdichtung des Gefüges durch Variation von Sintertemperatur und Haltezeit

4.3.4.1 Untersuchung des Sintervorganges im Dilatometer

Für eine erste Bewertung des Sintervorganges ist es nützlich, einen Grünling im Dilatometer zu erhitzen und über den Verlauf der Schwindungskurve die einzelnen Sinterstadien abzuleiten. Die Grünlinge für diese Untersuchung wurden den letzten beiden Versuchsreihen entnommen, die folgende Tabelle fasst die Proben zusammen:

Tabelle 31: Untersuchung des Sintervorganges von ZTA-Nanocompositkeramiken im Dilatometer

#	Versatz	Bemerkung
1	n5-ZTA	Basis -Versatz
2	n5-ZTA-A2	Einsatz des alternativen Al_2O_3 -Rohstoffes <i>mikro-Al_2O_3-2</i>
3	n5-ZTA5A	Austausch von 5 Ms.-% <i>mikro-Al_2O_3-1</i> gegen den feineren Rohstoff <i>sub-mikro-Al_2O_3-1</i>
4	n5-ZTA10A	Austausch von 10 Ms.-% <i>mikro-Al_2O_3-1</i> gegen den feineren Rohstoff <i>sub-mikro-Al_2O_3-1</i>
5	n5-ZTA5B	Austausch von 5 Ms.-% <i>mikro-Al_2O_3-1</i> gegen den Rohstoff <i>Böhmit-1</i>
6	n5-ZTA10B	Austausch von 10 Ms.-% <i>mikro-Al_2O_3-1</i> gegen den Rohstoff <i>Böhmit-1</i>
7	n5-ZTA-A3	Einsatz des alternativen Al_2O_3 -Rohstoffes <i>mikro-Al_2O_3-3</i>
8	n5-ZTA-A4	Einsatz des alternativen Al_2O_3 -Rohstoffes <i>mikro-Al_2O_3-4</i>

4.3.4.2 Entwicklung des Gefüges unterhalb der Sintertemperatur

Die Ausbildung des Gefüges erfolgt während des Sinterns, also im Bereich von 2/3 der Schmelztemperatur, was für Al_2O_3 einen Temperaturbereich ab ca. 1400 °C bedeutet. Da die ZrO_2 -Partikel als nanoskaliger Rohstoff zugegeben werden, im gesinterten Gefüge jedoch als Partikel im sub- μ m-Bereich wieder zu finden sind, soll in dieser Versuchsreihe untersucht werden, wann die Kornvergrößerung eintritt. Hierzu wurden Proben des Basis-Versatzes n5-ZTA im Temperaturbereich von 1000 °C bis 1400 °C für je 2 Stunden gesintert und im Anschluss das Gefüge mittels REM/EDX untersucht. Die folgende Tabelle fasst die Proben zusammen:

Tabelle 32: Gefügeentwicklung von ZTA-Nanocompositkeramiken unterhalb des Sinterbereiches

#	Versatz	Sintertemperatur [°C]	Haltezeit [h]
1	n5-ZTA_1000°C	1000	2
2	n5-ZTA_1100°C	1100	2
3	n5-ZTA_1200°C	1200	2
4	n5-ZTA_1300°C	1300	2
5	n5-ZTA_1400°C	1400	2

4.4 Herstellung von optimierten ZTA-Nanocompositkeramiken

Basierend auf den bisherigen Ergebnissen, wurden Schlicker hergestellt, die hinsichtlich ihrer Formgebung optimiert waren, was in optimierten Eigenschaften nach dem Sintern resultieren sollte.

Nachdem in Kapitel 4.2 der Einfluss von Flügelrührer, Trommelmühle und Somakon-Mischer auf keramische Schlicker bewertet wurde, sollte jetzt ein Aggregat eingesetzt werden, das eine möglichst hohe Scherenergie in den Schlicker einbringt, um hierdurch enthaltene Agglomerate zu eliminieren. Die Wahl fiel auf einen Attritor, dessen Eigenschaften in Kapitel 2.8.1.2 beschrieben sind. Es wurden zwei ZTA-NanocompositSchlicker mit einer Masse von je 3 kg mit 3 kg Mahlkugeln ($d = 3$ mm, Werkstoff Y-TZP) für 3 Stunden im Attritor homogenisiert. Anschließend wurde der Schlicker von den Mahlkugeln separiert und für 30 Minuten unter langsamem Rühren bei einem Druck von 100 mbar im Vakuumgießschrank evakuiert. In der folgenden Tabelle sind die beiden Schlicker mit ihren relevanten Parametern aufgelistet:

Tabelle 33: ZTA-NanocompositSchlicker, hergestellt im Attritor

#	Versatz	Wasser+ Organik- Gehalt	Al ₂ O ₃ - Gehalt	ZrO ₂ - Gehalt	Summe	Al ₂ O ₃ - Gehalt	ZrO ₂ - Gehalt
		[Vol.-%] in 100 % Schlicker				[Vol.-%] in gesinterter Keramik	
1	n6-ZTA-A1-18,5WA	42,5	54,1	3,4	100,0	94,0	6,0
2	n6-ZTA-A4-18,5WA	42,5	54,1	3,4	100,0	94,0	6,0

Der nano-ZrO₂-Gehalt wurde basierend auf Kapitel 4.3 auf 6 Vol.-% eingestellt, als Al₂O₃-Rohstoff wurde *mikro-Al₂O₃-1* und alternativ *mikro-Al₂O₃-4* genutzt. Der Einfluss von Sintertemperatur und Haltezeit soll bei 1550 °C, 1600 °C sowie 1650 °C und einer Haltezeit von 2, 4, und 8 Stunden bewertet werden.

4.5 Herstellung von Vergleichsproben

Um die ZTA-Nanocompositkeramiken außer mit Literaturangaben auch mit analog hergestellten Keramiken vergleichen zu können, wurden in dieser Versuchsreihe reine Al₂O₃-Keramiken (Kapitel 4.5.1) sowie mikro-ZTA-Keramiken (Kapitel 4.5.2) hergestellt.

4.5.1 Reine Al₂O₃-Keramiken

4.5.1.1 Variation des Wassergehaltes

Die Herstellung der Schlicker erfolgte in der Trommelmühle, als Einwaage wurden 1.500g gewählt, die Homogenisierungsdauer lag bei 2 Stunden. Als Al₂O₃-Rohstoff wurde *mikro-Al₂O₃-1* gewählt, Art und Menge der eingesetzten Organik entsprach den vorherigen Versuchen. Die folgende Tabelle fasst die hergestellten Al₂O₃-Keramiken und ihre wichtigsten Schlickerparameter zusammen:

Tabelle 34: Variationen des Wassergehaltes von Al₂O₃-Schlickern

#	Versatz	Wassergehalt [Ms.-%] bezogen auf		Wasser+ Organik- Gehalt	Al ₂ O ₃ - Gehalt
		100 Ms.-% Al ₂ O ₃	100 Ms.-% Gesamt- schlicker		
1	Al ₂ O ₃ _18W	18,0	15,1	56,6	43,4
2	Al ₂ O ₃ _18,5W	18,5	15,5	56,0	44,0
3	Al ₂ O ₃ _19W	19,0	15,8	55,4	44,6
4	Al ₂ O ₃ _20W	20,0	16,5	54,2	45,8

Schlicker Al₂O₃_18,5W wurde für 10 bis 12 Minuten bei einem Druck von 16 mbar im Vakuumgießschrank evakuiert. In dieser Zeit wurde der Druck 4 bis 5 mal sprunghaft auf 200-400 mbar erhöht um Luftblasen zu entfernen. Solche Druckstöße werden typischerweise eingesetzt, um Siliconmassen im Vakuumschrank blasenfrei herzustellen. Die anschließende Herstellung der Probekörper erfolgte analog zu den bisher beschriebenen Versuchen. Das Sintern erfolgte bei 1600 °C für 2 Stunden.

4.5.1.2 Variation von Rohstoff, Sintertemperatur und Haltezeit

Analog zu Kapitel 4.4 wurden auch bei Herstellung von reinen Al₂O₃-Keramiken optimierte Parameter verwendet. Auch hier wurden die beiden Al₂O₃-Rohstoffe *mikro-Al₂O₃-1* und alternativ *mikro-Al₂O₃-4* eingesetzt. Die Verarbeitung im Attritor und anschließende Entlüftung war entsprechend der ZTA-Nanocompositschlicker. In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften der beiden Schlicker aufgelistet:

Tabelle 35: Variationen des Al_2O_3 -Rohstoffes von Al_2O_3 -Schlickern

#	Versatz	Wassergehalt [Ms.-%] bezogen auf		Wasser+ Organik- Gehalt	Al_2O_3 - Gehalt
		100 Ms.-% Al_2O_3	100 Ms.-% Gesamt- schlicker		
1	Al_2O_3 -A1-18,5WA	18,5	15,5	56,0	44,0
2	Al_2O_3 -A4-18,5WA	18,5	15,5	56,0	44,0

Auch hier erfolgte das Sintern bei Temperaturen von 1550 °C, 1600 °C und 1650 °C sowie bei Haltezeiten von 2, 4 und 8 Stunden.

4.5.2 ZTA-Keramiken mit mikroskaligem ZrO_2

4.5.2.1 Vergleichender Einsatz unterschiedlicher ZrO_2 -Rohstoffe

Analog zu den Versuchen mit reinen Al_2O_3 -Schlickern, sollen auch hier interne Vergleichsproben hergestellt werden, die als weitere Referenz neben Literaturangaben dienen. Im Vergleich zu den Nanocompositkeramiken wurde jetzt mikroskaliges ZrO_2 mit einem Gehalt von 15 Vol.-% bezogen auf die fertig gesinterte Keramik eingesetzt. Dieser Gehalt ist typisch für kommerzielle ZTA-Keramiken mit mikroskaligem ZrO_2 und wird unter [24] als Optimum für ZTA-Keramiken mit Baddeleyit aufgeführt. Im Falle von Versatz m15-ZTA wurde ein Baddeleyitrohstoff mit der Bezeichnung *mikro-ZrO₂* eingesetzt. m15-Ce-ZTA enthielt einen Ce-TZP-Rohstoff mit der Bezeichnung *mikro-Ce-TZP*, m15-Y-ZTA enthielt schließlich einen Rohstoff mit der Bezeichnung *mikro-Y-TZP*.

Pro Schlicker wurden 2.000 g für 5 Stunden in der Trommelmühle homogenisiert, von Schlicker m15-ZTA18W nur 1343g. Zur optimalen Verarbeitungsfähigkeit wurde der Wassergehalt bei zwei der drei Versätze in geringen Grenzen variiert. Hierdurch ergaben sich folgende Versätze:

Tabelle 36: Variationen des Wassergehaltes von mikroskaligen ZTA-Schlickern

#	Versatz	Wassergehalt [Ms.-%] bezogen auf		Wasser+ Organik- Gehalt	Al ₂ O ₃ - Gehalt	ZrO ₂ - Gehalt
		100 Ms.-% Al ₂ O ₃	100 Ms.-% Gesamt- schlicker			
1	m15-ZTA18W	18,0	23,8	24,8	66,5	8,7
2	m15-Ce-ZTA18W	18,0	24,2	25,3	65,6	9,1
3	m15-Ce-ZTA19W	19,0	24,9	25,9	65,0	9,1
4	m15-Y-ZTA17W	17,0	23,4	24,4	66,6	9,0
5	m15-Y-ZTA18W	18,0	24,0	25,0	66,1	8,9
6	m15-Y-ZTA19W	19,0	24,6	25,7	65,5	8,8

4.5.2.2 Variation von Sintertemperatur und Haltezeit

Analog zu den Kapiteln 4.4 und 4.5.1.2 wurde ein mikro-ZTA-Schlicker unter optimierten Bedingungen hergestellt. Als Al₂O₃-Rohstoff wurde *mikro-Al₂O₃-I* eingesetzt. In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften des Schlickers aufgelistet:

Tabelle 37: optimierter mikroskaliger ZTA-Schlicker

#	Versatz	Wassergehalt [Ms.-%] bezogen auf		Wasser+ Organik- Gehalt	Al ₂ O ₃ - Gehalt	ZrO ₂ - Gehalt
		100 Ms.-% Al ₂ O ₃	100 Ms.-% Gesamt- schlicker			
1	m15-ZTA18WA	18,5	15,5	45,7	46,1	8,2

Das Sintern erfolgte analog bei Temperaturen von 1550 °C, 1600 °C und 1650 °C sowie bei Haltezeiten von 2, 4 und 8 Stunden.

5 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse vorgestellt und zusammengefasst. Eine Diskussion erfolgt in Kapitel 6.

5.1 Ergebnisse eines nicht optimierten Schlickers

Diese Messwerte beziehen sich auf den Versuch, der in Kapitel 4.1 beschrieben ist. Der erste Messparameter zur Charakterisierung des Schlickers war die Schlickerdichte. Diese kann im Vorfeld über die Volumenanteile des Schlickers berechnet werden, womit eine Bezugsgröße (theoretische Schlickerdichte) eingeführt wird. Für Schlicker n4-ZTA_29WT100/10 wird eine relative Schlickerdichte gemessen, die mit 98 % sehr hoch ist. Die Differenz zu 100 % muss bei korrekter Einwaage und unter der Annahme, dass während der Schlickerherstellung keine Bestandteile verloren gingen, durch noch enthaltene Luftblasen gebildet werden.

Wird die gemessene Schlickerdichte jetzt in Relation zur theoretischen Dichte des gesinterten Werkstoffes gesetzt, so kann eine Aussage darüber getroffen werden, wie weit der Werkstoff durch die Formgebung, das Trocknen und das Sintern noch verdichtet werden muss, um zu einem vollständig dichten Werkstoff zu gelangen. Da der Wassergehalt des Schlickers jedoch sehr hoch war, liegt die relative Schlickerdichte bezogen auf TD bei lediglich 58 %. Auf diese beiden Parameter wird ab Kapitel 5.2.3.1 weiter eingegangen.

Als zweiter Aspekt des hohen Wassergehaltes ist die Viskosität mit 144 mPa s als sehr gering einzustufen (siehe Tabelle 38).

Tabelle 38: Gemessene Schlickerdichte, berechnete relative Schlickerdichte und Viskosität eines nicht optimierten ZTA-Nanocompositschlickers

Versatz	Gemessene Schlickerdichte [g/cm ³]	Theoretische Schlickerdichte [g/cm ³]	Relative Schlickerdichte [%]	Relative Schlickerdichte bez. auf TD [%]	Viskosität [mPa s]
n4-ZTA_29WT100/10	2,37	2,42	97,9	58,4	144

Nach Sintern bei 1600 °C wurden die physikalischen Parameter der Biegefestigkeit und Rohdichte bestimmt sowie das Gefüge mittels REM/EDX untersucht.

Tabelle 39: Werkstoffeigenschaften von Versatz n4-ZTA_29WT100/10 nach Sintern bei 1600 °C

#	Biege- festigkeit [MPa]	Offene Porosität [Vol.-%]	Roh- dichte [g/cm ³]	Relative Dichte [%TD]
1	386	0,0	4,06	99,6
2	376	0,0	4,03	98,8
3	375	0,0	4,03	98,8
4	413			
5	379			
Mw	386	0,0	4,04	99,1
s	16	0,0	0,02	0,5

Mittels Rasterelektronenmikroskop sind viele Al₂O₃-Agglomerate im Bereich von 100 µm erkennbar (siehe Abbildung 48 links). Bei 500-facher Vergrößerung ist gut erkennbar, dass die Al₂O₃-Körner innerhalb der Agglomerate eine deutlich höhere Korngröße zeigen, als die Al₂O₃-Körner im ZTA-Gefüge (siehe Abbildung 48, 2. Aufnahme von links). Die Menge und Verteilung der ZrO₂-Partikel im Gefüge kann bei 5000-facher Vergrößerung gut bewertet werden. Hier zeigen sich ebenfalls Defizite: In Bereichen mit fehlenden ZrO₂-Partikeln wachsen die Al₂O₃-Körner deutlich stärker, als in Bereichen, wo ZrO₂ das Wachstum hemmen kann. In verschiedenen Zonen der Probe finden sich unterschiedlich hohe Konzentrationen an ZrO₂ (vgl. Abbildung 48, 3. und 4. Aufnahme von links).

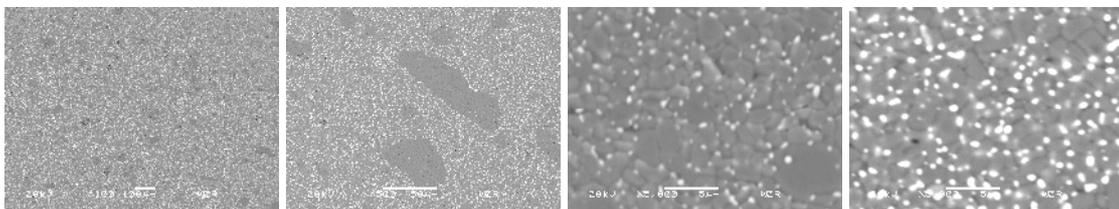


Abbildung 48: Gefügebildungen von ZTA-Nanocompositkeramiken, hergestellt aus einem nicht optimierten Schlicker. Vergrößerungen von links nach rechts: 100-fach, 500-fach und zwei mal 5000-fach

5.2 Ergebnisse der optimierten Formgebung

In diesem Unterkapitel werden die Untersuchungsergebnisse zum Thema optimierter Feststoffgehalt und Beschleunigung der Dispergierung zusammengefasst. Basis bildet der nicht optimierte ZTA-Nanocomposit-Schlicker.

5.2.1 Optimierter Feststoffgehalt

5.2.1.1 Variation des Wassergehaltes

In der folgenden Abbildung ist die Viskosität von n5-ZTA-Schlickern in Abhängigkeit von ihrem Wassergehalt aufgetragen: Datenbasis hierfür sind Ergebnisse aus den

Kapiteln 4.1, 4.2.1.1 und 4.2.3.4. Die Viskosität des Schlickers mit einem Wassergehalt von 17,0 Ms.-% konnte auf Grund der Überschreitung des Messbereiches nicht gemessen werden, weshalb er hier mit einem fiktiven Wert von 10.000 mPa s aufgetragen wird. Der Messwert 10.000 mPa s bedeutet in allen folgenden Diagrammen, dass auf Grund zu hoher Viskosität kein Messwert ermittelt werden konnte.

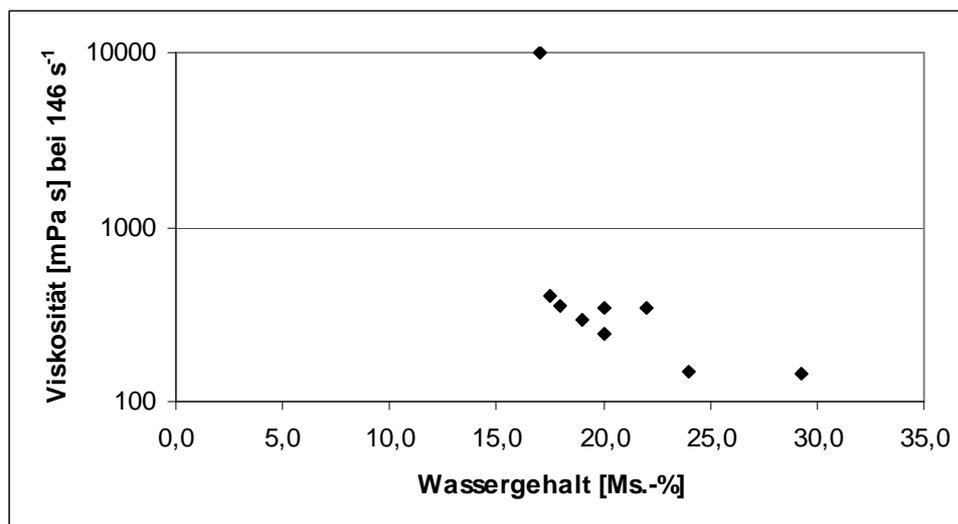


Abbildung 49: Viskosität von ZTA-Nanocompositschlickern in Abhängigkeit vom Wassergehalt

Die Auftragung der Viskosität gegen den Gehalt an Wasser + Organik in 100 Ms.-% (Abbildung 50) bzw. 100 Vol.-% (Abbildung 51) Schlicker ergibt folgende Bilder:

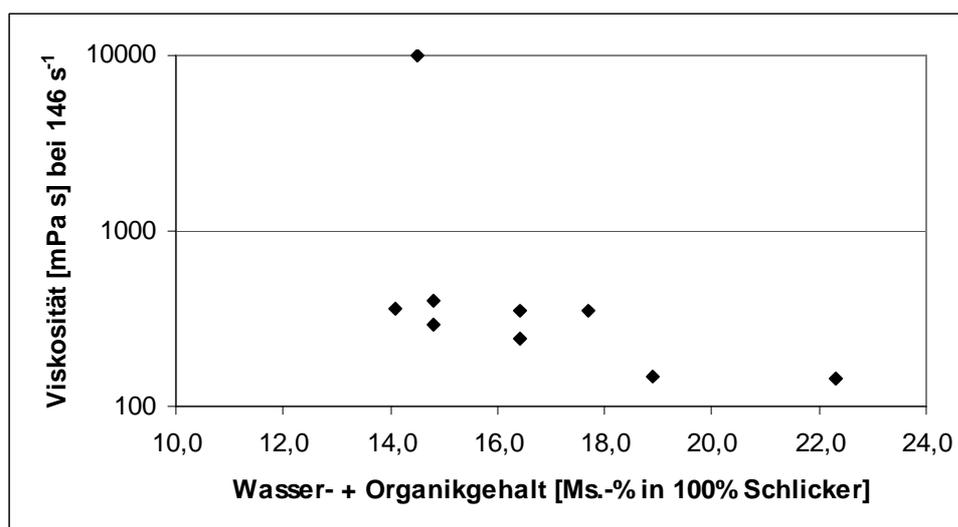


Abbildung 50: Viskosität von ZTA-Nanocompositschlickern in Abhängigkeit vom Wasser- und Organikgehalt dargestellt in Ms.-%

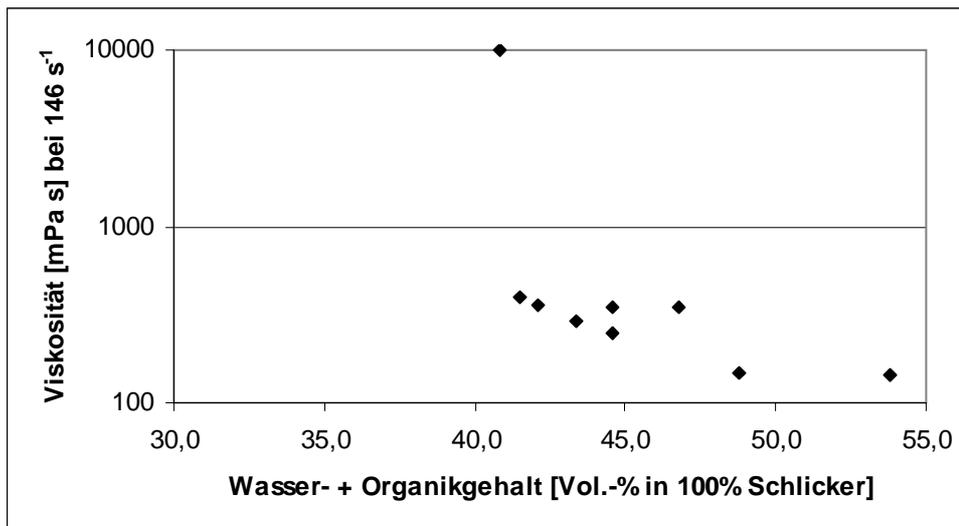


Abbildung 51: Viskosität von ZTA-Nanocompositschlickern in Abhängigkeit vom Wasser- und Organikgehalt dargestellt in Vol.-%

Um die Viskositätsergebnisse besser mit reinen Al_2O_3 - oder böhmithaltigen Schlickern vergleichen zu können, wird im Folgenden der Gesamtgehalt an Wasser + Organik nur noch in Volumenprozent angegeben.

Die untere Grenze der Verarbeitungsfähigkeit liegt also bei einem Wassergehalt von 17,0 bis 17,5 Ms.-%, bzw. 41,5 Vol.-% Wasser + Organik in 100 % Schlicker. Eine Erhöhung des Wassergehaltes bis auf 29,3 Ms.-% führt zu einer abnehmenden Viskosität, wobei die Abnahme ab 24 Ms.-% Wasser nicht mehr sehr groß ist.

5.2.1.2 Variation des pH-Wertes

Die Variation des pH-Wertes wurde in Kapitel 4.2.1.2 beschrieben. Die Abhängigkeit der Viskosität vom pH-Wert ist in Abbildung 52 zu sehen: Die geringste Viskosität wird im pH-Bereich von 9,1 gemessen, dieser pH-Wert stellt sich auch ein, wenn Schlicker n5-ZTA standardmäßig hergestellt wird.

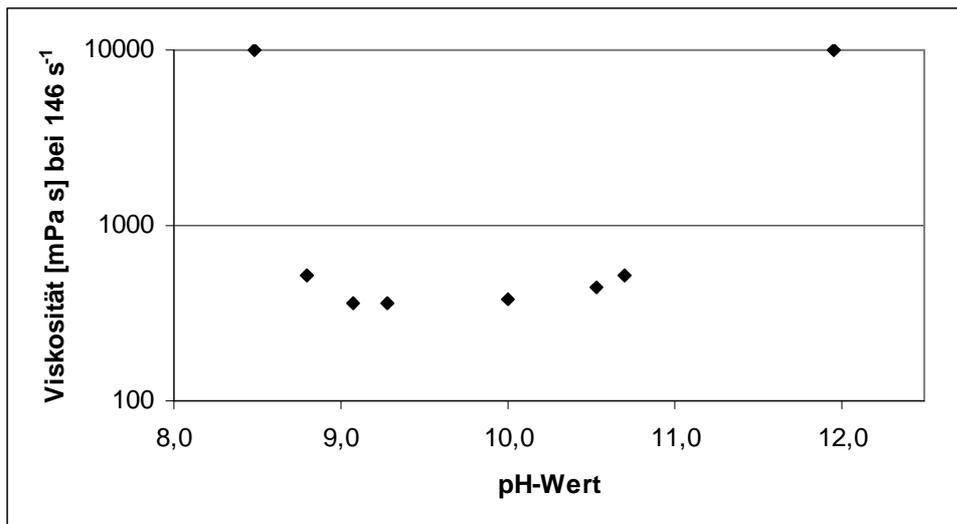


Abbildung 52: Viskosität von ZTA-Nanocompositschlickern in Abhängigkeit vom pH-Wert

Abbildung 53 zeigt die Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert. Die blaue Kurve zeigt den Messwert des Zetapotentials, der auf der linken y-Achse aufgetragen ist. Die rote Kurve stellt die Zugabemenge von Säure (positiver Bereich) und Base (negativer Bereich) dar, diese Werte sind auf der rechten Y-Achse aufgetragen.

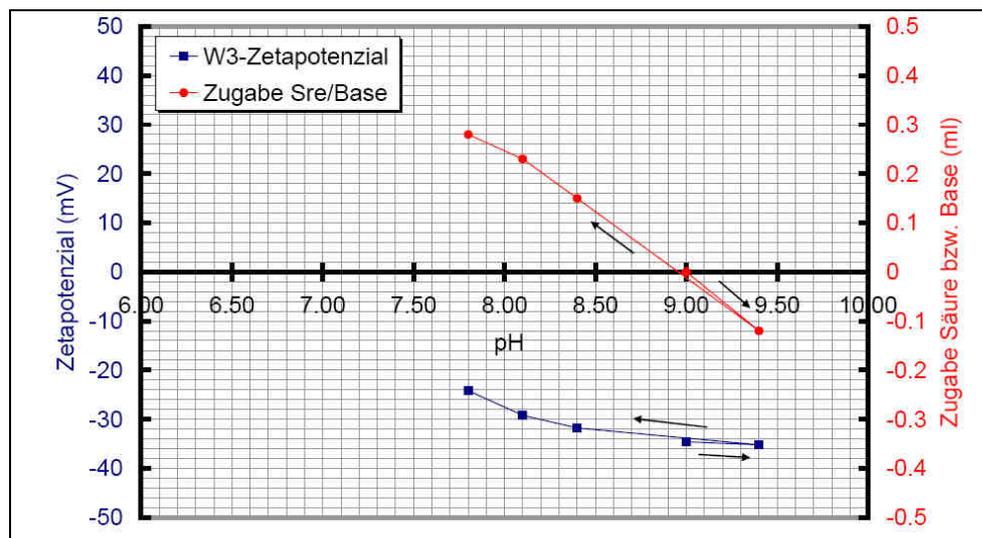


Abbildung 53: Zetapotential des ZTA-Nanocompositschlickers in Abhängigkeit vom pH-Wert (externe Messung zur Bestimmung des IEP)

Die Messungen des Zetapotentials bestätigen die Viskositätsmessungen: Die jeweils optimalen Bereiche liegen bei pH 9,0-9,5.

5.2.1.3 Variation der Verflüssigerkonzentration

Die Aufnahme einer typischen Verflüssigungskurve gemäß Kapitel 4.2.1.3 ist in Abbildung 54 zu sehen: Die geringste Viskosität wurde bei einem Verflüssigergehalt von 0,6 Ms.-% bezogen auf den Al₂O₃-Feststoff des Schlickers gefunden.

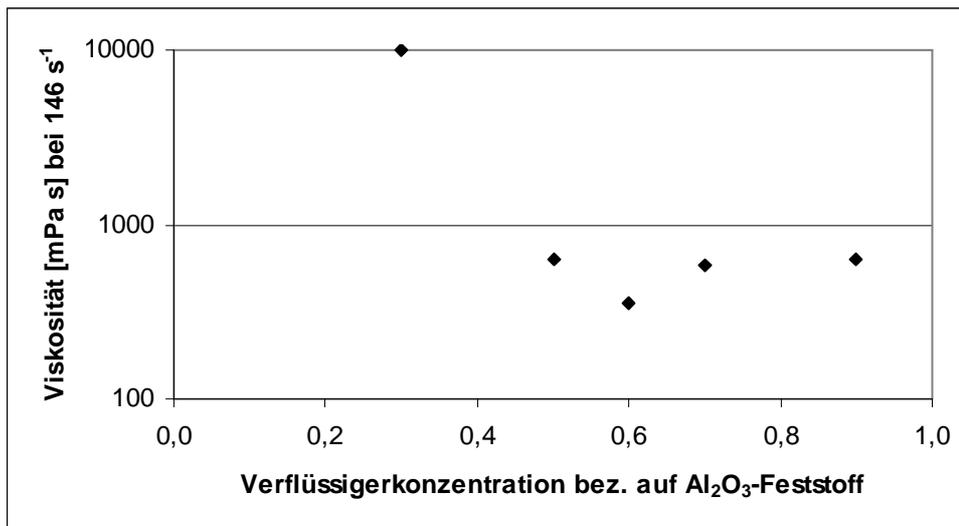


Abbildung 54: Verflüssigungskurve eines ZTA-Nanocompositschlickers

5.2.1.4 Zusammenfassung der Feststoffoptimierung

Es kann zusammengefasst werden, dass ein Wassergehalt von 18,0 Ms.-% bezogen auf den Al₂O₃-Feststoff das Optimum der durchgeführten Versuche darstellt. Weder eine Variation des pH-Wertes noch die Variation des Verflüssigergehaltes von 0,6 Ms.-% bezogen auf den Al₂O₃-Feststoff führt zu einer Verringerung der Viskosität.

5.2.2 Bewertung unterschiedlicher Aufbereitungsmethoden

Wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben, wurden als Aufbereitungsaggregate ein Flügelrührer, eine Trommelmühle und ein Mischer der Fa. Somakon verglichen. In der folgenden Tabelle sind die drei Versätze, die Aufbereitungsdauer sowie die gemessene Viskosität des Schlickers zusammengefasst:

Tabelle 40: Bewertung unterschiedlicher Aufbereitungsaggregate zur Herstellung von ZTA-Nanocompositschlickern

#	Versatz	Aufbereitungs- aggregat	Rührdauer [min]	Viskosität [mPa s]
1	n5-ZTA_20WT_E-1	Trommelmühle	120	201
2	n5-ZTA_20WF_E-1	Flügelrührer	120	402
3	n5-ZTA_20WS_E-2_3+5	Somakon-Mischer	3 + 5	348

Die geringste Viskosität wird nach Aufbereitung in der Trommelmühle erreicht. Die Aufbereitungsdauer beträgt hier 2 Stunden. Die Aufbereitung mittels Flügelrührer führt zu einem Schlicker mit der höchsten hier gemessenen Viskosität, die Rührdauer lag analog zur Trommelmühle bei 2 Stunden. Auf Grund der klaren Aussage der Viskositätsmessungen wurde auf weitere Untersuchungen, wie die Messung der

Schlickerdichte oder eine Gefügebewertung gegossener Proben nach dem Sintern verzichtet.

Die Aufbereitung im Somakon-Mischer dauert 5 Minuten incl. einer 3 minütigen Homogenisierungszeit bei 100 mbar. Die anschließend gemessene Viskosität liegt bei 348 mPa s, also deutlich höher als die Viskosität des Schlickers aus der Trommelmühle, jedoch immer noch niedriger als die des Schlickers, der mittels Flügelrührer homogenisiert wurde. Hierbei ist zu beachten, dass durch die 3 minütige Vakuumbehandlung Wasser verdunstet, wodurch die Viskosität steigt. Vergleichsmessungen zeigen, dass der Wassergehalt des Schlickers durch 3 Minuten Vakuumbehandlung um 0,2 Ms.-% absolut abnimmt (vgl. n5-ZTA_18WS100/2 gegen n5-ZTA_18WS100/5).

Auf Basis dieser Ergebnisse wurde beschlossen, vorrangig den Somakon-Mischer einzusetzen, da dieser es erlaubt, innerhalb von wenigen Minuten kleine Schlickermengen zu homogenisieren.

5.2.3 Vermeidung von Lufteinschlüssen im Schlicker und im Grünling

5.2.3.1 Langsames Rühren und Variation des Entschäumers

Nachfolgend werden die Untersuchungsergebnisse der beiden Serien mit *Entschäumer-1* und *Entschäumer-2* verglichen. Wie unter Kapitel 4.2.3.1 und 4.2.3.2 beschrieben, wurden insgesamt 8 Versätze untersucht. Der erste Messparameter war die Schlickerdichte.

Tabelle 41: Zusammensetzung des ZTA-Nanocompositschlickers in Volumenprozent und daraus berechnete theoretische Schlickerdichte

#	Versatz	Gehalt im Schlicker [Vol.-%]			Theoretische Schlickerdichte [g/cm ³]
		Wasser+ Organik	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	
1	n5-ZTA_18WT	42,1	55,0	2,9	2,79

Da die Schlickerzusammensetzung konstant gehalten wird, gilt die volumetrische Zusammensetzung und die theoretische Schlickerdichte auch für die anderen Schlicker. In der folgenden Tabelle sind die Messwerte im Bezug auf die theoretischen Werte dargestellt:

Tabelle 42: Gemessene Schlickerdichte, berechnete relative Schlickerdichte, relative Schlickerdichte bezogen auf TD und Viskosität von ZTA-Nanocompositenschlickern in Abhängigkeit von unterschiedlichen Rührzeiten

#	Versatz	Gemessene Schlickerdichte [g/cm ³]	Relative Schlickerdichte [%]	Relative Schlickerdichte bez. auf TD [%]	Viskosität [mPa s]
1	n5-ZTA_18WT	2,60	93,2	63,6	695
2	n5-ZTA_18WT/20	2,65	95,0	64,9	1043
3	n5-ZTA_18WT/40	2,62	93,9	64,1	965
4	n5-ZTA_18WT/60	2,66	95,3	65,1	888
5	n5-ZTA_18WT_E-2	2,63	94,3	64,4	502
6	n5-ZTA_18WT/20_E-2	2,64	94,6	64,6	888
7	n5-ZTA_18WT/40_E-2	2,64	94,6	64,6	502
8	n5-ZTA_18WT/60_E-2	2,69	96,4	65,9	618

Die Ergebnisse sind in Abbildung 55 und Abbildung 56 grafisch dargestellt: Mit zunehmender Rührdauer des Schlickers nimmt die Schlickerdichte beider Versuchsreihen zu. Die durchgängig höhere Schlickerdichte wird unter Einsatz von *Entschäumer-2* erreicht. Da das Rühren nicht unter Vakuum erfolgt, ist davon auszugehen, dass die Verdunstung von Wasser keinen signifikanten Einfluss auf die Messwerte hat. Ein Ansteigen der relativen Schlickerdichte muss also auf eine Verringerung von Luftblasen im Schlicker zurückzuführen sein.

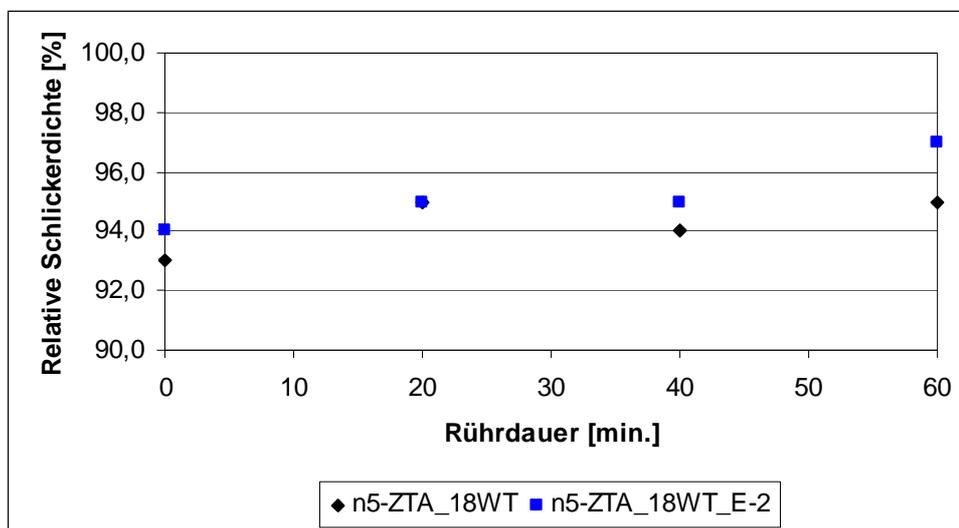


Abbildung 55: Relative Schlickerdichte von ZTA-Nanocompositkeramiken in Abhängigkeit vom Verflüssiger und der Rührdauer des Schlickers

Bei beiden Schlickern wird zwar ein Anstieg der Viskositäten nach 20 minütigem Rühren festgestellt, die folgenden Messwerte liegen jedoch auf einem niedrigeren Niveau. Die durchgängig geringeren Viskositäten werden unter Einsatz von *Entschäumer-2* erzielt.

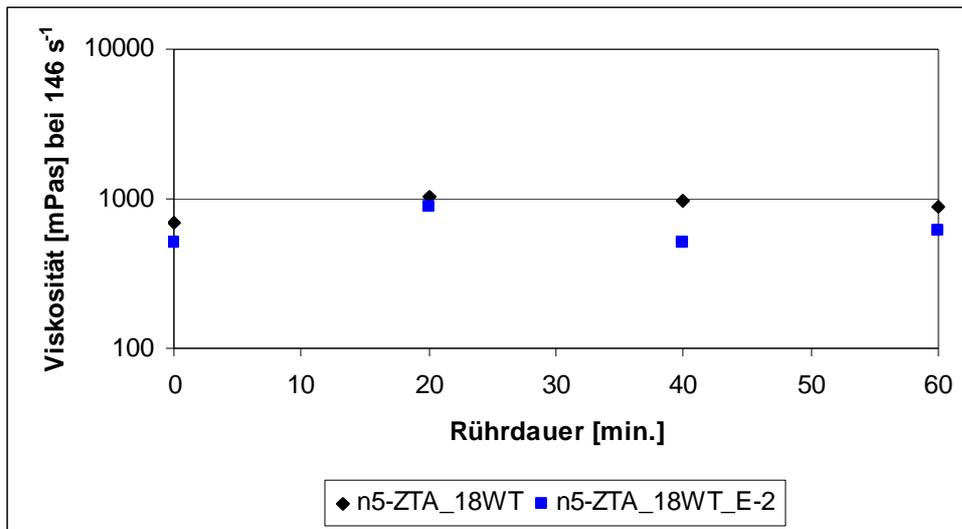


Abbildung 56: Viskositäten von ZTA-Nanocompositkeramiken in Abhängigkeit vom Verflüssiger und der Rührdauer des Schlickers

Die folgenden beiden Abbildungen zeigen Bruchflächen von Proben nach unterschiedlicher Rührdauer. Es ist zu erkennen, dass durch Einsatz von *Entschäumer-2* die Anzahl der Lunken deutlich geringer ist. Ein positiver Effekt durch längere Rührdauer ist nicht eindeutig feststellbar.

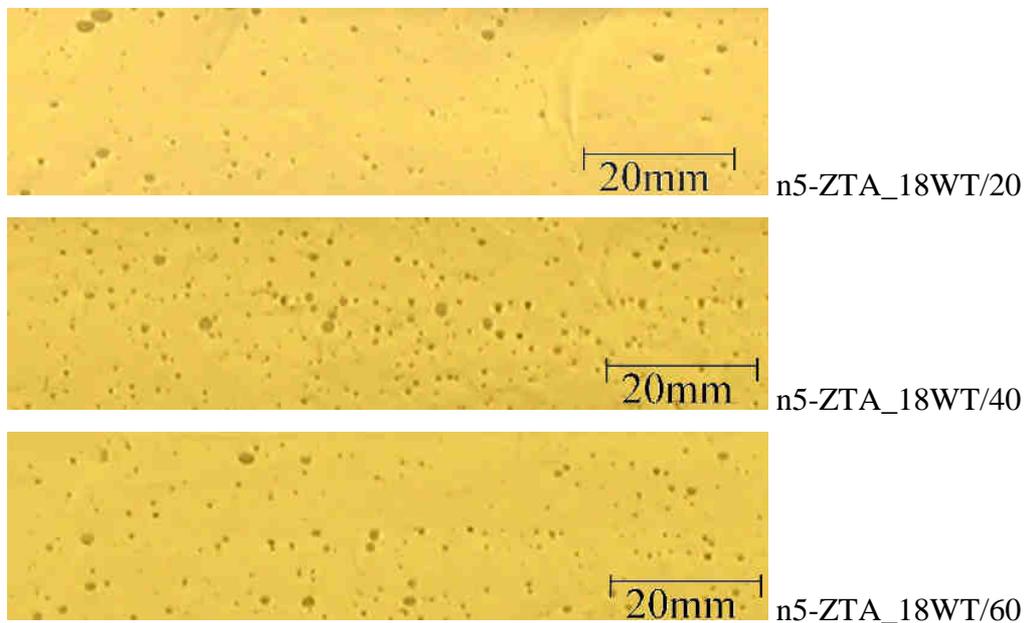


Abbildung 57: Bruchfläche von getrockneten ZTA-Nanocompositkeramiken mit *Entschäumer-1* nach 20, 40 und 60 Minuten rühren (von oben nach unten)

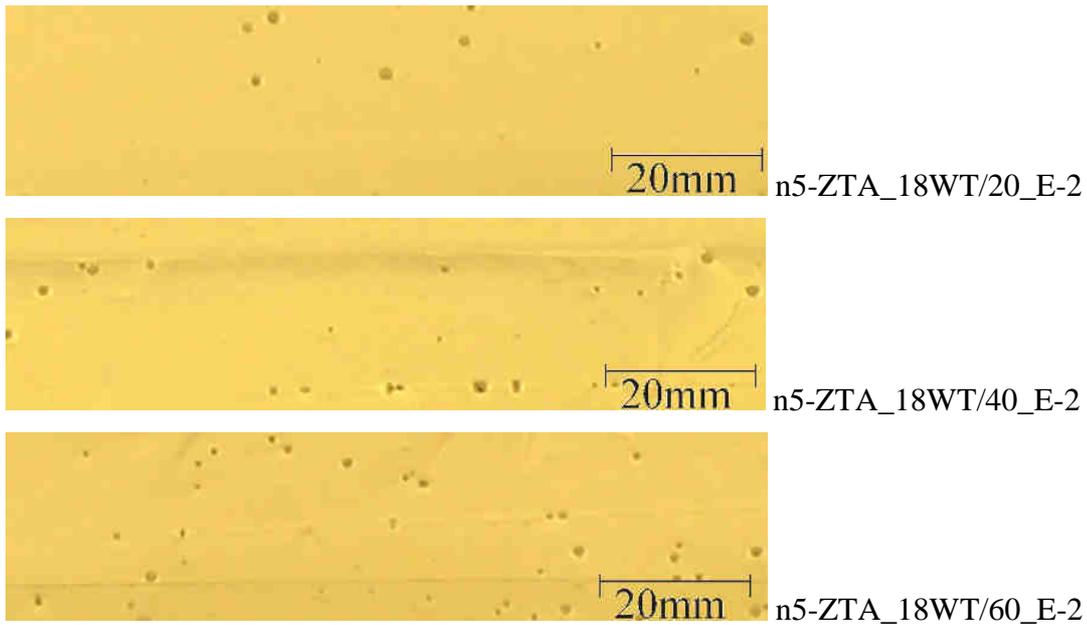


Abbildung 58: Bruchfläche von getrockneten ZTA-Nanocompositkeramiken mit *Entschäumer-2* nach 20, 40 und 60 Minuten rühren (von oben nach unten)

Auf Grund der Ergebnisse wurde für die folgenden Versuche der *Entschäumer-2* eingesetzt.

5.2.3.2 Einsatz von Vakuum und Variation der Mischzeiten

Um den Einfluss von Vakuum auf die Menge der Luftblasen in Schlicker n5-ZTA_18W_0,6V zu bewerten, wurde in der ersten Versuchsreihe der Druck bei der anschließenden Evakuierung variiert. 3.000g Schlicker n5-ZTA_18W_0,6V wurden analog zu vorherigen Versuchen in der Trommelmühle hergestellt. Je ein Drittel der Menge wurde anschließend für 30 Minuten bei 500 mbar, 200 mbar und 100 mbar in einem Vakuumgießschrank langsam gerührt. In der zweiten Versuchsreihe wurde die Haltezeit bei einem Druck von 100 mbar zwischen 10, 20 und 40 Minuten variiert.

Tabelle 43: Gemessene Schlickerdichte, berechnete relative Schlickerdichte, relative Schlickerdichte bezogen auf TD und Viskosität von ZTA-Nanocompositischlickern in Abhängigkeit von unterschiedlichen Entlüftungsparametern

#	Versatz	Gemessene Schlickerdichte [g/cm ³]	Relative Schlickerdichte [%]	Relative Schlickerdichte bez. auf TD [%]	Viskosität [mPa s]
1	n5-ZTA_18WT	2,60	93,2	63,6	618
2	n5-ZTA_18WT500/30	2,71	97,1	66,3	1197
3	n5-ZTA_18WT300/30	2,67	95,7	65,4	734
4	n5-ZTA_18WT100/30				734
5	n5-ZTA_18WT100/10				1043
6	n5-ZTA_18WT100/20	2,76	98,9	67,6	965
7	n5-ZTA_18WT100/40	2,77	99,3	67,8	734

Die Abnahme des Luftdruckes bei Mischen des Schlickers führt tendenziell zu einer Zunahme der relativen Schlickerdichte, eine ähnliche Zunahme ist auch für die Viskosität zu vermuten. Die Messwerte für Schlicker n5-ZTA_18WT500/30 erschweren hier eine konkretere Aussage. Die Verlängerung der Haltezeit bei einem Druck von 100 mbar führt zu steigender Schlickerdichte, jedoch zu einer Verringerung der Viskosität.

Für die ersten vier Schlicker wurde exemplarisch der Masseverlust nach Trocknen bei 110 °C bestimmt. In der folgenden Tabelle sind die Messwerte als Gesamtwassergehalte der Schlicker zusammengefasst:

Tabelle 44: Gesamtwassergehalte von ZTA-Nanocompositischlickern in Abhängigkeit von unterschiedlichen Entlüftungsparametern, bestimmt durch Rücktrocknung

#	Versatz	Gesamtwassergehalt [Ms.-%]
1	n5-ZTA_18WT	14,1
2	n5-ZTA_18WT500/30	14,1
3	n5-ZTA_18WT300/30	14,1
4	n5-ZTA_18WT100/30	13,2

Der theoretische Wassergehalt des Schlickers liegt bei 14,1 Ms.-%. Inclusive der flüssigen Additive liegt der Gehalt bei 15,1 Ms.-%, wobei lt. Herstellerangabe ca. 50 % der Additive Aktivsubstanz sind, der Rest ist dementsprechend Wasser. Durch vollständige Trocknung könnten dem Schlicker also maximal 14,6 Ms.-% Wasser entzogen werden. Offensichtlich wird dem Schlicker erst unterhalb von 300 mbar eine deutliche Menge an Wasser entzogen.

In der folgenden Abbildung sind die Bruchflächen der sieben Proben dargestellt:

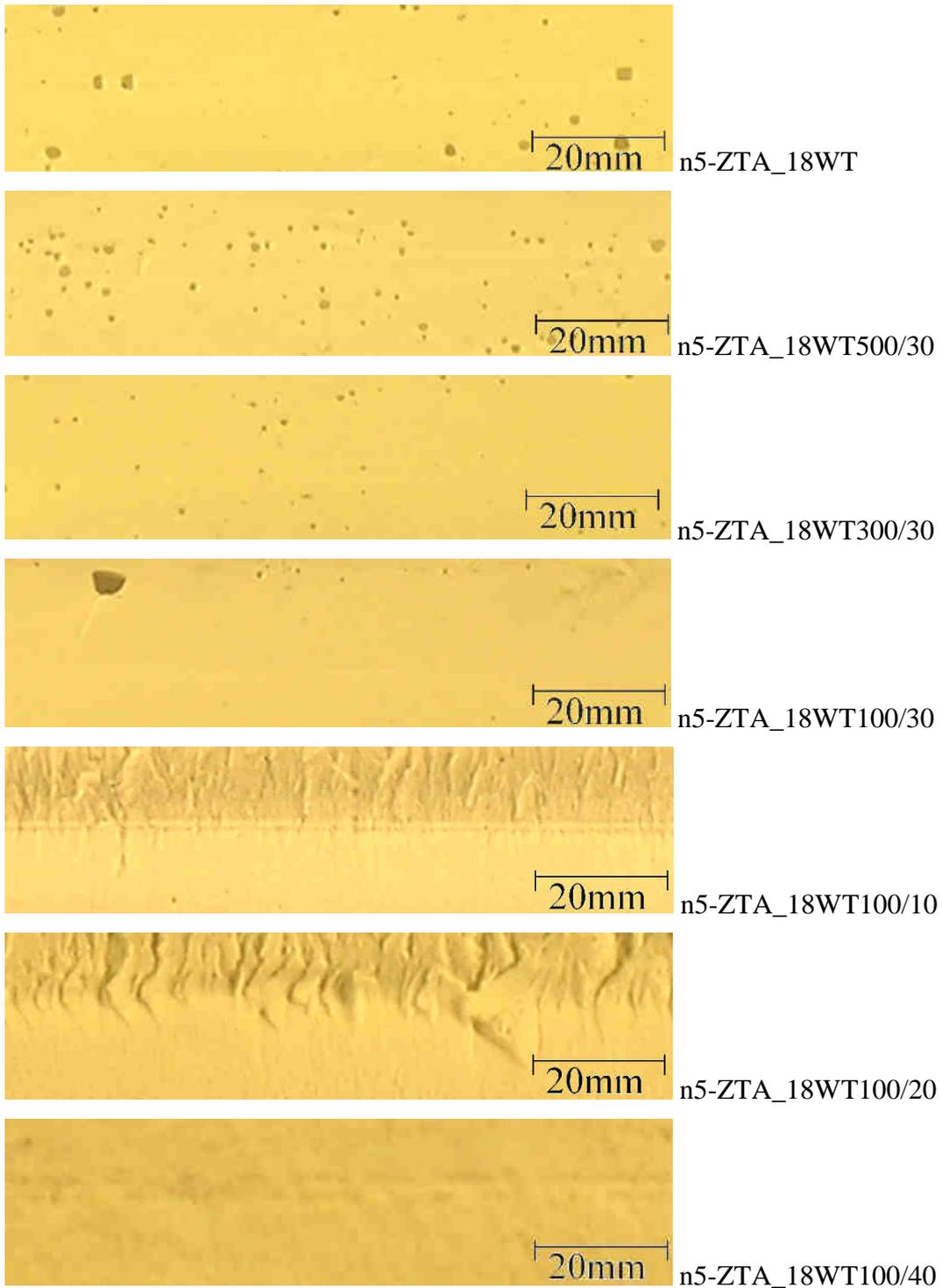


Abbildung 59: Bruchfläche von getrockneten ZTA-Nanocompositkeramiken ohne Entlüftung, mit 500, 300 und 100 mbar und jeweils 30 Minuten Haltezeit sowie mit 100 mbar für 10, 20 und 40 Minuten (von oben nach unten)

Im Vergleich dazu wurden Proben im Somakon-Mischer hergestellt. Die erste Versuchsreihe bezog sich auf die Mischdauer bei Normaldruck, in der zweiten Reihe wurde der Druck während des Mischens variiert, in der dritten Reihe wurde bei einem

Druck von 100 mbar gemischt und anschließend für unterschiedliche Zeiten bei Unterdruck langsam weiter gerührt.

Tabelle 45: Gemessene Schlickerdichte, berechnete relative Schlickerdichte, relative Schlickerdichte bezogen auf TD und Viskosität von ZTA-Nanocompositschlickern in Abhängigkeit von unterschiedlichen Misch- und Entlüftungsparametern im Somakon-Mischer

#	Versatz	Gemessene Schlickerdichte [g/cm ³]	Relative Schlickerdichte [%]	Relative Schlickerdichte bez. auf TD [%]	Viskosität [mPa s]
1	n5-ZTA_18WS1000/2	-	-	-	618
2	n5-ZTA_18WS1000/5	2,51	90,1	61,5	1197
3	n5-ZTA_18WS1000/10	2,53	90,5	61,8	734
4	n5-ZTA_18WS1000/15	2,56	91,7	62,6	734
5	n5-ZTA_18WS700/2	2,60	93,2	63,7	1043
6	n5-ZTA_18WS500/2	2,62	94,0	64,2	965
7	n5-ZTA_18WS300/2	2,70	96,7	66,1	734
8	n5-ZTA_18WS100/2	2,72	97,3	66,5	
9	n5-ZTA_18WS100/2+100/5	2,62	94,0	64,2	
10	n5-ZTA_18WS100/2+100/10	2,64	94,7	64,7	
11	n5-ZTA_18WS100/2+100/20	2,64	94,8	64,7	

Die Grünlinge aus den ersten vier Versätzen zeigten extrem viele Luncker, was sich in sehr geringen Schlickerdichten und schwankenden Viskositäten widerspiegelt. Mit steigender Mischdauer nimmt die relative Schlickerdichte zu.

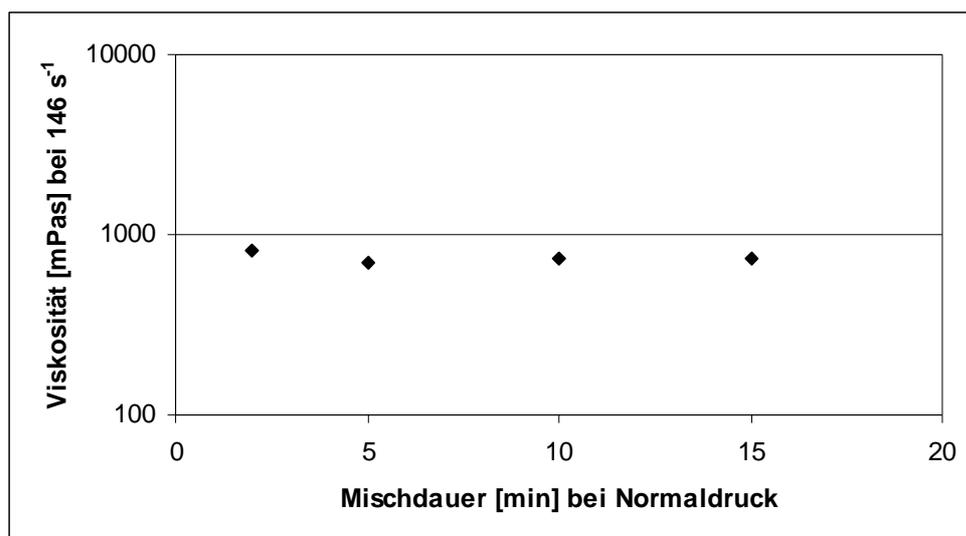


Abbildung 60: Viskosität von ZTA-Nanocompositschlickern in Abhängigkeit von der Mischdauer im Somakon-Mischer

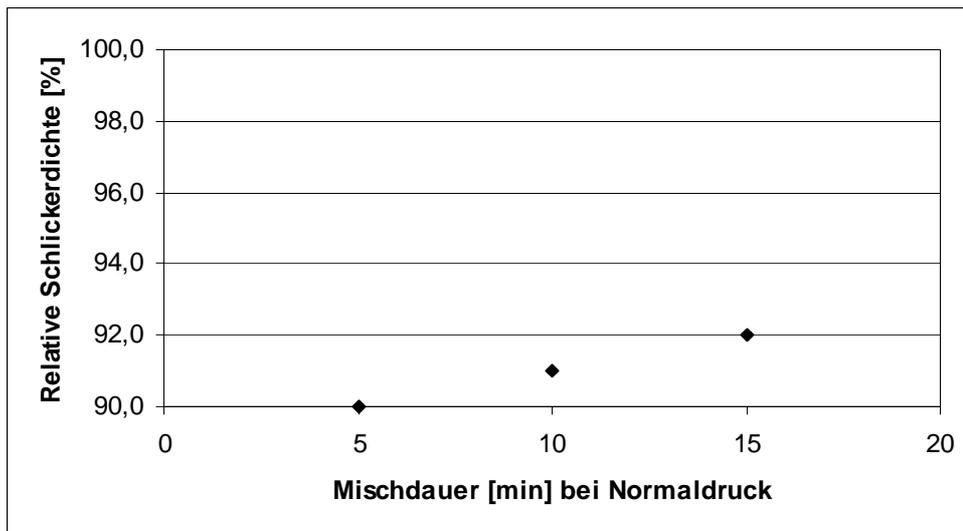


Abbildung 61: Relative Schlickerdichte von ZTA-Nanocompositeschlickern in Abhängigkeit von der Mischdauer im Somakon-Mischer

Trotzdem wurden Proben aus diesen Schlickern gegossen und gesintert, um den Einfluss auf die Homogenität innerhalb des Gefüges zu bewerten. Die hohe Zahl an Luftblasen findet sich auch bei geringer Vergrößerung im Gefüge wieder (siehe Abbildung 62). Es scheint, dass die Anzahl der kleineren Poren im Bereich $<100\ \mu\text{m}$ mit zunehmender Mischdauer etwas abnimmt. Agglomerate im Bereich von $50\ \mu\text{m}$ finden sich in allen Proben (siehe Abbildung 64), wobei deren Anzahl mit steigender Mischdauer deutlicher abnimmt (siehe Abbildung 63). Bei 1000-facher und 5000-facher Vergrößerung werden Poren mit Durchmesser von ca. $0,5\ \mu\text{m}$ sichtbar, deren Größe und Anzahl scheinbar unabhängig von der Mischdauer ist (siehe Abbildung 65 und Abbildung 66).

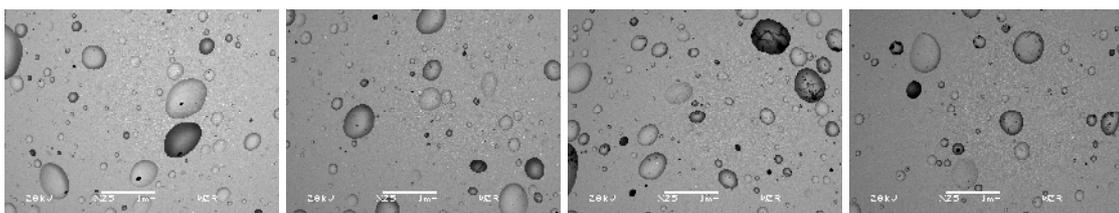


Abbildung 62: Gefügeaufnahmen von ZTA-Nanocompositkeramiken (25-fache Vergrößerung) mit variierter Mischdauer des Schlickers im Somakon-Mischer: Von 2 über 5 und 10 bis 15 Minuten ansteigend (von links bis rechts)

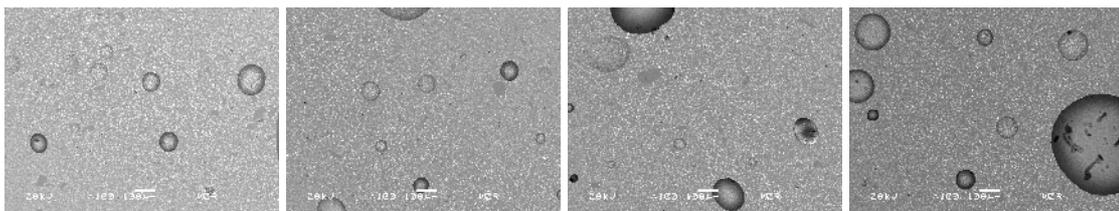


Abbildung 63: Gefügeaufnahmen von ZTA-Nanocompositkeramiken (100-fache Vergrößerung) mit variierter Mischdauer des Schlickers im Somakon-Mischer: Von 2 über 5 und 10 bis 15 Minuten ansteigend (von links bis rechts)

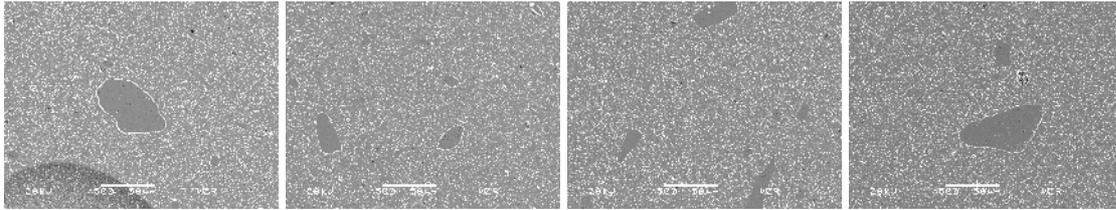


Abbildung 64: Gefügebildungen von ZTA-Nanocompositkeramiken (500-fache Vergrößerung) mit variiertem Mischdauer des Schlickers im Somakon-Mischer: Von 2 über 5 und 10 bis 15 Minuten ansteigend (von links bis rechts)

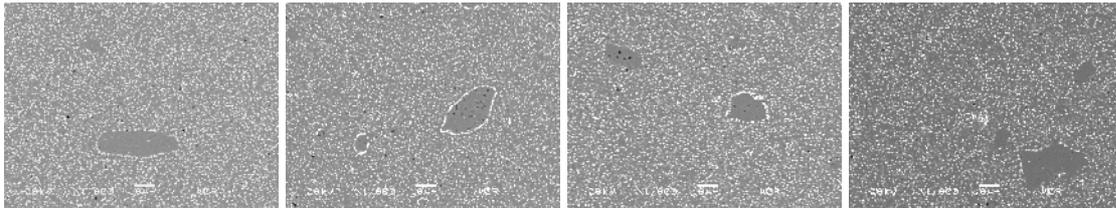


Abbildung 65: Gefügebildungen von ZTA-Nanocompositkeramiken (1000-fache Vergrößerung) mit variiertem Mischdauer des Schlickers im Somakon-Mischer: Von 2 über 5 und 10 bis 15 Minuten ansteigend (von links bis rechts)

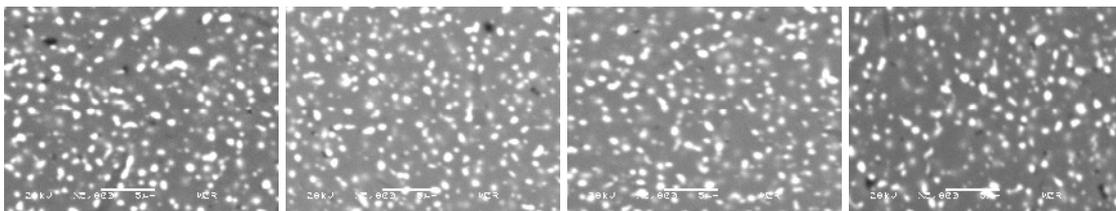


Abbildung 66: Gefügebildungen von ZTA-Nanocompositkeramiken (5000-fache Vergrößerung) mit variiertem Mischdauer des Schlickers im Somakon-Mischer: Von 2 über 5 und 10 bis 15 Minuten ansteigend (von links bis rechts)

In der nächsten Versuchsreihe wurde das Mischen unter verschiedenen Drücken bei einer konstanten Mischdauer von 2 Minuten durchgeführt. Hierdurch erhöhen sich die relativen Schlickerdichten deutlich, die Viskosität zeigt auch hier keinen einheitlichen Trend:

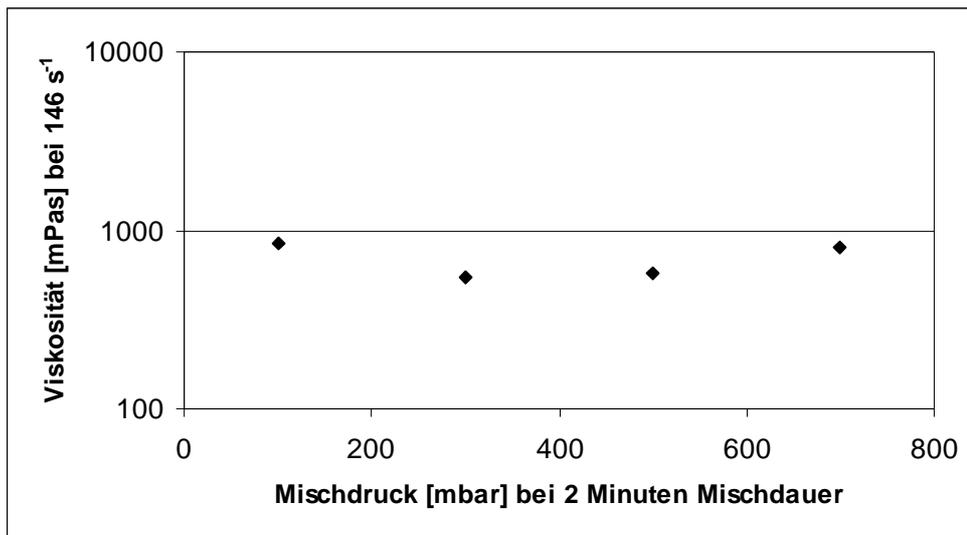


Abbildung 67: Viskosität von ZTA-Nanocompositschlickern in Abhängigkeit vom Mischdruck im Somakon-Mischer

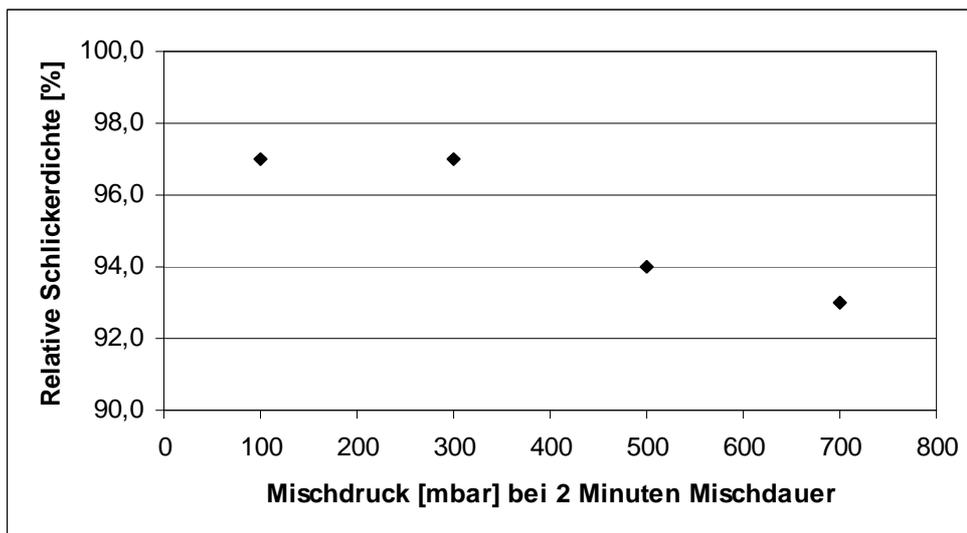


Abbildung 68: Relative Schlickerdichte von ZTA-Nanocompositschlickern in Abhängigkeit vom Mischdruck im Somakon-Mischer

Für die dritte Versuchsreihe wurde der Schlicker für 2 Minuten bei 100 mbar homogenisiert und anschließend für unterschiedlich lange Zeiten bei 100 mbar gerührt. Eine Verlängerung der Mischdauer führt zu einer Erhöhung der relativen Schlickerdichte, der größte Effekt wird zwischen 5 und 10 Minuten beobachtet. Die Viskosität zeigt wie in den vorherigen Versuchen keinen einheitlichen Trend:

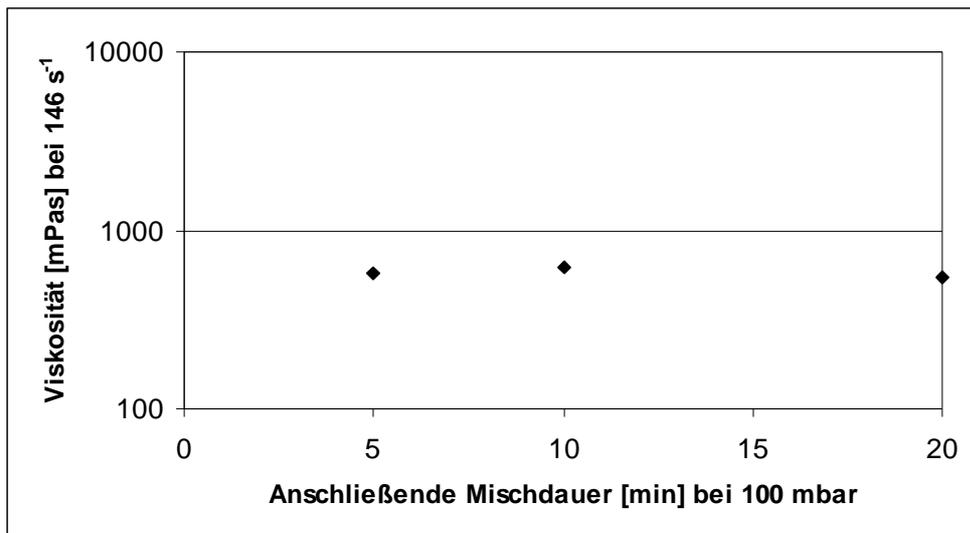


Abbildung 69: Viskosität von ZTA-Nanocompositschlickern in Abhängigkeit von der anschließenden Mischdauer bei 100 mbar im Somakon-Mischer

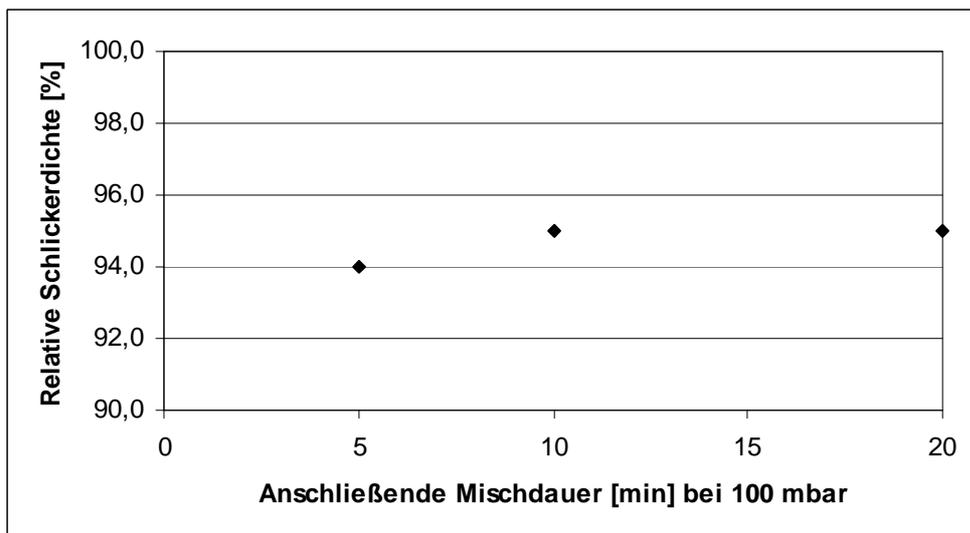


Abbildung 70: Relative Schlickerdichte von ZTA-Nanocompositschlickern in Abhängigkeit von der anschließenden Mischdauer bei 100 mbar im Somakon-Mischer

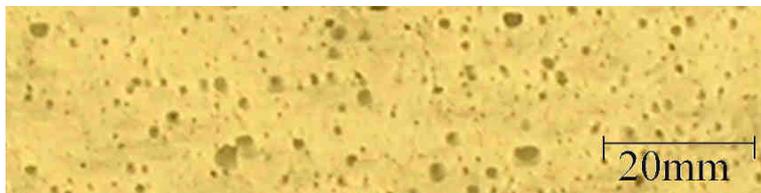
Die folgende Abbildung zeigt Bruchflächen gegossener Proben aus den gerade vorgestellten Schlickern. Die Befunde bestätigen die gemessenen Schlickerdichten sehr gut: Geringe Schlickerdichten korrelieren mit hoher Blasenanzahl, die höchsten Schlickerdichten gehen mit der geringsten Blasenanzahl einher.

Tabelle 46: Variationen der Mischparameter von ZTA-Nanocompositschlickern im Somakon-Mischer

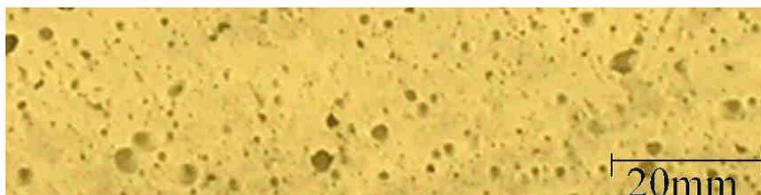
#	Versatz	Schlicker-homogenisierung		Schlicker-entlüftung	
		Druck [mbar]	Dauer [min]	Druck [mbar]	Dauer [min]
1	n5-ZTA_18WS1000/2	1000	2	-	-
2	n5-ZTA_18WS1000/5	1000	5	-	-
3	n5-ZTA_18WS1000/10	1000	10	-	-
4	n5-ZTA_18WS1000/15	1000	15	-	-
5	n5-ZTA_18WS700/2	700	2		
6	n5-ZTA_18WS500/2	500	2		
7	n5-ZTA_18WS300/2	300	2		
8	n5-ZTA_18WS100/2	100	2		
9	n5-ZTA_18WS100/2+100/5	100	2	100	5
10	n5-ZTA_18WS100/2+100/10	100	2	100	10
11	n5-ZTA_18WS100/2+100/20	100	2	100	20



n5-ZTA_18WS1000/2



n5-ZTA_18WS1000/5



n5-ZTA_18WS1000/10



n5-ZTA_18WS1000/15

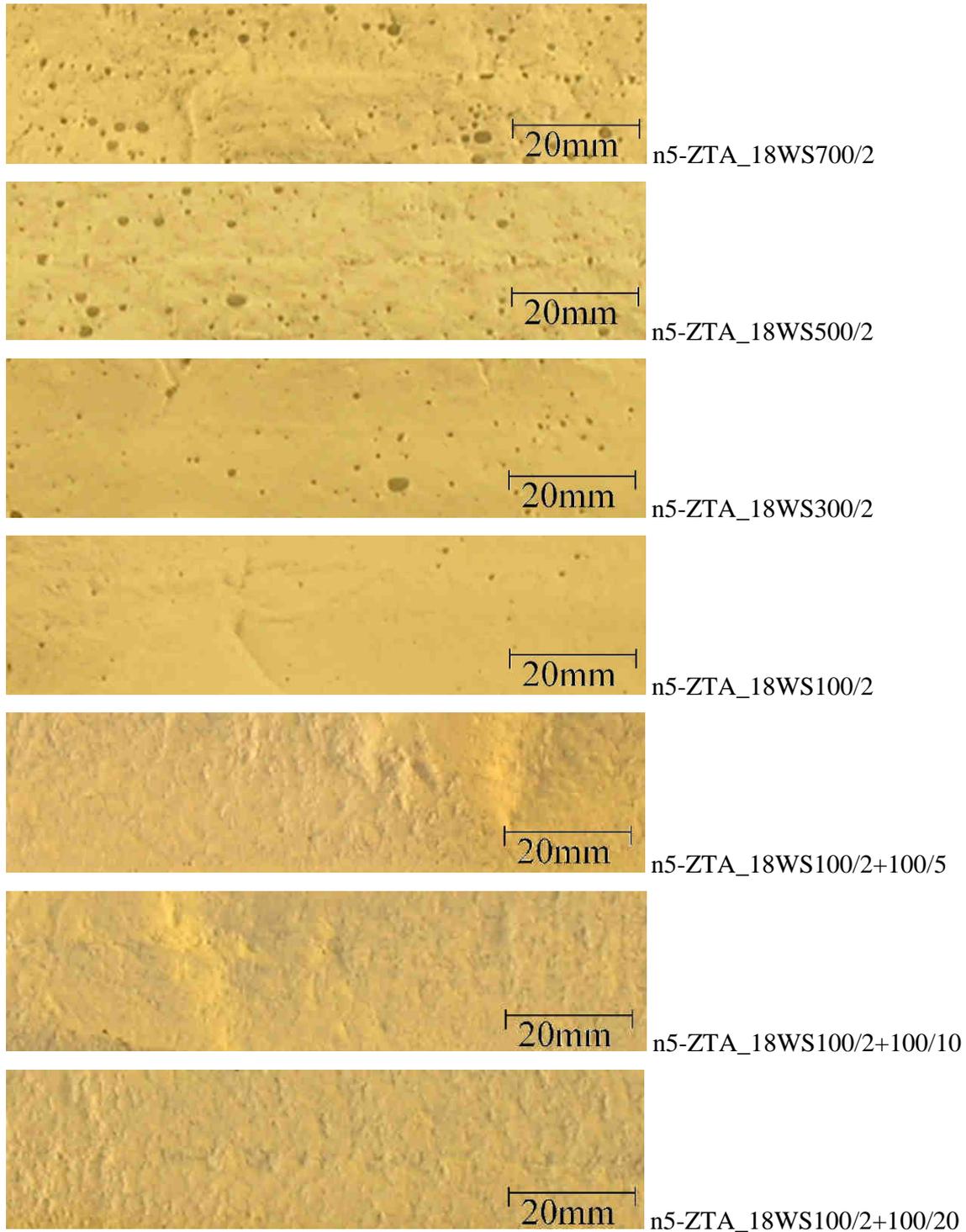


Abbildung 71: Bruchfläche von getrockneten ZTA-Nanocompositkeramiken, hergestellt im Somakon-Mischer.

Proben 1-4: Homogenisiert bei 100 mbar für 2, 5, 10 und 15 Minuten.

Proben 5-8: Homogenisiert für 2 Minuten bei 700, 500, 300 und 100 mbar.

Proben 9-11: Homogenisiert für 2 Minuten bei 100 mbar, anschließend bei 100 mbar für 5, 10 und 20 Minuten gerührt

Für die beiden ersten Versuchsreihen wurde der Gesamtwassergehalt des Schlickers nach der Mischprozedur durch Rücktrocknen bei 110 °C gemessen. Die Erhöhung der

Mischdauer bei Normaldruck hat offensichtlich ein Verdunsten von Wasser im Schlicker zur Folge. Trotz der Verdunstung des Wassers und der damit einhergehenden Erhöhung der Schlickerdichte, hatte sich die relative Schlickerdichte bei diesen Proben verringert. Dies bedeutet, dass überproportional viel Luft in den Schlicker eingebracht wurde, was zu einer gestiegenen Lunkermenge führt.

Der Wasserverlust von Schlickern, die bei unterschiedlichen Drücken für 2 Minuten gemischt wurden, ist im Rahmen der Schwankung konstant.

Tabelle 47: Gesamtwassergehalte von ZTA-Nanocompositeschlickern in Abhängigkeit von unterschiedlichen Mischprozeduren im Somakon-Mischer

#	Versatz	Gesamtwassergehalt [Ms.-%]
1	n5-ZTA_18WS1000/2	15,3
2	n5-ZTA_18WS1000/5	15,1
3	n5-ZTA_18WS1000/10	14,9
4	n5-ZTA_18WS1000/15	14,6
5	n5-ZTA_18WS700/2	14,9
6	n5-ZTA_18WS500/2	15,0
7	n5-ZTA_18WS300/2	15,0
8	n5-ZTA_18WS100/2	14,9

Proben der ersten Versuchsreihe wurden bei 1600 °C für 2 Stunden gesintert, anschließend die Sinterhaut abgeschliffen und die offene Porosität und Rohdichte bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung zusammengefasst: Tendenziell führt eine steigende Mischdauer bei Normalatmosphäre zu einer abnehmenden Porosität und zunehmender Dichte. Es ist jedoch festzustellen, dass die relativen Dichten auf einem sehr niedrigen Niveau liegen.

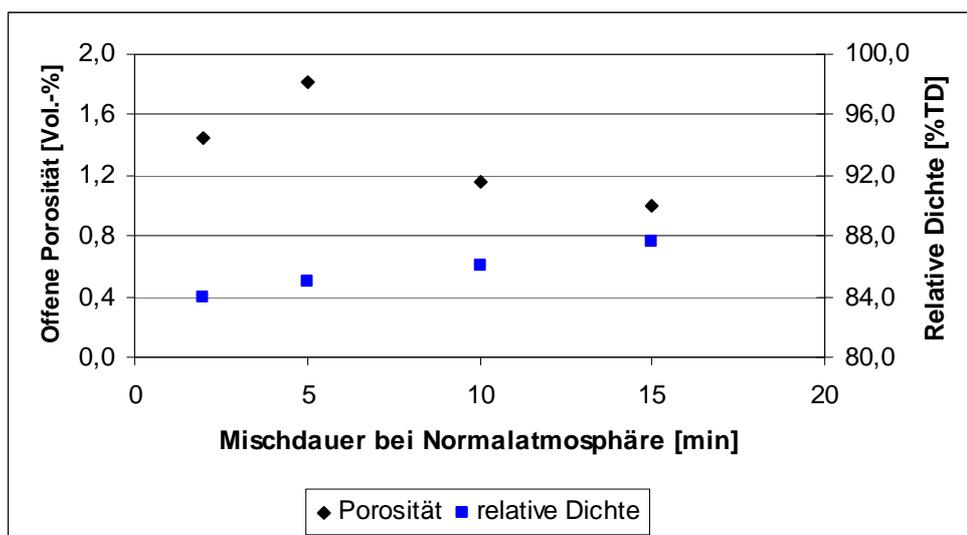


Abbildung 72: Offene Porosität und relative Dichte von ZTA-Nanocompositkeramiken in Abhängigkeit von der Mischdauer im Somakon-Mischer

5.2.3.3 Variation des Wassergehaltes

Die Bewertung von unterschiedlichen Wassergehalten erfolgte analog zu den gerade vorgestellten Versuchsreihen:

Tabelle 48: Gemessene Schlickerdichte, berechnete relative Schlickerdichte und Viskosität von ZTA-Nanocompositenschlickern in Abhängigkeit vom Wassergehalt und Mischtechnik im Somakon-Mischer

#	Versatz	Gemessene Schlickerdichte [g/cm ³]	Relative Schlickerdichte [%]	Viskosität [mPa s]
1	n5-ZTA_20WS_E-2_2	2,58	95,1	541
2	n5-ZTA_22WS_E-2_2	2,52	95,5	541
3	n5-ZTA_24WS_E-2_2	2,47	95,5	425
4	n5-ZTA_20WS_E-2_3+5	-	-	348
5	n5-ZTA_22WS_E-2_3+5	-	-	348
6	n5-ZTA_24WS_E-2_3+5	-	-	148

Die absolute Schlickerdichte nimmt mit zunehmender Wassermenge im Schlicker ab, was zu erwarten war. Die relative Schlickerdichte nimmt jedoch zu, was auf eine geringere Menge an Luftblasen im Schlicker zurückzuführen ist.

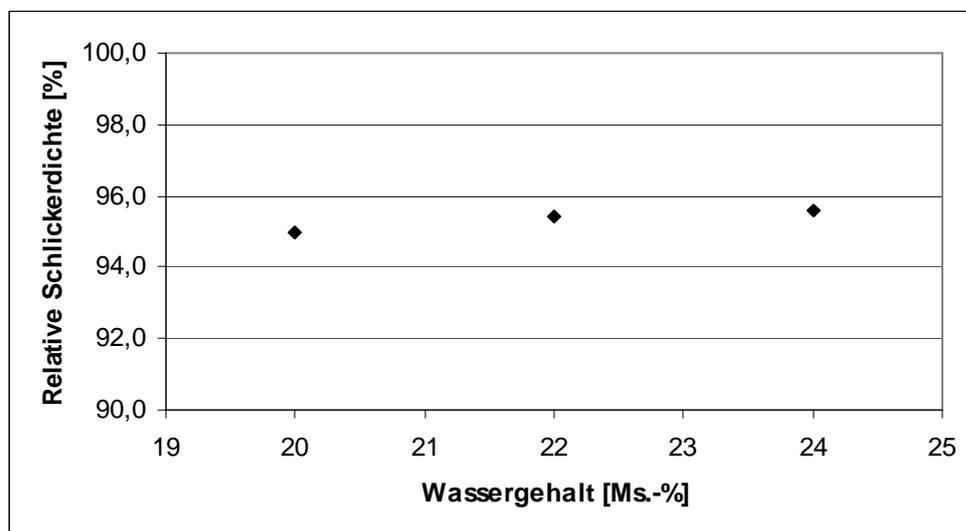


Abbildung 73: Relative Schlickerdichte von ZTA-Nanocompositkeramiken in Abhängigkeit vom Wassergehalt

Die Viskosität nimmt erwartungsgemäß mit zunehmendem Wassergehalt ab, der Vergleich der beiden Mischtechniken zeigt, dass die zweite Variante (Vorlage von 18 Ms.-% Wasser, vormischen und anschließendes Verdünnen auf Zielwassergehalt) zu durchweg geringeren Viskositäten der Schlicker führt.

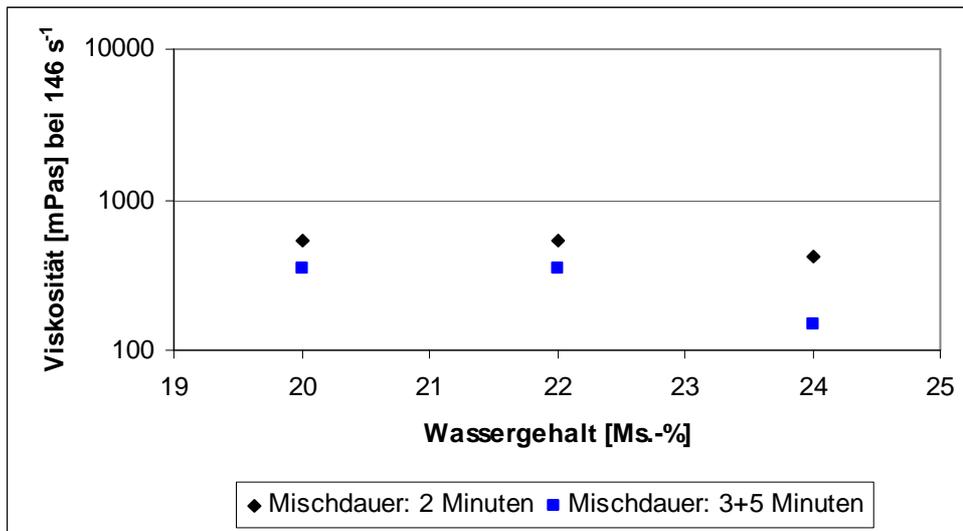


Abbildung 74: Viskositäten von ZTA-Nanocompositkeramiken in Abhängigkeit vom Wassergehalt

Die Messwerte können auch hier sehr gut mit den visuellen Erkenntnissen der Bruchflächen korreliert werden: Bruchflächen von Proben, die mit der ersten Mischtechnik hergestellt wurden, sehen deutlich rauer aus, die Erhöhung des Wassergehaltes führt zu einer leicht verringerten Porenanzahl auf der Bruchfläche.



n5-ZTA_20WS_E-2_2



n5-ZTA_22WS_E-2_2



n5-ZTA_24WS_E-2_2



n5-ZTA_20WS_E-2_3+5

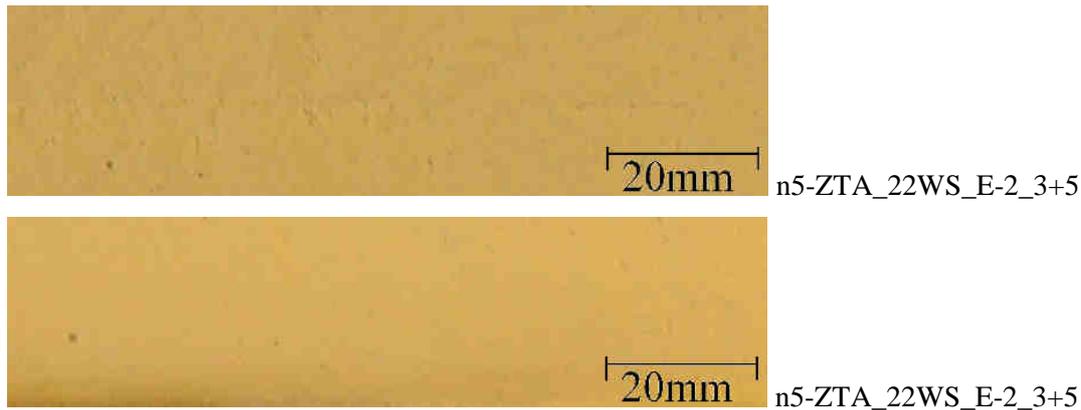


Abbildung 75: Bruchfläche von getrockneten ZTA-Nanocompositkeramiken, hergestellt im Somakon-Mischer.
Proben 1-3: Wassergehalte zwischen 20 und 24 Ms.-%, Homogenisierungsdauer 2 Minuten bei 100 mbar.
Proben 4-6: Wassergehalte zwischen 20 und 24 Ms.-%, Homogenisierungsdauer 3 Minuten bei 100 mbar+ 5 Minuten Rühren bei 100 mbar.

Da die Eigenschaften der Grünlinge viel versprechend aussahen, wurden Proben gesintert und hinsichtlich Porosität, Rohdichte, Festigkeit und Gefüge untersucht. Die Ergebnisse werden nachfolgend vorgestellt:

Die Messung der offenen Porositäten belegt tendenziell etwas geringere Werte für die einstufige Mischtechnik, alle Werte liegen jedoch unterhalb von 0,4 Vol.-% Porosität.

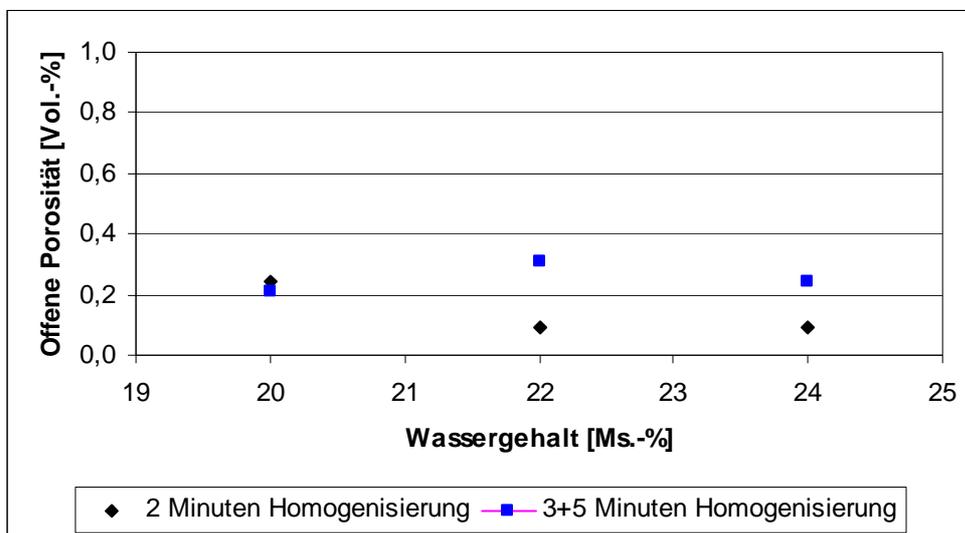


Abbildung 76: Porositäten von ZTA-Nanocompositkeramiken in Abhängigkeit von Wassergehalt und Aufbereitungstechnik

Die zweistufige Mischtechnik führt generell zu etwas höheren Sinterdichten, eine deutliche Abhängigkeit vom Wassergehalt kann nicht ausgemacht werden:

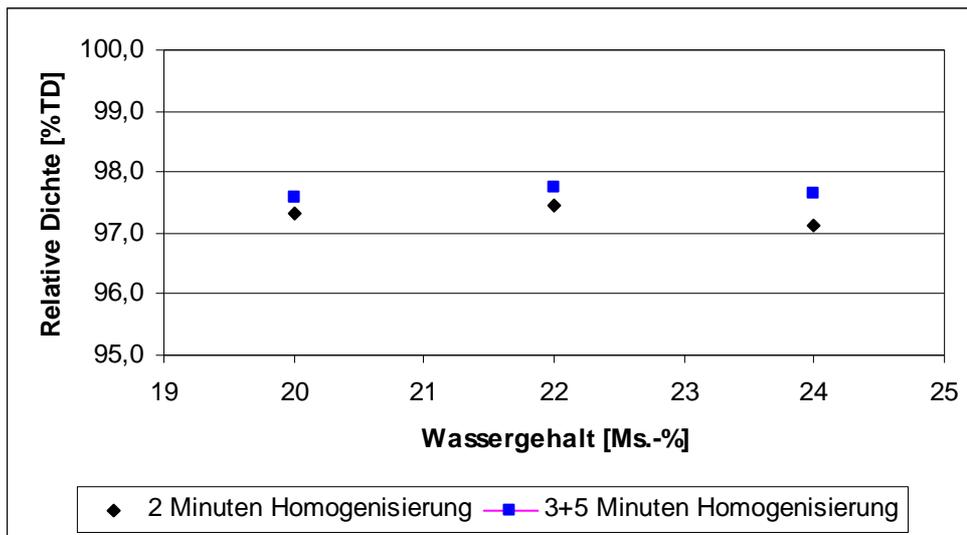


Abbildung 77: Relative Dichte bezogen auf TD von ZTA-Nanocompositkeramiken in Abhängigkeit von Wassergehalt und Aufbereitungstechnik

Die Messung der Biegefestigkeiten wurde nur an den zweistufig gemischten Proben durchgeführt. Hier zeigt sich eine leicht abnehmende Tendenz mit zunehmendem Wassergehalt.

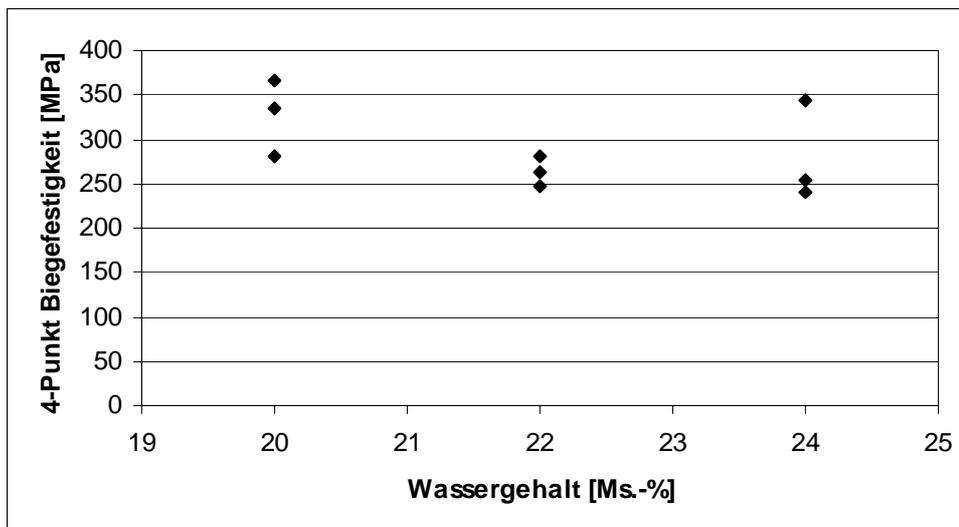


Abbildung 78: Festigkeiten von ZTA-Nanocompositkeramiken, hergestellt über einen zweistufigen Mischprozess in Abhängigkeit vom Wassergehalt

Die Gefügebewertung mittels REM zeigt, dass die einstufig gemischten Proben deutlich mehr Al_2O_3 -Agglomerate im Bereich mehrer $100\ \mu\text{m}$ enthalten (Abbildung 79 oben), als die zweistufig gemischten (Abbildung 79 unten). Die dort gefundenen Agglomerate liegen im Größenbereich von $<100\ \mu\text{m}$, allerdings scheinen in diesen Proben mehr Luftblasen vorhanden zu sein. Die Al_2O_3 -Agglomerate sind dicht versintert und zeigen einen ZrO_2 -Saum (siehe Abbildung 80). Die Verteilung der ZrO_2 -Partikel in den homogenen Bereichen ist weitgehend homogen, in allen Proben sind Poren im Größenbereich der ZrO_2 -Partikel zu finden, also $<0,5\ \mu\text{m}$ (siehe Abbildung 81).

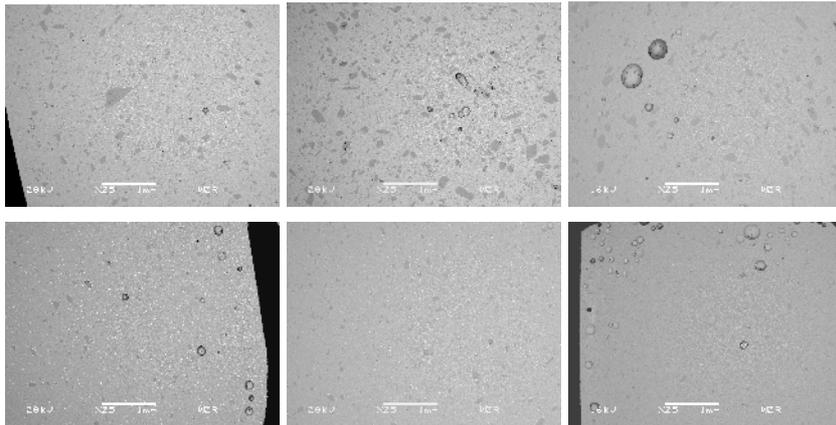


Abbildung 79: Gefügebildungen von ZTA-Nanocompositkeramiken (25-fache Vergrößerung) mit variiertem Wassergehalt, Wassergehalt im Schlicker von 20 (links) bis 24 Ms-% (rechts) ansteigend. Oben: Einstufiges Mischen, unten: Zweistufiges Mischen.

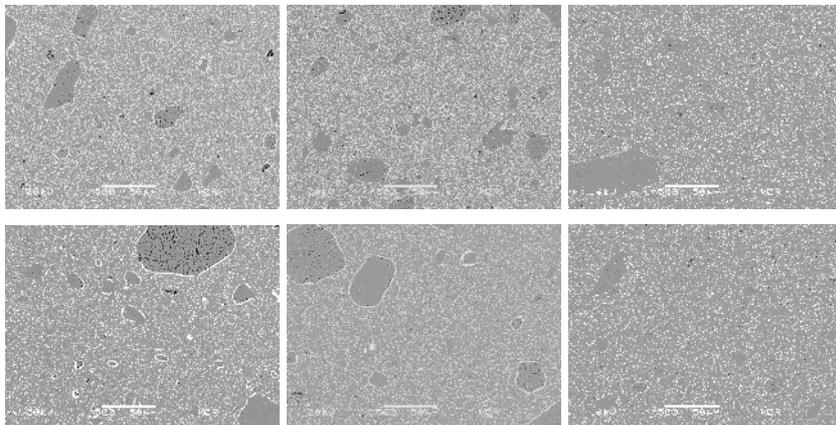


Abbildung 80: Gefügebildungen von ZTA-Nanocompositkeramiken (500-fache Vergrößerung) mit variiertem Wassergehalt, Wassergehalt im Schlicker von 20 (links) bis 24 Ms-% (rechts) ansteigend. Oben: Einstufiges Mischen, unten: Zweistufiges Mischen.

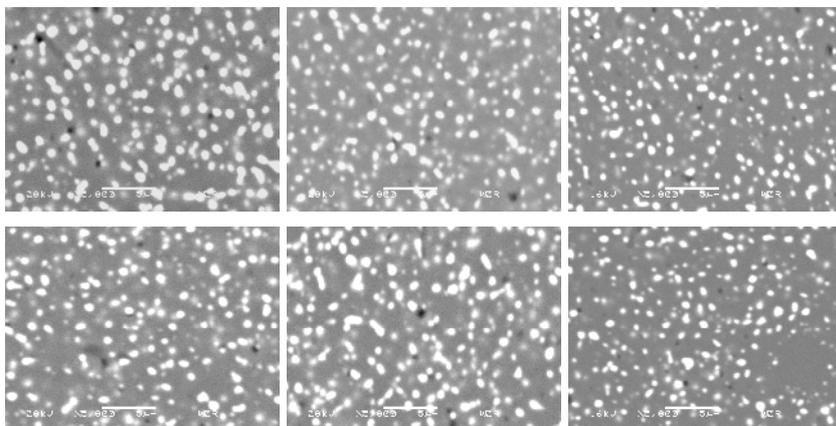


Abbildung 81: Gefügebildungen von ZTA-Nanocompositkeramiken (5000-fache Vergrößerung) mit variiertem Wassergehalt, Wassergehalt im Schlicker von 20 (links) bis 24 Ms-% (rechts) ansteigend. Oben: Einstufiges Mischen, unten: Zweistufiges Mischen.

5.3 Ergebnisse des Gefügedesigns

Nachdem die Versuche aus dem vorherigen Kapitel die Optimierung der Formgebung zum Ziel hatten, werden jetzt Ergebnisse vorgestellt, das Gefüge zu beeinflussen.

5.3.1 Variation des ZrO_2 -Gehaltes

Durch Variation des ZrO_2 -Gehaltes sollte sich eine deutliche Beeinflussung des Gefüges erzielen lassen, was vor allem die Festigkeit stark beeinflussen sollte. In der folgenden Abbildung sind Gefügaufnahmen gesinterter n-ZTA-Proben mit variiertem ZrO_2 -Gehalt dargestellt. Die Vergrößerung beträgt jeweils 5000-fach, die Aufnahmen wurden mittels Rasterelektronenmikroskop im BSE-Modus erstellt. Um eine deutliche Abgrenzung der Körner voneinander zu gewährleisten ohne die Proben thermisch zu ätzen, wurden Aufnahmen in Poren gemacht, wo die ursprüngliche Oberfläche der Körner nicht angeschliffen wurde.

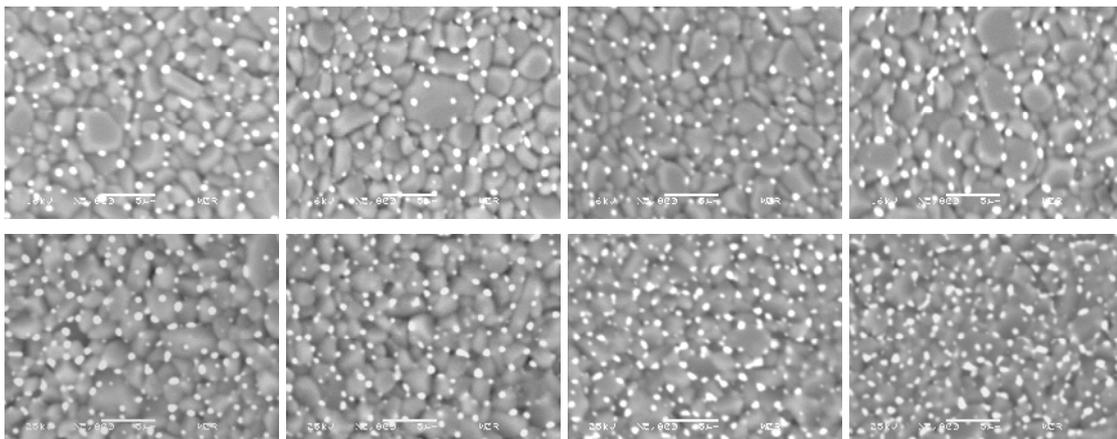


Abbildung 82: Gefügaufnahmen von ZTA-Nanocompositkeramiken (5000-fache Vergrößerung) mit steigendem ZrO_2 -Gehalt von links oben nach rechts unten: 3,0; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 7,5 und 10,0 Vol.-% ZrO_2 bezogen auf 100 Vol.-% Keramik

Die Korngröße der ZrO_2 - und Al_2O_3 -Partikel im Gefüge wurde vermessen und in der folgenden Abbildung gegen den ZrO_2 -Gehalt aufgetragen, der ebenfalls gemessen wurde: Mit zunehmendem ZrO_2 -Gehalt nimmt die Al_2O_3 -Gefüge Korngröße von ca. 2,2 μm auf ca. 1,7 μm ab.

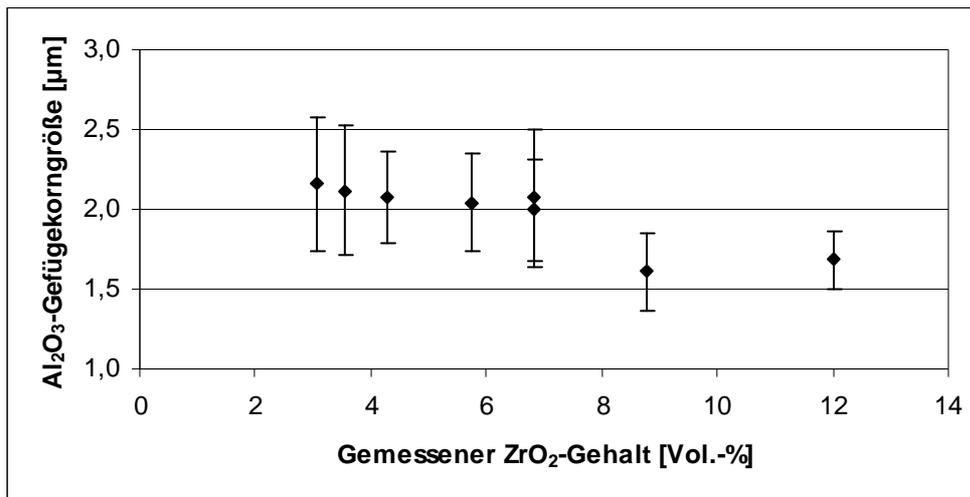


Abbildung 83: Al₂O₃-Gefügekorngößen von ZTA-Nanocompositkeramiken, in Abhängigkeit ihres ZrO₂-Gehaltes

Die ZrO₂-Gefügekorngöße zeigt den umgekehrten Effekt: Mit zunehmendem Gehalt nimmt die Korngröße von 0,07 µm auf 0,23 µm zu, der Effekt ist also viel deutlicher als bei den Al₂O₃-Körnern.

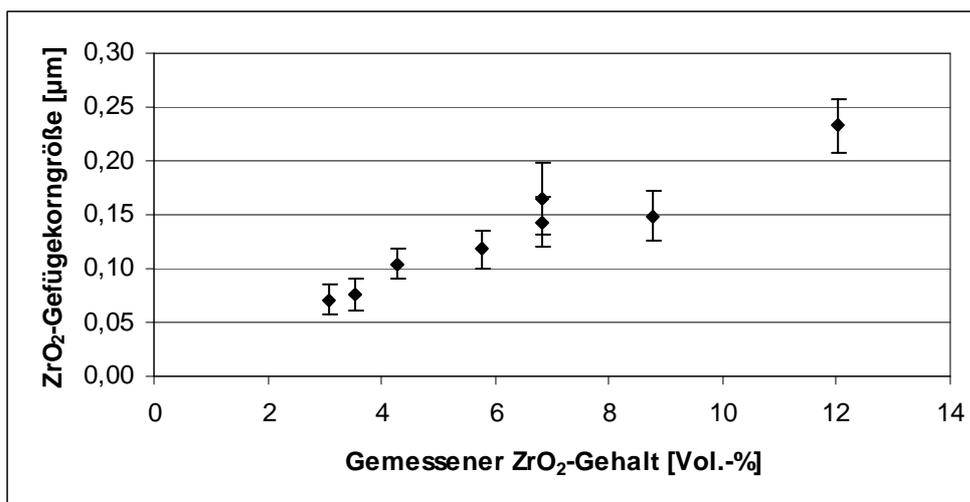


Abbildung 84: ZrO₂-Gefügekorngößen von ZTA-Nanocompositkeramiken, in Abhängigkeit ihres ZrO₂-Gehaltes

Durch Auszählen der Anzahl von Tripelpunkten im Gefüge und durch Zählen der ZrO₂-Partikel insgesamt und denen auf Tripelpunkten, kann eine Aussage zur Besetzung der Tripelpunkte mit ZrO₂-Partikeln getroffen werden. Dieser relative Wert ist in Abbildung 85 in Abhängigkeit vom gemessenen ZrO₂-Gehalt aufgetragen. Die Messwerte wurden zurück zum Ursprung des Diagramms und bis zu einem Wert von 100 % Besetzung linear interpoliert. Hieraus folgt, dass ca. 17 Vol.-% nanoskaliges ZrO₂ notwendig wären, um alle Tripelpunkte zu besetzen.

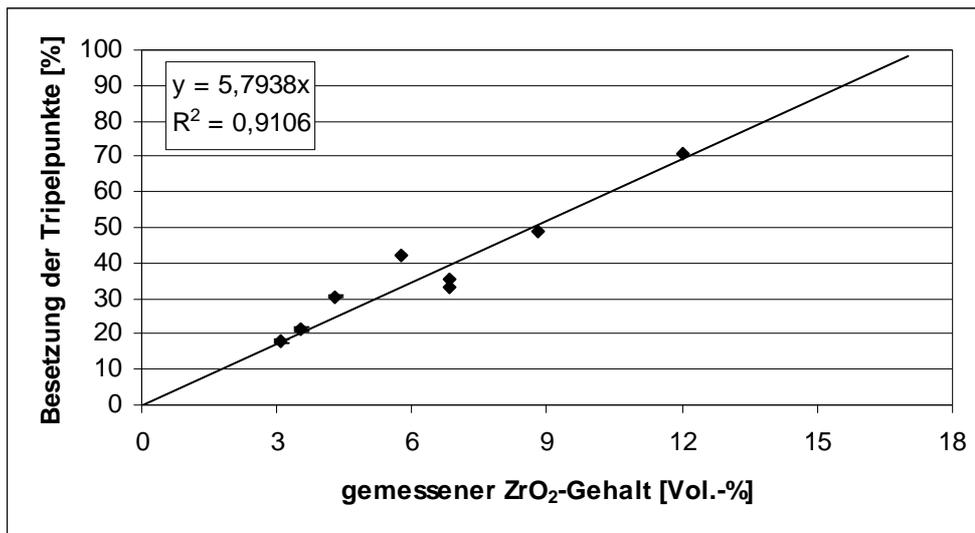


Abbildung 85: Besetzung der Tripelpunkte von ZTA-Nanocompositkeramiken mit ZrO₂-Partikeln, in Abhängigkeit ihres ZrO₂-Gehaltes

In der folgenden Abbildung ist der gemessene ZrO₂-Gehalt gegen den eingewogenen ZrO₂-Gehalt aufgetragen. Der Messwert für 4,5 und 5,0 Vol.-% ZrO₂ liegt etwas abseits der linearen Regressionskurve. Tendenziell wird der ZrO₂-Gehalt etwas überbestimmt, d.h. die Steigung liegt über einem Wert von 1.

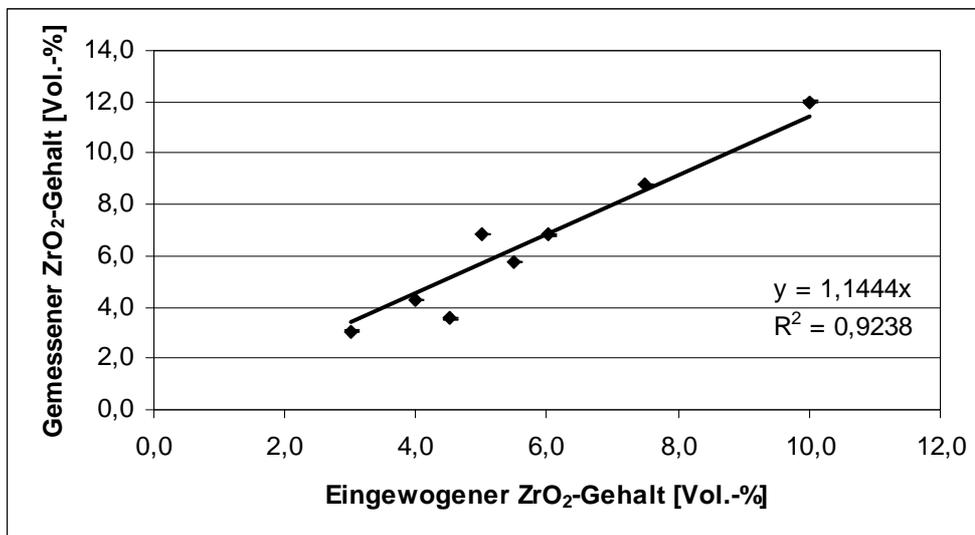


Abbildung 86: Darstellung des gemessenen ZrO₂-Gehaltes gegen den eingewogenen ZrO₂-Gehalt von ZTA-Nanocompositkeramiken

In der folgenden Abbildung sind die gemessenen Festigkeiten als Funktion des ZrO₂-Gehaltes aufgetragen. Die Messwerte liegen unsystematisch in einer Wertewolke, bestenfalls kann im Bereich von 4-6 Vol.-% ZrO₂ ein Trend zu steigenden Festigkeiten gesehen werden.

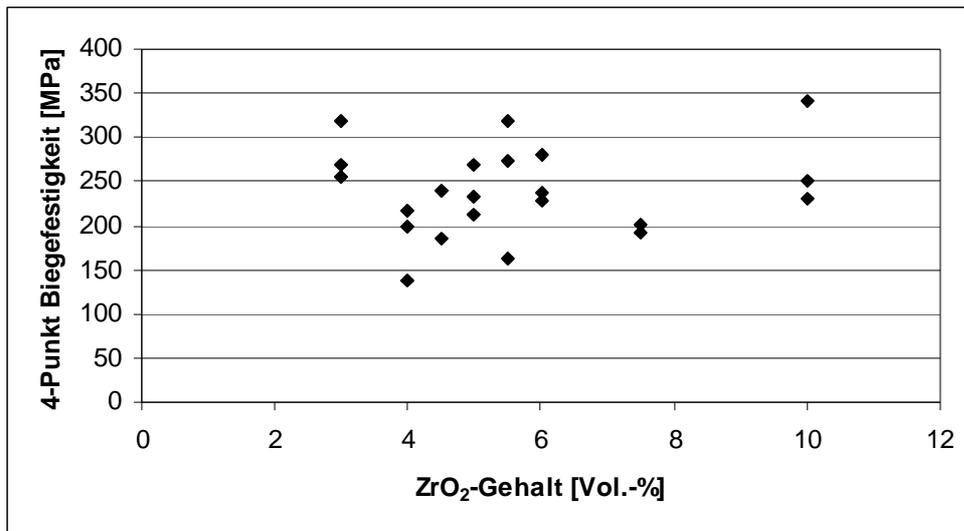


Abbildung 87: Festigkeiten von ZTA-Nanocompositkeramiken, in Abhängigkeit ihres ZrO₂-Gehaltes

Die Porosität scheint mit steigendem ZrO₂-Gehalt zuzunehmen, die relative Dichte nimmt tendenziell mit zunehmendem ZrO₂-Gehalt ab:

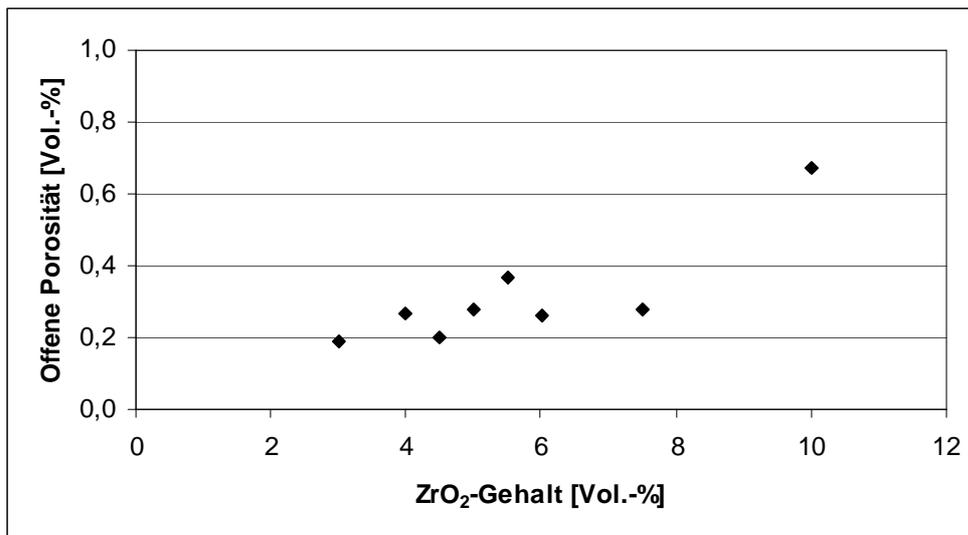


Abbildung 88: Offene Porosität von ZTA-Nanocompositkeramiken, in Abhängigkeit ihres ZrO₂-Gehaltes

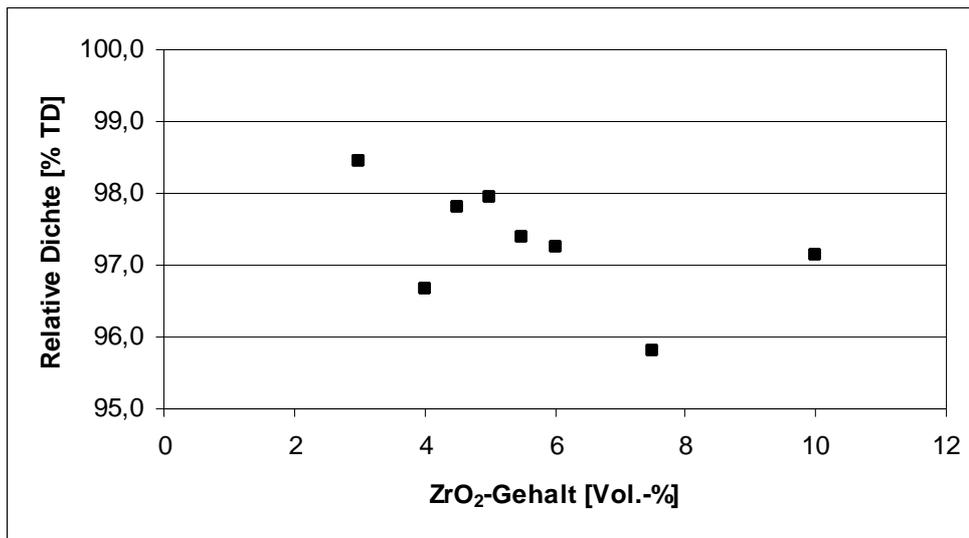


Abbildung 89: Relative Dichte von ZTA-Nanocompositkeramiken, in Abhängigkeit ihres ZrO₂-Gehaltes

Interessant ist der Bezug der relativen Dichte der gesinterten Keramik zur relativen Schlickerdichte: Tendenziell zeigt sich, dass eine hohe relative Schlickerdichte eine hohe relative Dichte der gesinterten Keramik zur Folge hat, der Ausreißer bei einer relativen Schlickerdichte von 96,4 % kann derzeit nicht erklärt werden.

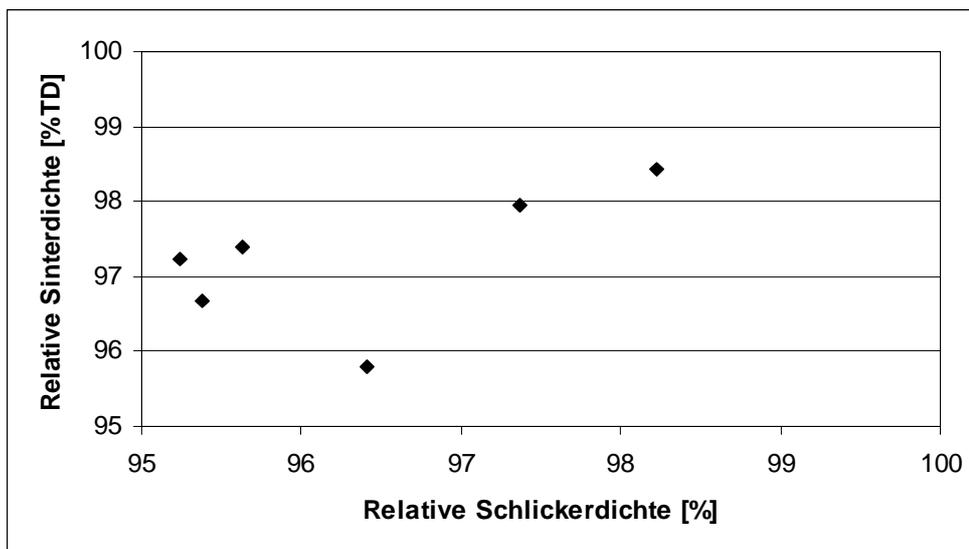


Abbildung 90: Relative Sinterdichte von ZTA-Nanocompositkeramiken, in Abhängigkeit von ihrer relativen Schlickerdichte

Bei Auftragung der Festigkeit gegen die relative Sinterdichte zeigt sich der Trend, wie er zu erwarten wäre: Die Festigkeit steigt mit zunehmender Verdichtung des Gefüges an.

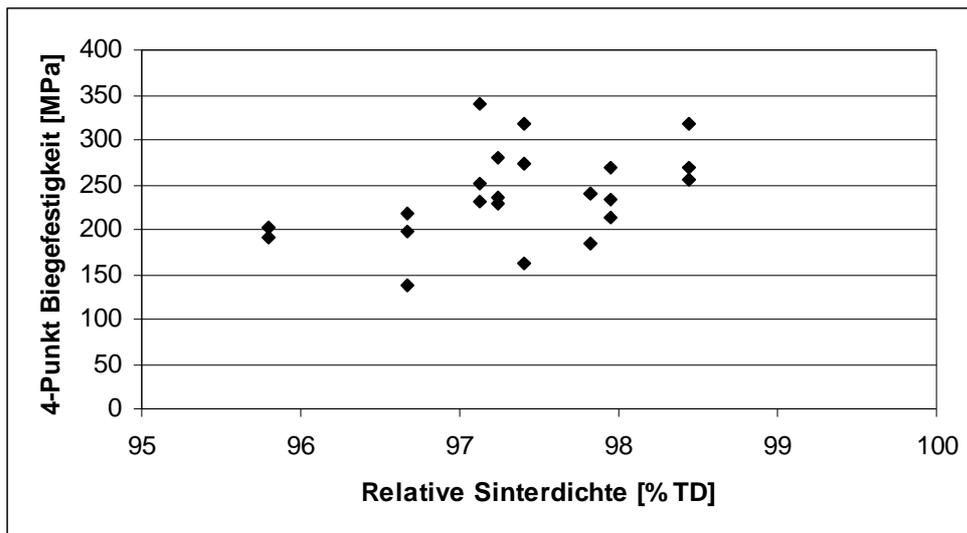


Abbildung 91: Festigkeiten von ZTA-Nanocompositkeramiken, in Abhängigkeit ihrer relativen Sinterdichte

Ein Blick auf die Gefüge mit geringerer Vergrößerung liefert eine Erklärung für die im Vergleich zur Literatur niedrigen Festigkeiten: Nachfolgend sind wieder alle ZTA-Nanocompositkeramiken mit steigendem ZrO_2 -Gehalt dargestellt, die Vergrößerung beträgt in Abbildung 92 25-fach, Abbildung 93 zeigt die Gefüge in 500-facher Vergrößerung. Auf den ersten Blick ist zu erkennen, dass das Gefüge mit 3 Vol.-% ZrO_2 die geringste Anzahl an Defekten (Poren oder Agglomerate) enthält.

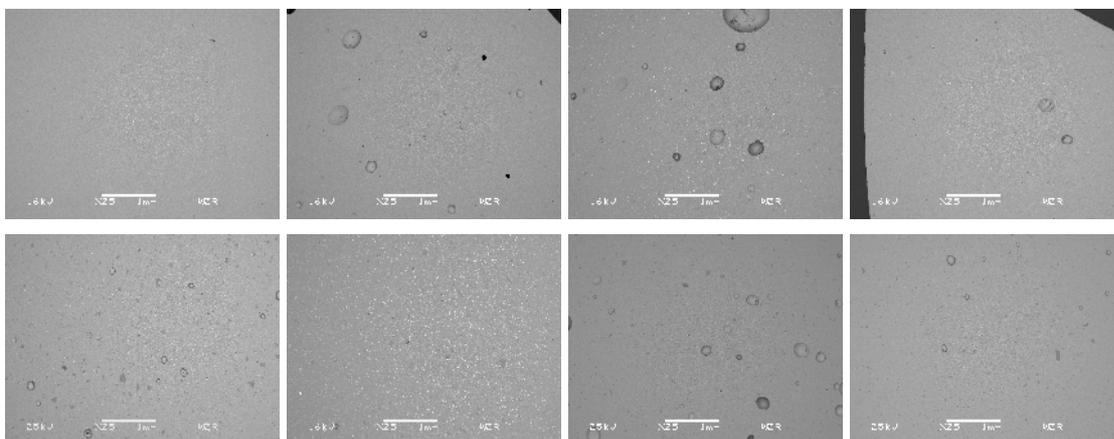


Abbildung 92: Gefügaufnahmen von ZTA-Nanocompositkeramiken (25-fache Vergrößerung) mit steigendem ZrO_2 -Gehalt von links oben nach rechts unten: 3,0; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 7,5 und 10,0 Vol.-% ZrO_2 bezogen auf 100 Vol.-% Keramik

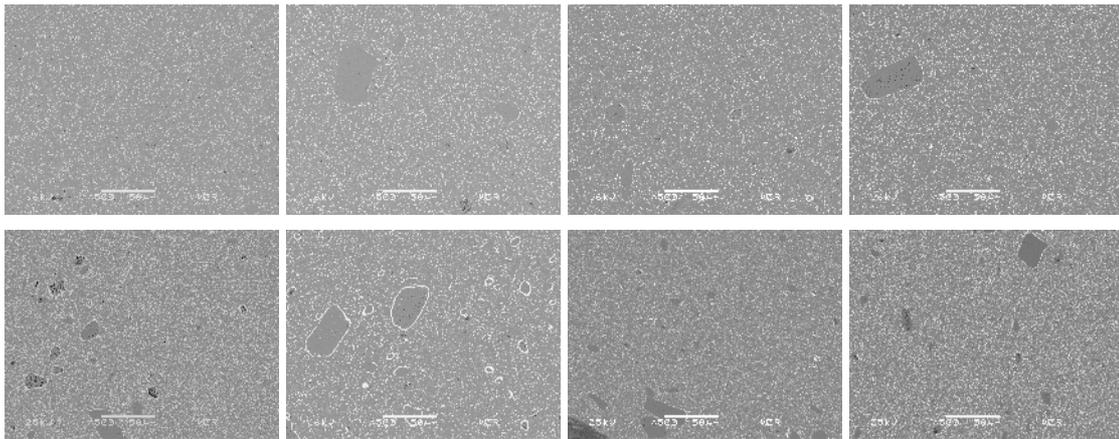


Abbildung 93: Gefügeaufnahmen von ZTA-Nanocompositkeramiken (500-fache Vergrößerung) mit steigendem ZrO_2 -Gehalt von links oben nach rechts unten: 3,0; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 7,5 und 10,0 Vol.-% ZrO_2 bezogen auf 100 Vol.-% Keramik

5.3.2 Verdichtung des Gefüges durch Optimierung der Packungsdichte

Durch den Einsatz von feinkörnigeren Al_2O_3 -Rohstoffen zu dem standardmäßig eingesetzten *mikro- Al_2O_3 -1* soll die Packungsdichte im Gefüge erhöht werden. Fokus der Bewertung liegt also auf der Gefügeuntersuchung im μm -Bereich. Trotzdem wird zuerst kurz auf die Eigenschaften der Schlicker eingegangen:

Wie bereits in Kapitel 4.3.2 erwähnt, musste im Fall der Schlicker mit Böhmitzugabe der Wassergehalt sehr deutlich nach oben korrigiert werden. Hierdurch wurden deutlich geringere Schlickerdichten erreicht, die zusammen mit den relativen Schlickerdichten bezogen auf die theoretischen Schlickerdichten sowie den gemessenen Viskositäten in Tabelle 49 aufgelistet sind: Erst durch Zugabe von deutlich mehr Wasser zu den Versätzen n5-ZTA5B und n5-ZTA10B wurde eine akzeptable Fließfähigkeit des Schlickers erreicht. Hierdurch werden jedoch sehr geringe absolute Schlickerdichten erzielt. Da durchweg hohe relative Schlickerdichten erreicht wurden, kann geschlussfolgert werden, dass nur geringe Mengen an Luftblasen in den Schlickern enthalten sind. Die Schlicker mit Zusatz des feinkörnigen Al_2O_3 -Rohstoffes (n5-ZTA5A und n5-ZTA10A) zeigen typische Schlickerdichten, die Viskosität ist verglichen mit dem Referenzschlicker etwas höher. Als Referenz wird Schlicker n5-ZTA aufgeführt, dessen Herstellung in Kapitel 4.3.1 beschrieben wurde und den hier untersuchten Schlickern gleicht.

Tabelle 49: Wassergehalt, gemessene Schlickerdichte, berechnete relative Schlickerdichte und Viskosität von ZTA-Nanocompositenschlickern mit Zusatz feinkörniger Al_2O_3 -Rohstoffe

#	Versatz	Wassergehalt [Ms.-%] bezogen auf		Gemessene Schlickerdichte [g/cm ³]	Relative Schlickerdichte [%]	Viskosität [mPa s]
		100 Ms.-% Al_2O_3	100 Ms.-% Gesamtschlicker			
0	n5-ZTA	18,0	18,0	2,71	97,2	541
1	n5-ZTA5A	18,0	18,0	2,72	97,4	888
2	n5-ZTA10A	18,0	18,0	2,73	97,7	888
3	n5-ZTA5B	35,0	35,0	2,23	99,0	1120
4	n5-ZTA10B	40,0	40,0	2,09	98,3	656

Nach dem Sintern bei 1600 °C für 2 Stunden zeigte sich, dass die Proben n5-ZTA5B und n5-ZTA10B keine befriedigende Festigkeit und Formstabilität aufwiesen. Die einzige Untersuchung, die hieran durchgeführt wurde, war die Bestimmung der offenen Porosität und Rohdichte. Die Ergebnisse der relativen Dichte sind in Abbildung 94 dargestellt. Hier zeigt sich, dass der Zusatz von 5 Ms.-% Böhmit zu einer Verringerung der relativen Dichte auf unter 95 %TD bewirkt, durch Zusatz von 10 Ms.-% wird die relative Dichte auf unter 90 %TD reduziert. Die beiden Proben mit 5 Ms.-% und 10 Ms.-% feinkörnigem Al_2O_3 -Rohstoff liegen im Bereich der Referenzprobe.

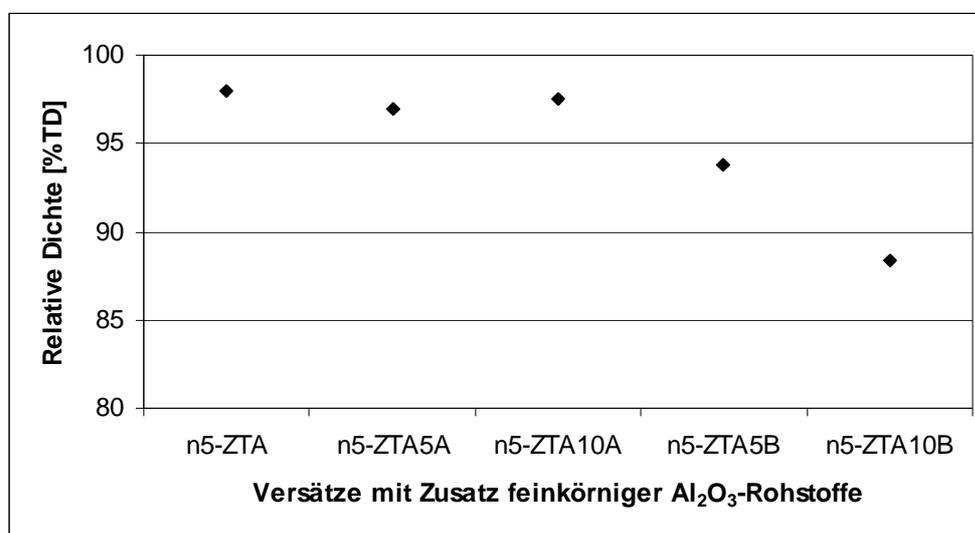


Abbildung 94: Relative Dichte von ZTA-Nanocompositkeramiken, mit Zusatz feinkörniger Al_2O_3 -Rohstoffe

Die Messung der Biegefestigkeiten zeigt einen leichten Trend zu steigenden Festigkeiten mit zunehmender Menge an feinkörnigem Al_2O_3 in der ZTA-Nanocompositkeramik (siehe Abbildung 95).

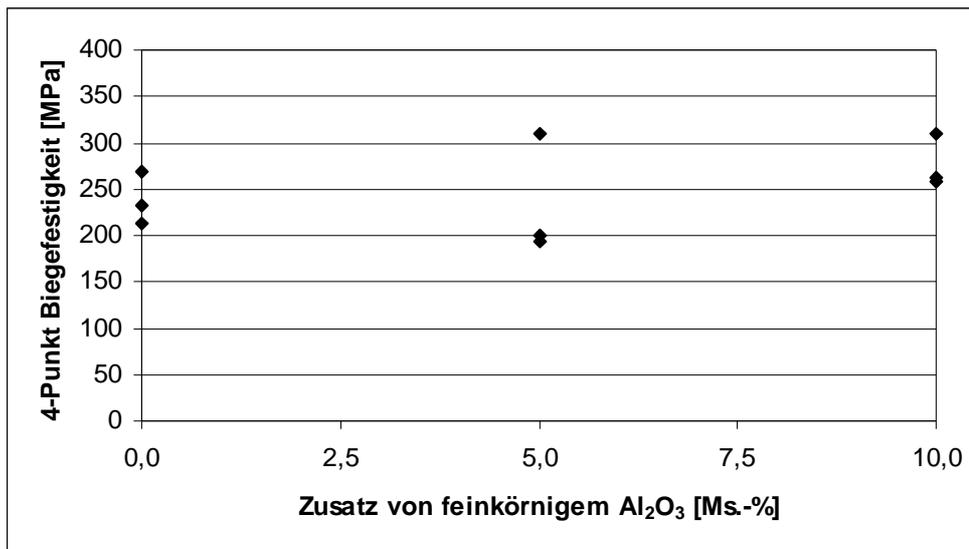


Abbildung 95: Biegefestigkeit von ZTA-Nanocompositkeramiken, mit Zusatz feinkörniger Al₂O₃-Rohstoffe

Die Untersuchung des Gefüges mit geringer Vergrößerung zeigt, dass auch hier Poren mit einer Größe bis 0,7 mm zu finden sind (siehe Abbildung 96). Mit steigendem Gehalt an feinkörnigem Al₂O₃ scheint die Anzahl und Größe der Al₂O₃-Agglomerate im Gefüge zuzunehmen (siehe Abbildung 96 und Abbildung 98).

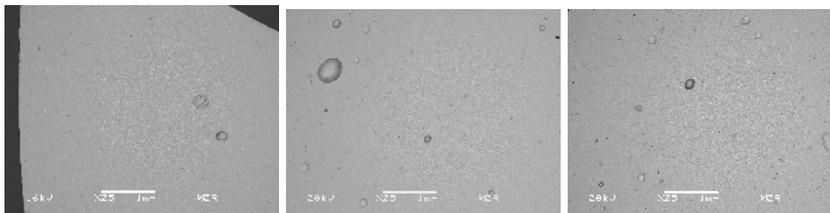


Abbildung 96: Gefügaufnahmen von ZTA-Nanocompositkeramiken (25-fache Vergrößerung) mit steigendem Gehalt an feinkörnigem Al₂O₃ (von 0 Ms.-% links bis 10 Ms.-% rechts)

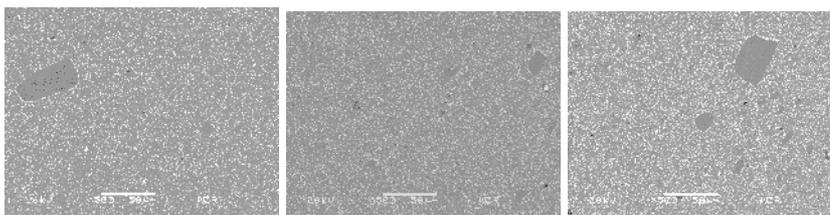


Abbildung 97: Gefügaufnahmen von ZTA-Nanocompositkeramiken (500-fache Vergrößerung) mit steigendem Gehalt an feinkörnigem Al₂O₃ (von 0 Ms.-% links bis 10 Ms.-% rechts)

Ein signifikanter Einfluss auf das Mikrogefüge ist auf den ersten Blick nicht zu erkennen (siehe Abbildung 98), die Auswertung der Gefügekorngrößen zeigt einen leichten Trend, dass bei Zusatz von 5 Ms.-% feinkörnigem Al₂O₃ eine etwas höhere Al₂O₃-Korngröße in Verbindung mit einer etwas geringeren ZrO₂-Korngröße im Gefüge gefunden wird (siehe Abbildung 99 und Abbildung 100).

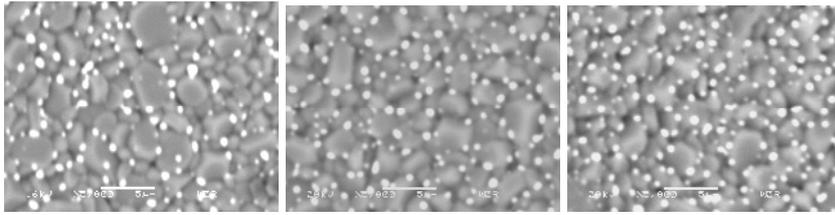


Abbildung 98: Gefügebildungen von ZTA-Nanocompositkeramiken (5000-fache Vergrößerung) mit steigendem Gehalt an feinkörnigem Al_2O_3 (von 0 Ms.-% links bis 10 Ms.-% rechts)

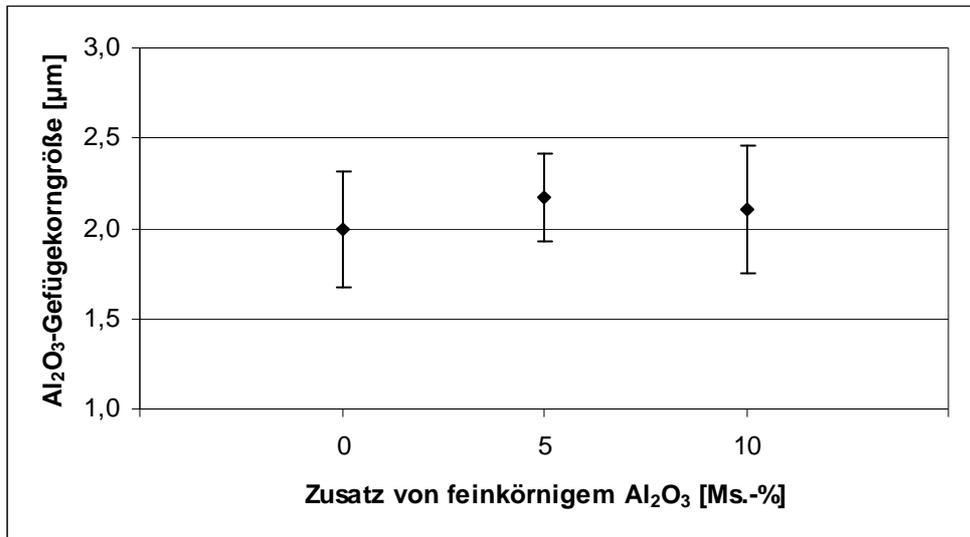


Abbildung 99: Al_2O_3 -Gefügekorngroßen von ZTA-Nanocompositkeramiken, in Abhängigkeit vom Zusatz an feinkörnigem Al_2O_3

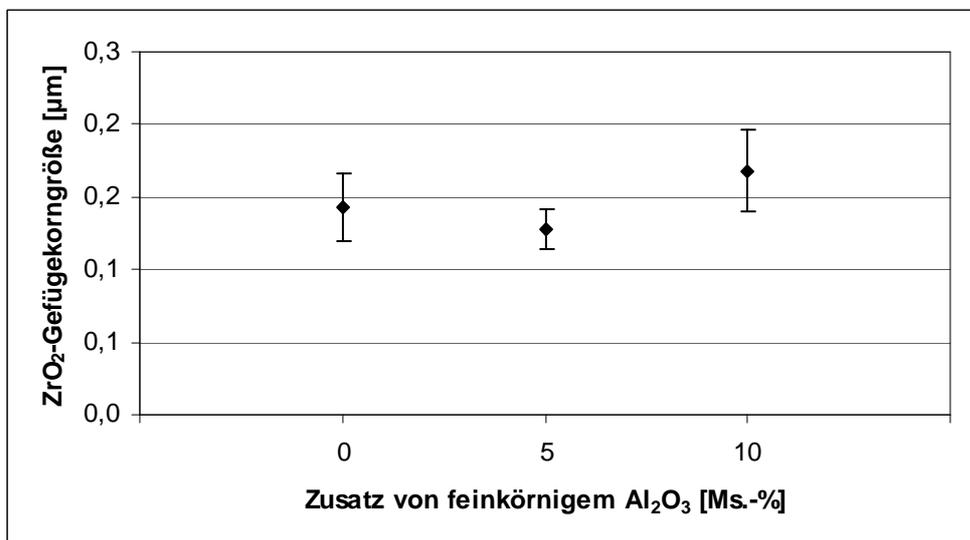


Abbildung 100: ZrO_2 -Gefügekorngroßen von ZTA-Nanocompositkeramiken, in Abhängigkeit vom Zusatz an feinkörnigem Al_2O_3

Die Bewertung des Sinterverhaltens erfolgte durch Messung der thermischen Dehnung von Grünlingen. Das Ergebnis der vier variierten Versätze ist in der folgenden

Abbildung gegenüber dem Standard-Versatz zu sehen: Eine beginnende Verdichtung kann für n5-ZTA ab einer Temperatur von ca. 1200 °C ausgemacht werden (schwarze Kurve). Sie flacht ab ca. 1500 °C wieder ab, erreicht aber innerhalb des Messbereiches von ca. 1580 °C noch nicht ihr Ende. Der Zusatz von 5 und 10 Ms.-% feinkörnigem Al_2O_3 verändert dieses Verhalten nicht deutlich. Die Probe n5-ZTA5A zeigt ein etwas anderes Verhalten im Bereich von 1200 °C bis 1300 °C: Hier verläuft die Dehnung mit steigender Temperatur weiter um bei 1300 °C abrupt in die Schwindung überzugehen. Da es sich hier um Einzelmessungen handelt, ist ein Messfehler in diesem Bereich nicht auszuschließen, vor allem da keine triftige Begründung für dieses Verhalten gefunden werden kann. Der Zusatz von 5 und 10 Ms.-% Böhmit zeigt im unteren Temperaturbereich keinen Unterschied zu den drei anderen Kurven. Bei Zusatz von 10 Ms.-% Böhmit setzt die Schwindung um ca. 40K früher ein. Beide böhmithaltigen Proben zeigen eine erhöhte Schwindung, wobei ein höherer Böhmitgehalt zu einer höheren Schwindung führt.

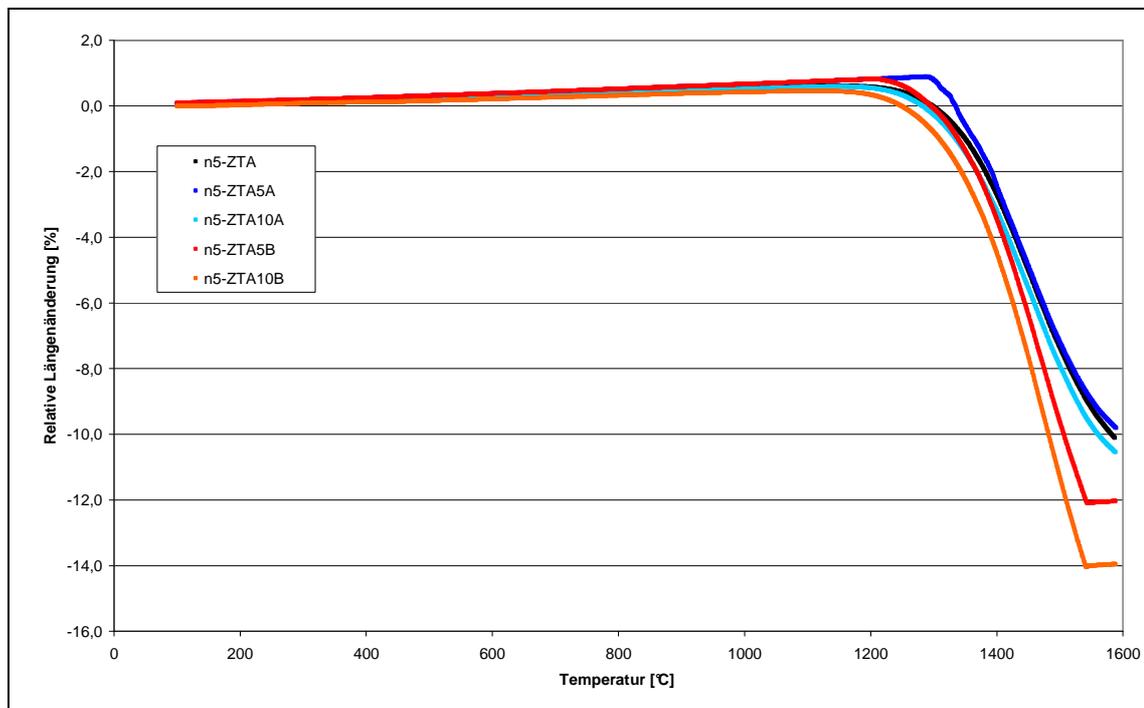


Abbildung 101: Thermische Dehnung von ZTA-Nanocomposit-Grünlingen mit feinkörnigen Al_2O_3 -Rohstoffen zur Charakterisierung ihres Sinterverhaltens

Es kann zusammengefasst werden, dass der Zusatz von feinkörnigen Al_2O_3 -Rohstoffen die Gefügeverdichtung nicht erhöht. Die höchsten relativen Dichten werden bei Versatz n5-ZTA, also ohne Zusatz feinkörniger Al_2O_3 -Rohstoffe erreicht. Auch im Gefüge kann kein Vorteil nachgewiesen werden, weder qualitativ noch quantitativ. Die erhöhte Schwindung der böhmithaltigen Proben ging von poröseren Grünlingen aus, wodurch die resultierende Sinterdichte trotzdem geringer war als beim Standard.

5.3.3 Verdichtung des Gefüges durch Einsatz alternativer Al_2O_3 -Rohstoffe

Durch den Ersatz des standardmäßig eingesetzten Al_2O_3 -Rohstoffes gegen alternative Qualitäten soll deren Einfluss auf Festigkeit, Dichte und Gefüge bewertet werden. Auffälligkeiten bei der Schlickerherstellung und Verarbeitung werden dokumentiert. In Tabelle 50 sind die Schlickereigenschaften zusammengefasst. Als Referenz dient hier Schlicker n5-ZTA_18WS100/2+100/5, der für 2 Minuten bei 100 mbar im Somakon-Mischer homogenisiert und anschließend für 5 Minuten im Somakon-Mischer bei 100 mbar gerührt wurde. Durch den Austausch der Al_2O_3 -Rohstoffe kann die Schlickerdichte durchweg erhöht werden, die höchsten Werte werden bei Einsatz von *mikro- Al_2O_3 -4* erreicht. Durch Einsatz von *mikro- Al_2O_3 -2* und *mikro- Al_2O_3 -4* verringert sich die Viskosität des Schlickers, durch Einsatz von *mikro- Al_2O_3 -3* wird sie deutlich erhöht.

Tabelle 50: Gemessene Schlickerdichte, berechnete relative Schlickerdichte und Viskosität von ZTA-Nanocompositschlickern mit alternativen Al_2O_3 -Rohstoffen

#	Versatz	Gemessene Schlickerdichte [g/cm ³]	Relative Schlickerdichte [%]	Viskosität [mPa s]
0	n5-ZTA_18WS100/2+100/5	2,62	94,0	579
1	n5-ZTA-A2	2,69	96,2	212
2	n5-ZTA-A3	2,69	96,3	1043
3	n5-ZTA-A4	2,70	96,8	228

Nach Sintern bei 1600 °C für 2 Stunden wurden die relative Sinterdichte sowie Festigkeiten bestimmt. Der Einsatz der Rohstoffe *mikro- Al_2O_3 -2* und *mikro- Al_2O_3 -4* führt zu relativen Dichten von 98 %TD, die Verwendung von *mikro- Al_2O_3 -3* führt zu einer relativen Dichte von lediglich 97 %TD (siehe Abbildung 102). Die höchsten Festigkeiten werden durch Einsatz von *mikro- Al_2O_3 -2* erreicht: Hier wurde ein Mittelwert von ca. 330 MPa gemessen. Eine geringere Festigkeit aber eine deutlich geringere Schwankung der Einzelwerte wird durch Verwendung des Rohstoffes *mikro- Al_2O_3 -4* erreicht, die geringsten Festigkeiten ergibt Rohstoff *mikro- Al_2O_3 -3* mit 185 MPa (siehe Abbildung 103).

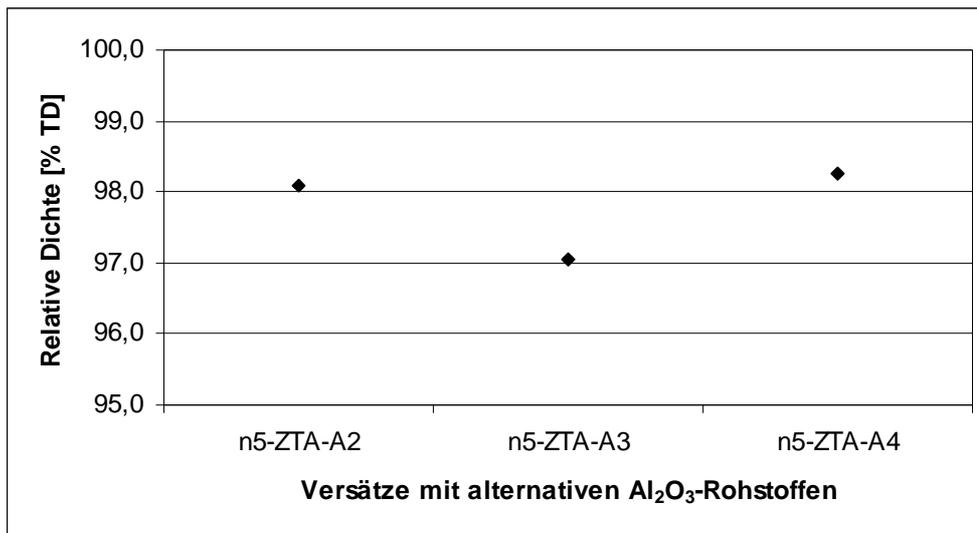


Abbildung 102: Relative Dichte von ZTA-Nanocompositkeramiken, mit alternativen Al₂O₃-Rohstoffen

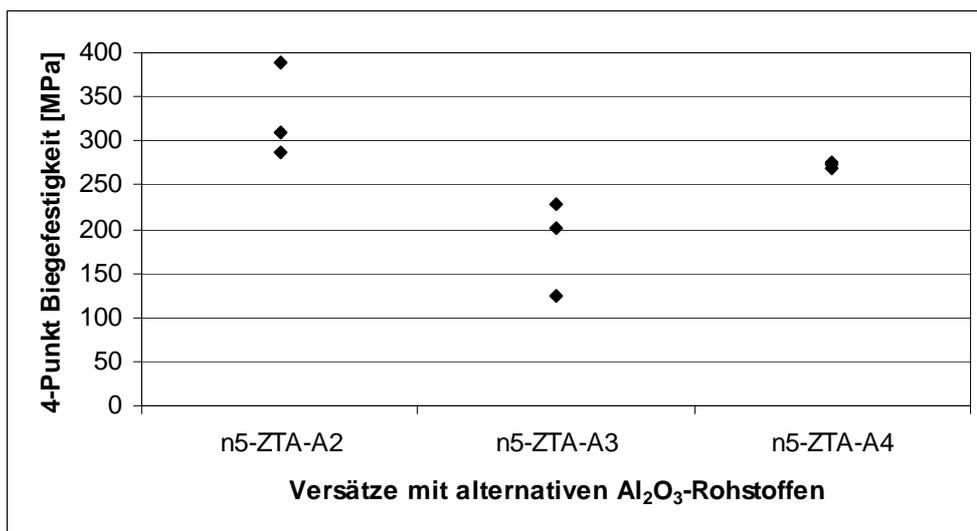


Abbildung 103: Biegefestigkeiten von ZTA-Nanocompositkeramiken, mit alternativen Al₂O₃-Rohstoffen

Die Gefügaufnahmen zeigen, dass Probe n5-ZTA-A2 Poren bis zur Größe von 1 mm enthält, Probe n5-ZTA-A3 zeigt eine auffällige „Schlierenbildung“ der ZrO₂-Partikel, die somit sehr inhomogen im Gefüge verteilt vorliegen. Probe n5-ZTA-A4 zeigt Inhomogenitäten in Form von Al₂O₃-Agglomeraten, die eine Größe von bis zu 200 µm erreichen (siehe Abbildung 104). Bei höherer Vergrößerung wird auch in Probe n5-ZTA-A2 eine schlierenhafte Verteilung der ZrO₂-Partikel deutlich (siehe Abbildung 105).

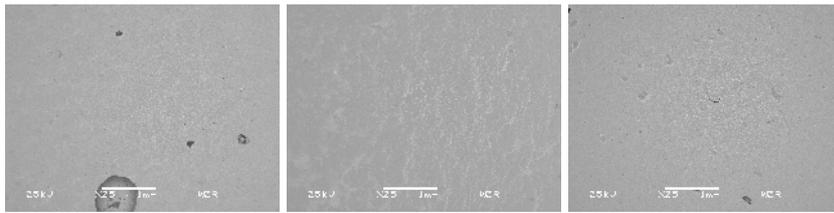


Abbildung 104: Gefügeaufnahmen von ZTA-Nanocompositkeramiken (25-fache Vergrößerung) mit unterschiedlichen Al_2O_3 -Rohstoffen: *mikro- Al_2O_3 -2* (links) *mikro- Al_2O_3 -3* (Mitte) und *mikro- Al_2O_3 -4* (rechts)

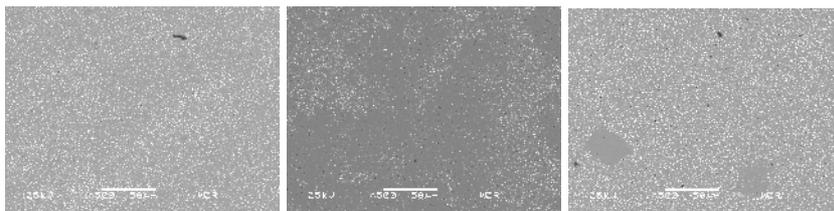


Abbildung 105: Gefügeaufnahmen von ZTA-Nanocompositkeramiken (500-fache Vergrößerung) mit unterschiedlichen Al_2O_3 -Rohstoffen: *mikro- Al_2O_3 -2* (links) *mikro- Al_2O_3 -3* (Mitte) und *mikro- Al_2O_3 -4* (rechts)

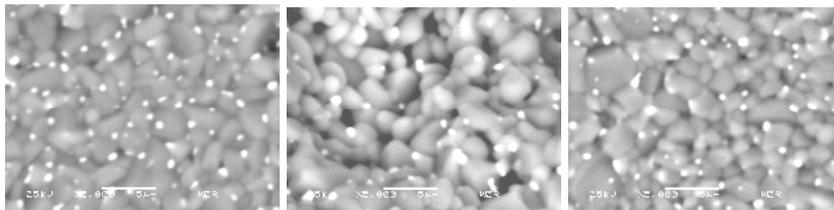


Abbildung 106: Gefügeaufnahmen von ZTA-Nanocompositkeramiken (25-fache Vergrößerung) mit unterschiedlichen Al_2O_3 -Rohstoffen: *mikro- Al_2O_3 -2* (links) *mikro- Al_2O_3 -3* (Mitte) und *mikro- Al_2O_3 -4* (rechts)

Analog zu den Versuchen in Kapitel 5.3.2 wurde auch hier das Sinterverhalten mittels Dilatometrie charakterisiert. In Abbildung 107 ist Probe n5-ZTA als schwarze Kurve zu sehen. Der Einsatz des Rohstoffes *mikro- Al_2O_3 -2* in Werkstoff n5-ZTA-A2 ist als rote Kurve dargestellt. Die beiden Kurven und somit die Sintereigenschaften können als deckungsgleich bewertet werden. Rohstoff *mikro- Al_2O_3 -4* (Probe n5-ZTA-A4) beginnt zwar ebenfalls bei einer Temperatur von ca. 1200 °C zu schwinden, die Zunahme der Verdichtung mit steigender Temperatur ist jedoch geringer, als bei den beiden ersten Proben. Rohstoff *mikro- Al_2O_3 -3* (n5-ZTA-A3) zeigt die geringste Verdichtung, die zudem auch erst bei etwas höherer Temperatur beginnt.

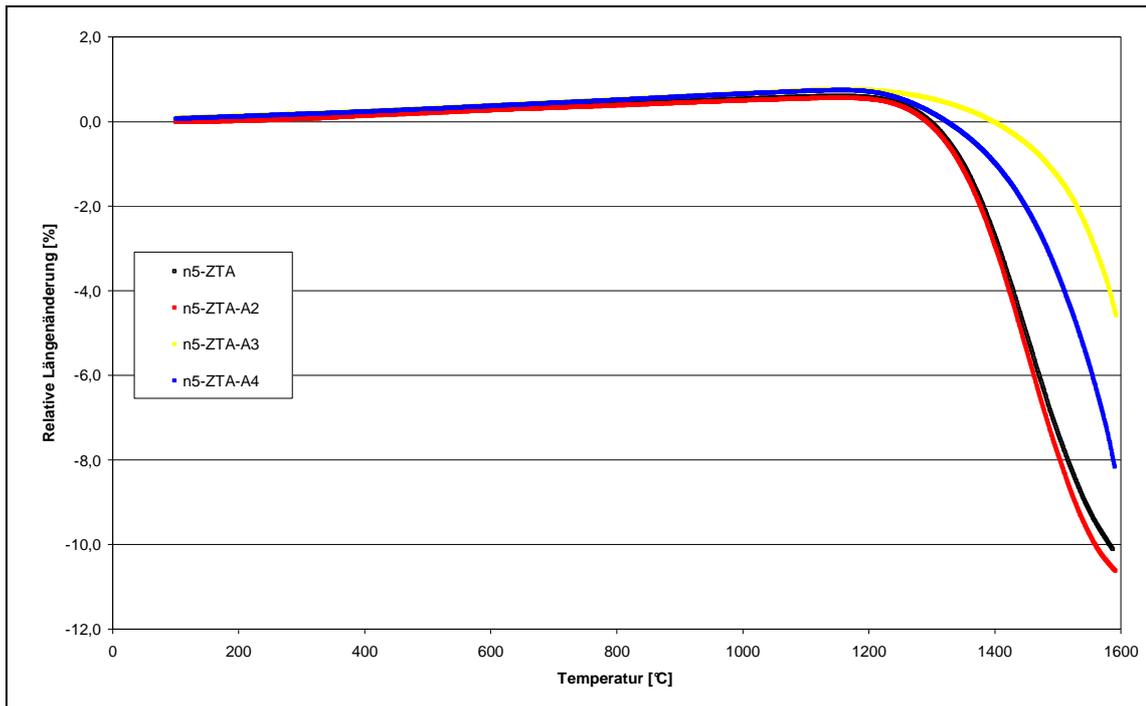


Abbildung 107: Thermische Dehnung von ZTA-Nanocomposit-Grünlingen mit alternativen Al_2O_3 -Rohstoffen zur Charakterisierung ihres Sinterverhaltens

5.3.4 Einfluss der Temperatur auf das Wachstum der ZrO_2 -Partikel

Zur Beantwortung der Frage, wann Kornwachstum der ZrO_2 -Partikel beginnt und wann das erste Sinterstadium anfängt, wurden Proben im Temperaturbereich von 1000 °C bis 1400 °C für jeweils 2 Stunden gesintert und ihr Gefüge anschließend mittels REM untersucht. Ist bei 1000 °C noch keine Struktur innerhalb des Gefüges zu erkennen, so wird diese mit zunehmender Sintertemperatur immer besser erkennbar (siehe Abbildung 108). Hierbei formt das ZrO_2 zunehmend besser sichtbare runde Körner aus, die nach Sintern bei 1400 °C am deutlichsten zu sehen sind. Die Größe der ZrO_2 -Partikel ändert sich indessen nicht signifikant, bei allen Sinterschritten kann eine Größe im Bereich von $<0,1 \mu\text{m}$ abgeschätzt werden. Die Porosität innerhalb des Gefüges liegt nach Sintern bei 1000 °C als vereinzelte Poren im Bereich von $0,5\text{-}1 \mu\text{m}$ vor. Ihre Größe ändert sich mit steigender Sintertemperatur nicht signifikant, jedoch sind sie nach 1400 °C deutlicher zu erkennen.

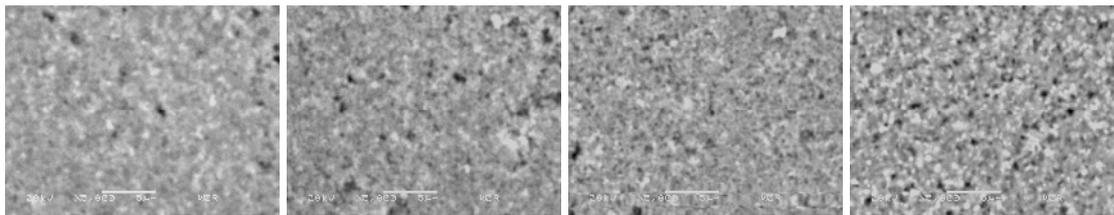


Abbildung 108: Gefügeaufnahmen von ZTA-Nanocompositkeramiken (5000-fache Vergrößerung), die bei Temperaturen zwischen 1.000 °C (links), 1.100 °C, 1.300 °C und 1.400 °C (rechts) gesintert wurden.

Wie in Kapitel 2.7.1 dargestellt, laufen die Versuche im Anfangsstadium (1000 °C und 1100 °C) bzw. im Zwischenstadium (1300 °C und 1400 °C) der Sinterung ab. Wie auch in Abbildung 107 zu sehen, ist mit einer Verdichtung erst oberhalb von 1200 °C zu rechnen.

5.4 Ergebnisse von Proben mit optimierter Verfahrenstechnik

Durch den Einsatz von optimierter Verfahrenstechnik sollten ZTA-Nanocompositkeramiken hergestellt werden, die bereits als Schlicker eine höchstmögliche Homogenität und Blasenfreiheit zeigen sollten. Nach Sintern bei unterschiedlichen Bedingungen wurde die Schwindung, offene Porosität und Rohdichte bestimmt. Die Bewertung der Gefüge erfolgte an thermisch geätzten Anschliffen. Von ausgewählten Proben wurde die Festigkeit sowie der Phasengehalt bestimmt.

Nach Homogenisierung und Evakuierung wurde die Schlickerdichte der beiden Schlicker bestimmt (siehe Tabelle 51):

Tabelle 51: Gemessene und relative Schlickerdichte von optimierten ZTA-Nanocompositenschlickern

#	Versatz	Gemessene Schlickerdichte [g/cm ³]	Relative Schlickerdichte [%]
1	n6-ZTA-A1-18,5WA	2,84	101,7
2	n6-ZTA-A4-18,5WA	2,87	102,8

Wie in Kapitel 5.2.3.2 beschrieben, wird dem Schlicker durch die Vakuumbehandlung Wasser entzogen. In der Folge erhöht sich der Feststoffgehalt des Schlickers und die theoretische Schlickerdichte steigt. Hierdurch sind Messwerte von >100 % relative Schlickerdichte zu erklären. Nach Abschluss der Schlickeraufbereitung wurde ihr Wassergehalt durch Rücktrocknung bestimmt. Das Ergebnis ist in der folgenden Tabelle zusammengefasst. Es wurde in beiden Schlickern ein Wassergehalt von 14,3 Ms.-% eingewogen. Wie in Kapitel 5.2.3.2 bereits dargestellt, kann von einem weiteren

Wassereintrag von 0,5 Ms.-% durch die zugegebene Organik ausgegangen werden, sodass für die beiden Schlicker ein Gesamtwassergehalt von 14,8 Ms.-% resultiert. Durch Verdunstung wurde den Schlickern also offensichtlich 1,7 bzw. 1,5 Ms.-% Wasser entzogen.

Tabelle 52: Wasserentzug durch Verdunstung bei Vakuumbehandlung von ZTA-Nanocomposit-schlickern

#	Versatz	Gemessener Gesamtwassergehalt [Ms.-%]	Eingewogener Gesamtwassergehalt [Ms.-%]	Verdunstete Wassermenge [Ms.-%]
1	n6-ZTA-A1-18,5WA	13,1	14,8	1,7
2	n6-ZTA-A4-18,5WA	13,3	14,8	1,5

Wird der korrigierte Wassergehalt jetzt zur Berechnung der korrigierten relativen Schlickerdichte verwendet, so ergeben sich folgende Werte:

Tabelle 53: Gemessene und korrigierte relative Schlickerdichte von optimierten ZTA-Nanocomposit-schlickern

#	Versatz	Gemessene Schlickerdichte [g/cm ³]	Korrigierte relative Schlickerdichte [%]
1	n6-ZTA-A1-18,5WA	2,84	98,0
2	n6-ZTA-A4-18,5WA	2,87	100,0

Dieser Rechnung zufolge, dürfte Schlicker n6-ZTA-A1-18,5WA noch 2 Vol.-% Luftblasen enthalten, Schlicker n6-ZTA-A4-18,5WA sollte vollständig blasenfrei sein.

In der folgenden Abbildung sind die Bruchflächen der beiden Proben dargestellt. Makroskopisch sind keine Lunken sichtbar.



n6-ZTA-A1-18,5WA



n6-ZTA-A4-18,5WA

Abbildung 109: Bruchfläche von getrockneten ZTA-Nanocompositkeramiken mit optimierten Parametern hergestellt

Nach Sintern bei unterschiedlichen Temperaturen und Haltezeiten wurde die Brennschwindung von je 1 Probe in x- und y-Richtung gemessen (siehe Abbildung 110). Versatz n6-ZTA-A1-18,5WA (blaue Datenpunkte) zeigt durchweg höhere Schwindungen als Versatz n6-ZTA-A4-18,5WA (grüne Datenpunkte). Da die Messwerte eine sehr starke Streuung zeigen, sollten sie nur als Hinweis auf unterschiedliche Verdichtungen herangezogen werden. Für Versatz n6-ZTA A1 18,5WA ist keine eindeutige Abhängigkeit zwischen Brennschwindung und Sinterbedingungen erkennbar, Versatz n6-ZTA-A4-18,5WA zeigt hingegen einen Trend zu höheren Schwindungen mit höherer Sintertemperatur und längerer Haltezeit.

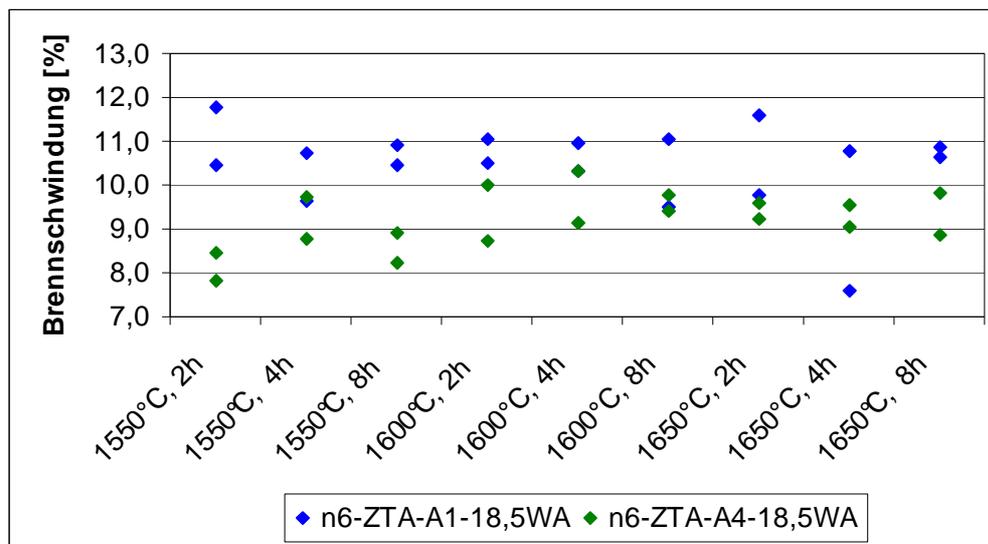


Abbildung 110: Brennschwindung von ZTA-Nanocompositkeramiken in Abhängigkeit von Sinterbedingungen

Nach Abschleifen der Sinterhaut wurde die offene Porosität und Rohdichte mittels Wasseraufnahme gemessen. Die Rohdichte ist in der folgenden Abbildung in Relation zur theoretischen Dichte dargestellt, um eine Vergleichbarkeit zu Keramiken mit anderer Zusammensetzung zu gewährleisten. Auch in dieser Abbildung entsprechen die blauen Punkte Versatz n6-ZTA-A1-18,5WA und die grünen Punkte Versatz n6-ZTA-A4-18,5WA. Die höhere Brennschwindung von Versatz n6-ZTA-A1-18,5WA korreliert mit einer höheren relativen Dichte. Versatz n6-ZTA-A1-18,5WA zeigt nur bei 1600 °C mit steigender Haltezeit eine steigende Verdichtung, hier werden sogar Werte von >99 %TD erreicht. Versatz n6-ZTA-A4-18,5WA zeigt ähnlich wie bei der Brennschwindung auch hier eine deutlichere Abhängigkeit von den Sinterbedingungen. Tendenziell liegen die Messwerte unter denen von Versatz n6-ZTA-A1-18,5WA. Bei beiden Versätzen werden die höchsten Dichten bei einer Sintertemperatur von 1600 °C und einer Haltezeit von 4 und 8 Stunden erreicht.

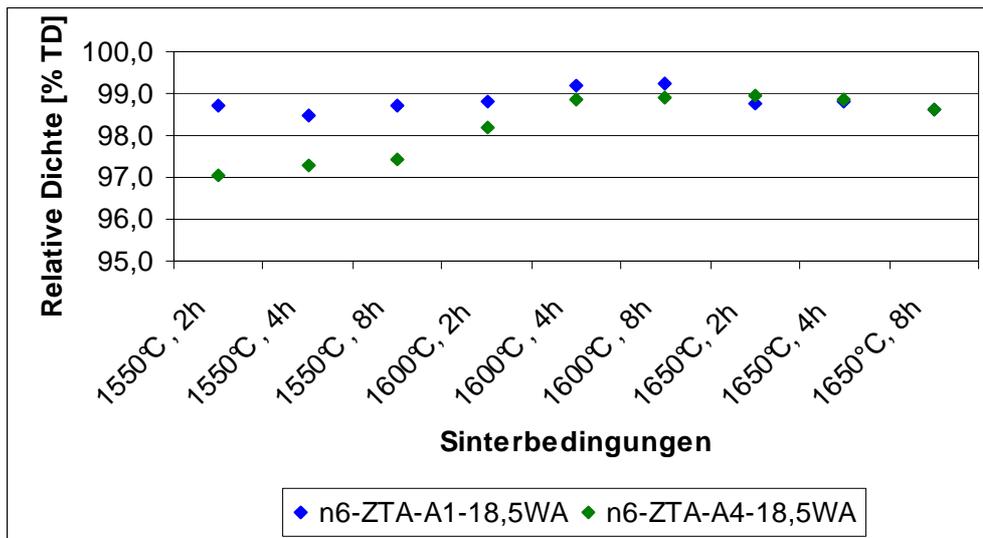


Abbildung 111: Relative Dichte von ZTA-Nanocompositkeramiken in Abhängigkeit von Sinterbedingungen

Die Untersuchung des Gefüges belegt, dass die Schlickeraufbereitung im Attritor zu einem lunkerfreien Gefüge führt, vereinzelt sind kleine Poren erkennbar (siehe Abbildung 112). Jedoch ist eine deutliche Zonierung von der Außenseite zum Probeninneren erkennbar. Der ZrO_2 -Gehalt liegt im äußeren Bereich deutlich über dem Gehalt im Inneren der Probe. Die Zonierung ist bei beiden Proben in gleicher Stärke ausgebildet und zeigt eine Dicke von ca. 0,3 mm. Weiterhin kann bei Probe n6-ZTA A4-18,5WA eine wolkenartige Anreicherung von ZrO_2 festgestellt werden.

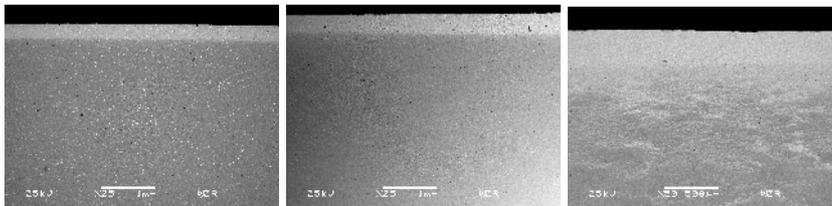


Abbildung 112: Gefügeaufnahmen von ZTA-Nanocompositkeramiken (25- und 50-fache Vergrößerung) mit *mikro-Al₂O₃-1* (links) und *mikro-Al₂O₃-4* (Mitte und rechts) als Al_2O_3 -Rohstoff

Bei 500-facher Vergrößerung zeigen sich in Probe n6-ZTA-A1-18,5WA Al_2O_3 -Agglomerate und Bereiche mit höherer ZrO_2 -Konzentration. Ihre Größe liegt unterhalb von 10 μm (siehe Abbildung 113 links). Die Anzahl solcher Inhomogenitäten ist in Probe n6-ZTA-A1-18,5WA geringer, jedoch werden hier vermehrt Mikroporen im Bereich bis 10 μm gefunden (siehe Abbildung 113 links).

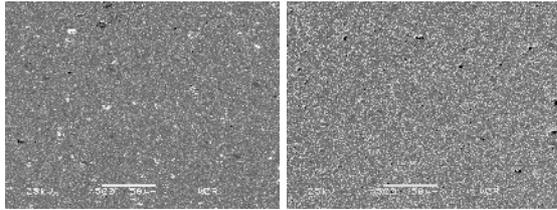


Abbildung 113: Gefügebildungen von ZTA-Nanocompositkeramiken (500-fache Vergrößerung) mit *mikro-Al₂O₃-1* (links) und *mikro-Al₂O₃-4* (rechts) als Al_2O_3 -Rohstoff

Diese Effekte haben ihre Ursache in der Homogenisierung des Schlickers und sind deshalb auch unabhängig von den Sinterbedingungen. Der Grad der Versinterung und eine Aussage über das Kornwachstum kann am besten bei einer Vergrößerung von 5000-fach gemacht werden. In der folgenden Abbildung ist das Gefüge von Probe n6-ZTA-A1-18,5WA in 5000-facher Vergrößerung dargestellt. Von links nach rechts nimmt die Haltezeit von 2 über 4 bis 8 Stunden zu. Von oben nach unten nimmt die Sintertemperatur von 1550 °C über 1600 °C bis 1650 °C zu. Die Bilder wurden jeweils im inneren Bereich der Probe erstellt, wo eine homogene ZrO_2 -Verteilung vorlag. Die Korngrenzen der bei 1550 °C gesinterten Proben konnten durch das thermische Ätzen nicht freigelegt werden, weshalb sie zusätzlich chemisch geätzt wurden. Hierzu wurden sie bis zu zwei mal in konzentrierter Flusssäure ausgelagert. Durch diesen zusätzlichen Schritt konnten REM-Aufnahmen hinsichtlich Gefügekorngröße ausgewertet werden, wobei die Sicherheit bei der Gefügevormessung mit zunehmender Sintertemperatur und Haltezeit zunimmt.

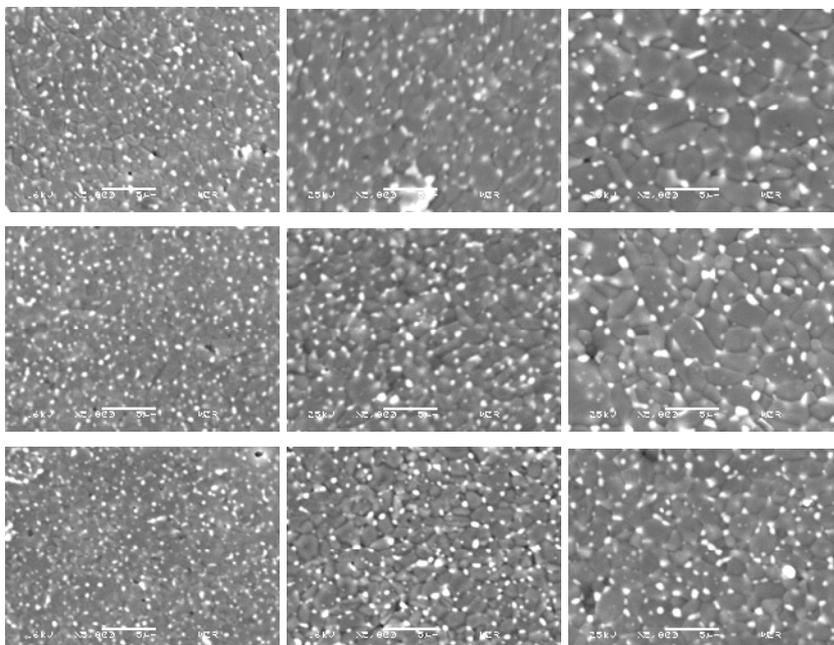


Abbildung 114: Gefügebildungen von ZTA-Nanocompositkeramiken (5000-fache Vergrößerung) mit *mikro-Al₂O₃-1* als Al_2O_3 -Rohstoff. Die Haltezeit steigt von unten nach oben an, die Sintertemperatur von links nach rechts

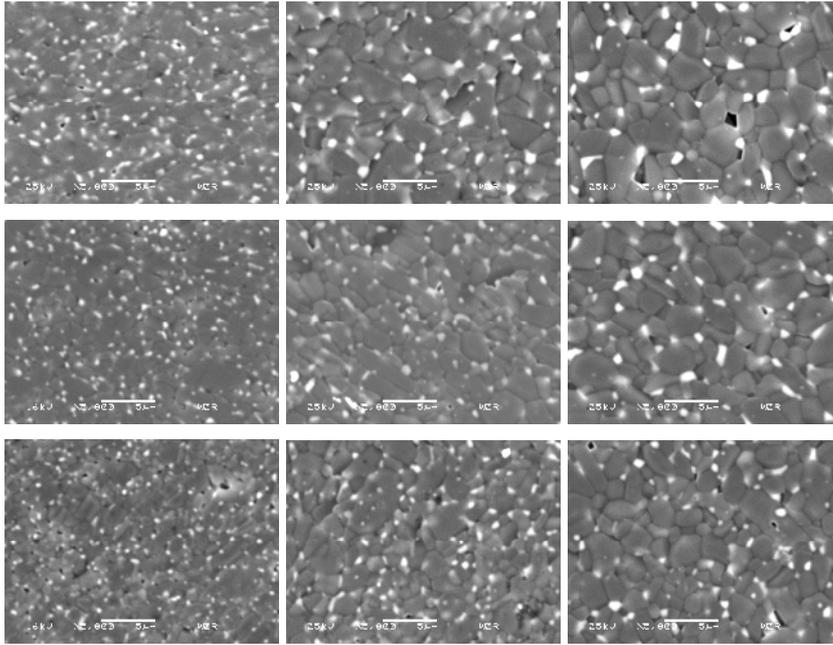


Abbildung 115: Gefügeaufnahmen von ZTA-Nanocompositkeramiken (5000-fache Vergrößerung) mit *mikro-Al₂O₃-4* als Al_2O_3 -Rohstoff. Die Haltezeit steigt von unten nach oben an, die Sintertemperatur von links nach rechts

In Abbildung 116 ist die Al_2O_3 -Gefügekorngröße gegen die Sintertemperatur und Haltezeit aufgetragen. Es zeigt sich mit zunehmender Sintertemperatur und Haltezeit einen Trend zu größeren Al_2O_3 -Gefügekorngrößen. Während bei Werkstoff n6-ZTA-A1-18,5WA dieser Trend erst ab 1600 °C und 4 Stunden Haltezeit deutlich wird, so zeigt sich der Zusammenhang bei Werkstoff n6-ZTA-A4-18,5WA durchgängig. Zudem führt hier eine längere Haltezeit zu einem deutlicheren Kornwachstum als die Sintertemperatur.

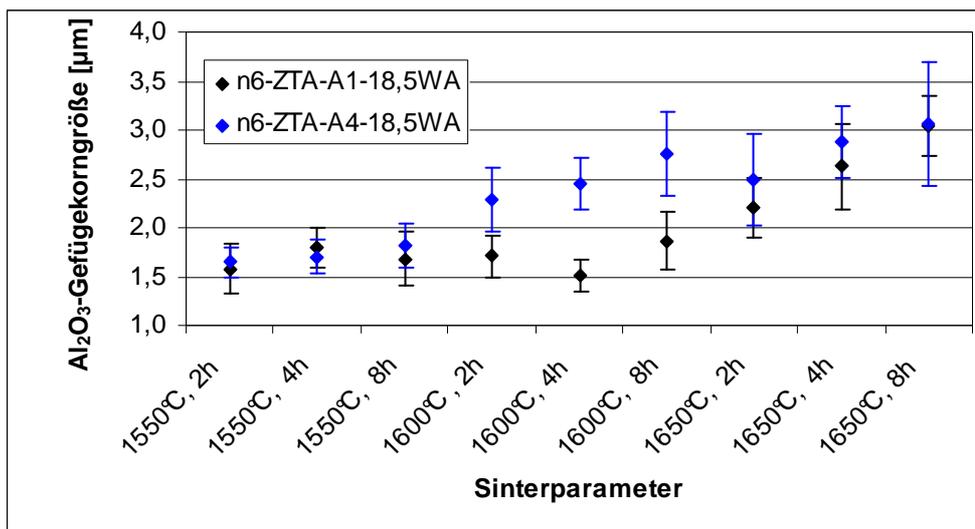


Abbildung 116: Al_2O_3 -Gefügekorngrößen von ZTA-Nanocompositkeramiken, in Abhängigkeit ihrer Sinterparameter

Dieser Effekt lässt sich besser in einer anderen Darstellungsweise ablesen (siehe Abbildung 117). Hier ist in einem Contour-Plot die Al_2O_3 -Gefügekorngröße in Abhängigkeit von der Sintertemperatur und der Haltezeit aufgetragen.

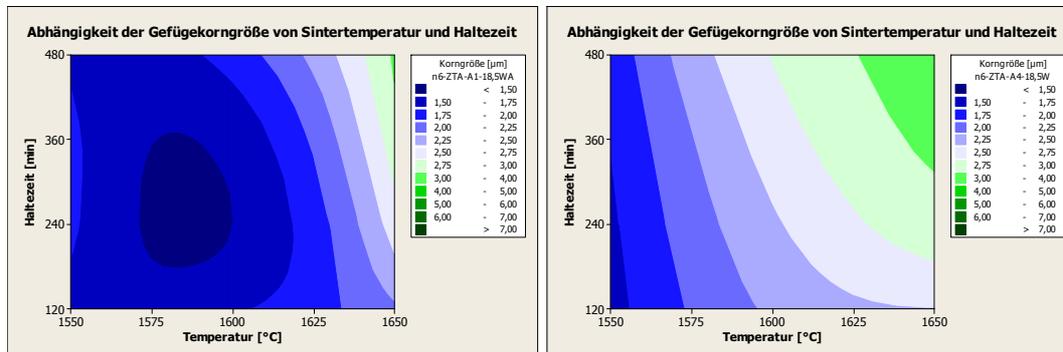


Abbildung 117: Al_2O_3 -Gefügekorngrößen von ZTA-Nanocompositkeramiken, in Abhängigkeit von Sintertemperatur und Haltezeit als Contour-Plot.
Links: Werkstoff n6-ZTA-A1-18,5WA, rechts: Werkstoff n6-ZTA-A4-18,5WA

Von Probe n6-ZTA-A1-18,5WA nach Sintern für 2 Stunden bei 1600 $^{\circ}\text{C}$ wurde exemplarisch die thermische Dehnung bestimmt. In der folgenden Abbildung ist die relative Längenänderung gegen die Temperatur aufgetragen. Es ist ein streng monoton steigender Verlauf der relativen Längenänderung feststellbar. Es wird kein Anzeichen für eine Phasenumwandlung gefunden.

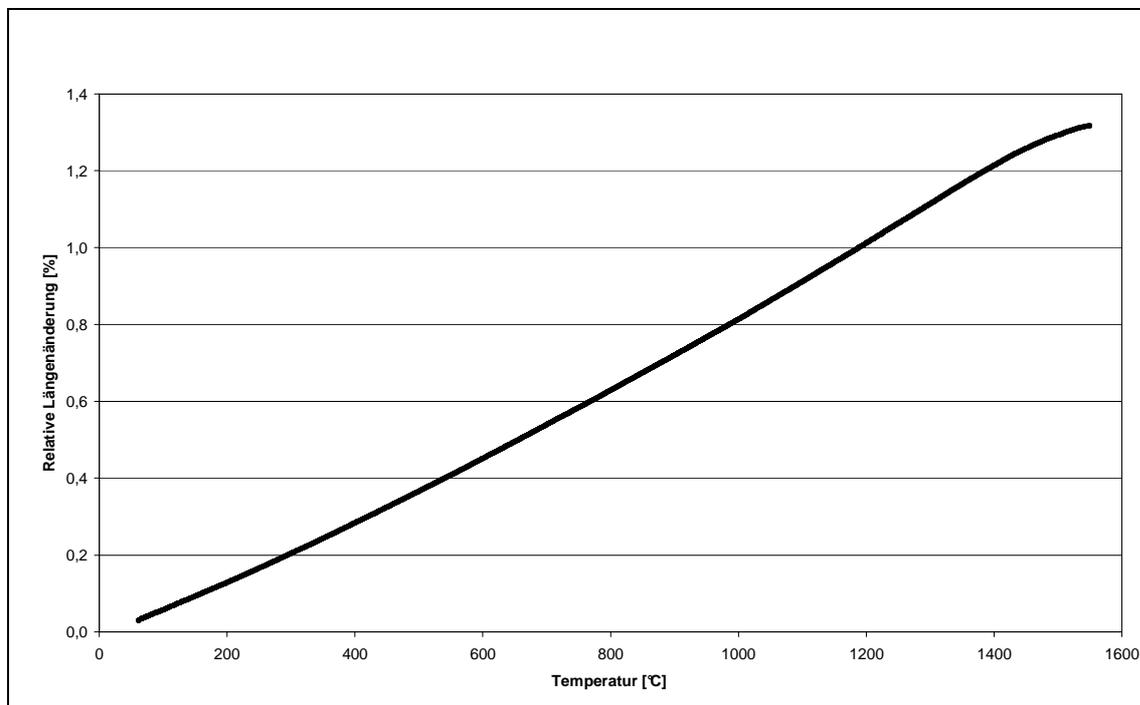


Abbildung 118: Relative Längenänderung von Probe n6-ZTA-A1-18,5WA nach Sintern für 2 Stunden bei 1600 $^{\circ}\text{C}$

Eine Nachuntersuchung der Probe mittels EDX belegte, dass auch wirklich ZrO_2 -Partikel in der Probe enthalten sind (siehe Abbildung 120).

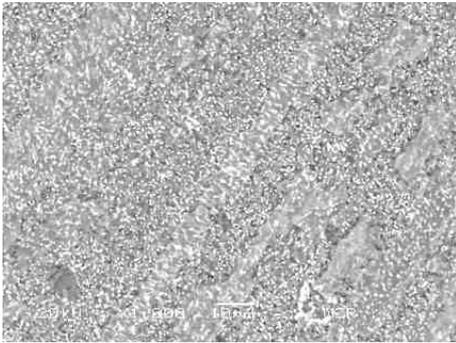


Abbildung 119: Gefügeaufnahme einer geschliffenen Oberfläche von Probe -ZTA-A1-18,5WA nach Sintern für 2 Stunden bei 1600 °C

Um den kristallinen Phasenbestand der Probe n6-ZTA-A1-18,5WA zu bewerten, wurde die geschliffene Oberfläche einer Probe sowie eine Bruchfläche untersucht. Als Sinterparameter der Proben wurden 1550 °C/2h und 1600 °C/4h gewählt. Die Phase Calcit ist auf die verwendete Masse zur Fixierung der Probe zurückzuführen. Die Proben bestehen überwiegend aus Korund (rote Peaks), daneben findet sich tetragonales ZrO_2 (blaue Peaks) sowie untergeordnet monoklines ZrO_2 (grüne Peaks). Es werden keine augenscheinlichen Unterschiede zwischen den beiden Proben gefunden. Die längere Sinterdauer und die etwas höhere ZrO_2 -Gefügekorngröße führten offensichtlich nicht zu einer verstärkten Bildung von monoklinem ZrO_2 .

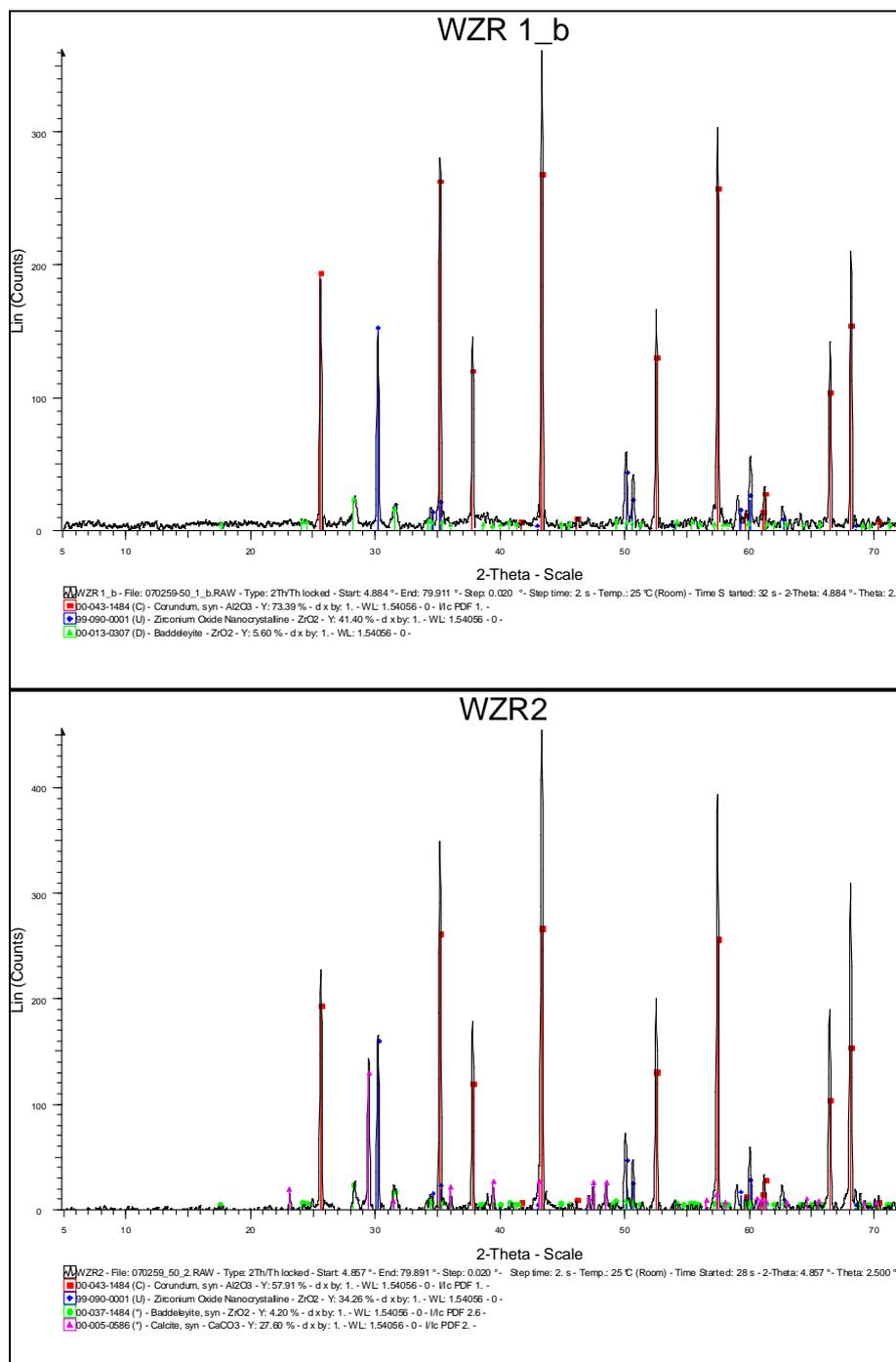


Abbildung 120: Röntgendiffraktogramm von Oberflächenproben n6-ZTA-A118,5WA.
Oben: Gesintert für 2 Stunden bei 1550 °C, unten: Ge sintert für 4 Stunden bei 1600 °C

Die Messung der Bruchfläche zeigt wie erwartet eine sehr schlechte Güte der Messung, die Anzahl der Counts ist sehr niedrig und das Untergrundrauschen sehr hoch. Auch hier ist die Phase Calcit auf das Fixierungsmaterial zurückzuführen. Die beiden Proben unterscheiden sich in ihrem Phasengehalt wiederum nicht.

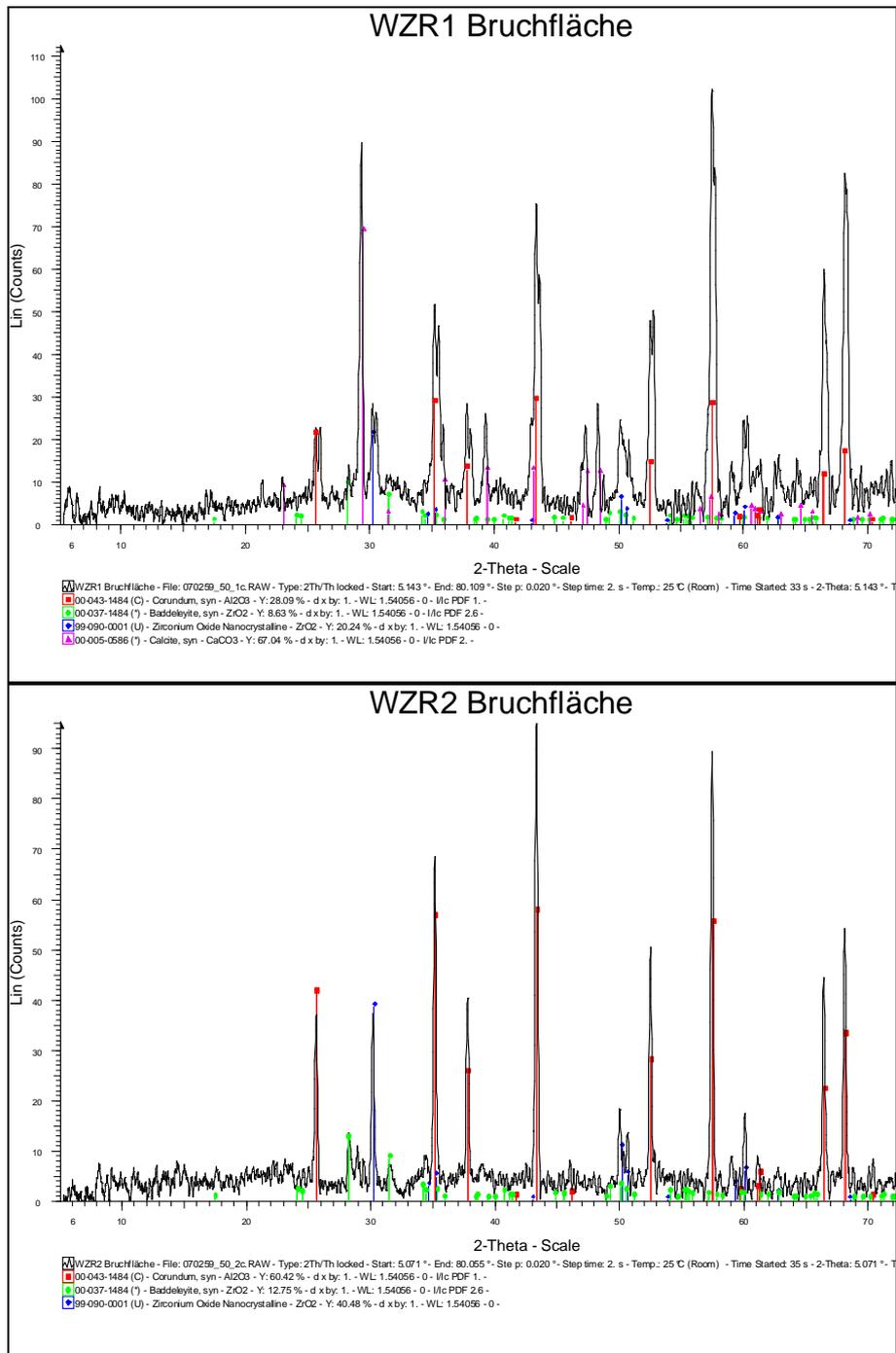


Abbildung 121: Röntgendiffraktogramm von Bruchflächen n6-ZTA-A1-18,5WA.
Oben: Gesintert für 2 Stunden bei 1550 °C, unten: Ge sintert für 4 Stunden bei 1600 °C

Durch Vergleich der Peakhöhen des jeweils stärksten Peaks einer Phase kann aber nachgewiesen werden, dass die Bruchflächen einen höheren monoklinen Phasengehalt aufweisen, als die geschliffenen Oberflächen der Proben. In Tabelle 54 und Tabelle 55 sind die Ergebnisse der Phasenuntersuchung zusammengefasst. Zwar kann keine Aussage über die quantitativen Phasengehalte gemacht werden, zur Dokumentation eines erhöhten monoklinen Anteils an der Bruchfläche im Vergleich zur Oberfläche der Proben ist diese Art der Bewertung jedoch ausreichend.

Tabelle 54: Kristalliner Phasenbestand: Verhältnisse der stärksten Peaks

#	Probe	Peakhöhen der stärksten Peaks [%]			
		Korund	ZrO ₂ tetragonal	ZrO ₂ monoklin	Summe
1	n6-ZTA-A1-18,5WA 1550/2 Oberfläche	67	28	5	100
2	n6-ZTA-A1-18,5WA 1600/4 Oberfläche	70	25	5	100
3	n6-ZTA-A1-18,5WA 1550/2 Bruchfläche	64	24	12	100
4	n6-ZTA-A1-18,5WA 1600/4 Bruchfläche	65	26	10	100

Tabelle 55: Kristalliner Phasenbestand: Verhältnis des monoklinen und tetragonalen ZrO₂-Anteils

#	Probe	Verhältnis zwischen den Peakhöhen der stärksten Peaks[%]		
		ZrO ₂ tetragonal	ZrO ₂ monoklin	Summe
1	n6-ZTA-A1-18,5WA 1550/2 Oberfläche	86	14	100
2	n6-ZTA-A1-18,5WA 1600/4 Oberfläche	85	15	100
3	n6-ZTA-A1-18,5WA 1550/2 Bruchfläche	67	33	100
4	n6-ZTA-A1-18,5WA 1600/4 Bruchfläche	73	27	100

5.5 Untersuchung von Vergleichsproben

Wie unter Kapitel 4.5 beschrieben, sollen interne Vergleichsproben helfen, die Ergebnisse der ZTA-Nanocompositkeramiken besser einordnen zu können.

5.5.1 Reine Al₂O₃-Keramiken

5.5.1.1 Optimierung eines Al₂O₃-Schlickers

Analog zu Kapitel 5.2.1.1 wurden hier Al₂O₃-Schlicker mit unterschiedlichem Wassergehalt hergestellt und untersucht. In den folgenden beiden Abbildungen ist die Viskosität der Schlicker gegen ihren Wassergehalt (Abbildung 122) und gegen den Gehalt an Wasser + Organik (Abbildung 123) aufgetragen. Datenbasis für die Ergebnisse sind Versuche, wie in Kapitel 4.5.1 beschrieben. Die Viskosität des Schlickers mit einem Wassergehalt von 18,0 Ms.-% konnte auf Grund der Überschreitung des Messbereiches nicht gemessen werden, weshalb er analog zu bisherigen Darstellungen mit einem fiktiven Wert von 10.000 mPa s aufgetragen wird.

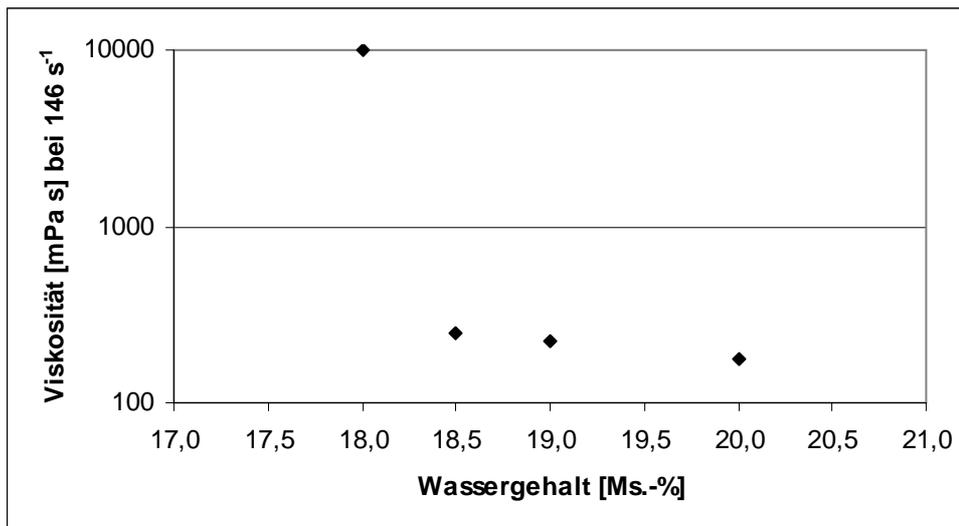


Abbildung 122: Viskosität von Al₂O₃-Schlickern in Abhängigkeit vom Wassergehalt

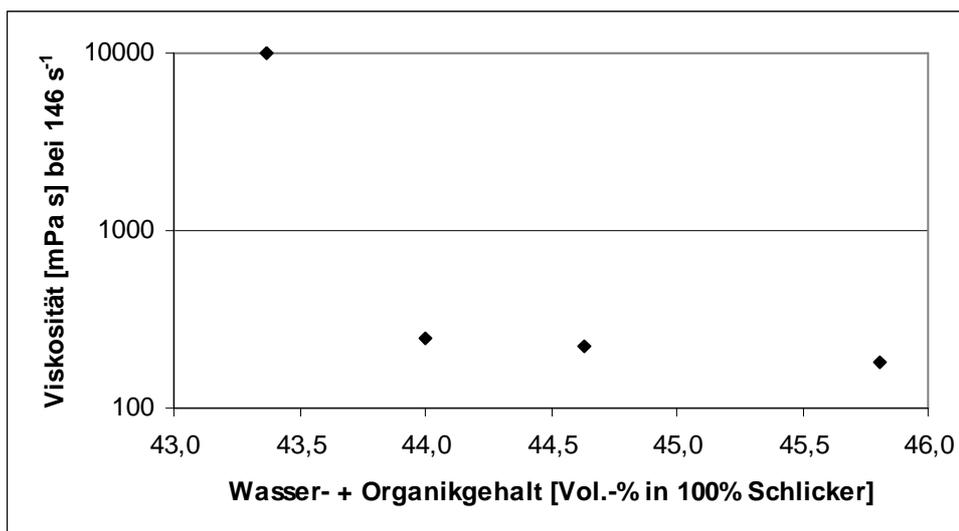


Abbildung 123: Viskosität von Al₂O₃-Schlickern in Abhängigkeit vom Wasser- und Organikgehalt dargestellt in Vol.-%

Die minimale Wassermenge zur Verarbeitung des Al₂O₃-Vergleichschlickers liegt also bei 18,0 Ms.-% bezogen auf den Al₂O₃-Gehalt des Schlickers, bzw. bei 44,0 Vol.-% Wasser + Organik bezogen auf 100 Vol.-% Schlicker. Da Schlicker vor dem Gießen jedoch evakuiert werden müssen, wobei ein Teil des Wasser verdunstet, wurde der Wassergehalt im Vorfeld auf einen Wert von 18,5 Ms.-% bezogen auf den Al₂O₃-Feststoff festgelegt.

Zur Bewertung des Evakuervorganges, wurden Schlicker vor, und nach dem Evakuieren hinsichtlich ihrer Viskosität untersucht. In Abbildung 124 ist die Viskosität, gemessen bei 146 s⁻¹, von Al₂O₃-Schlickern mit Wassergehalten zwischen 18,0 und 19,0 Ms.-% vor und nach dem Evakuieren zu sehen: Vor Evakuierung ist die Aufnahme

von Messwerten bei dieser Scherrate erst ab einem Wassergehalt von 18,5 Ms.-% möglich, durch Evakuieren erhöht sich der Schwellenwert auf einen Wassergehalt von 19,0 Ms.-%.

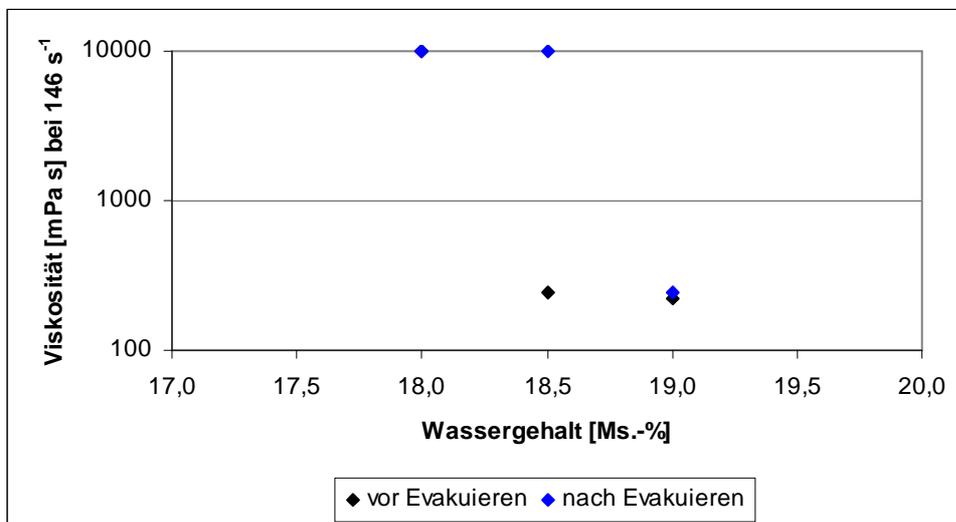


Abbildung 124: Viskosität von Al₂O₃-Schlickern in Abhängigkeit vom Wassergehalt, vor und nach Evakuieren

Die Darstellung der Viskositätskurve von Schlicker Al₂O₃_18,5W vor und nach dem Evakuieren zeigt, dass die Aufnahme von Messwerten bei geringen Scherraten durchaus auch nach dem Evakuieren möglich ist (siehe Abbildung 125).

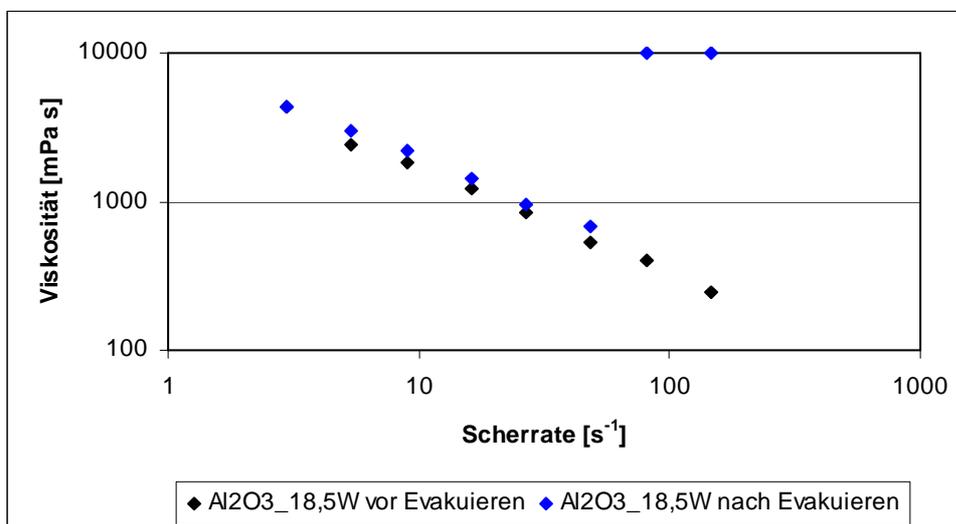


Abbildung 125: Viskositätskurve von Schlicker Al₂O₃_18,5W in Abhängigkeit von der Scherrate, vor und nach Evakuieren

Auf Basis dieser Ergebnisse wurde festgelegt, dass aus Schlicker Al₂O₃_18,5W Proben für weitere Untersuchungen hergestellt werden.

Die Eigenschaften der aus Schlicker Al₂O₃_18,5W hergestellten Keramiken sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst: Die offene Porosität und Rohdichte wurde an Bruchstücken von Biegeriegeln ermittelt. Da die Masse der Proben mit 2-3g sehr gering ist, liegt hier ein sehr großer Messfehler vor, wodurch Rohdichten von >3,98 g/cm³ zu erklären sind.

Tabelle 56: Werkstoffeigenschaften von Versatz Al₂O₃_18W nach Sintern bei 1600 °C

#	Biegefestigkeit [MPa]	Offene Porosität [Vol.-%]	Rohdichte [g/cm ³]	Relative Dichte [%TD]	Vickers-Härte [GPa]	E-Modul [GPa]	k _{IC} -Wert [MPa m ^{0,5}]
1	232	0,0	3,83	96,1	20,2	336	5,9
2	248	1,7	4,00	100,4	18,6	417	5,9
3	282	0,0	3,98	99,9	19,0		6,1
4	252				19,5		5,9
Mw	254	0,6	3,93	98,8	19,3	377	6,0
s	21	1,0	0,09	2,3	0,7	57	0,1

Die Gefügeaufnahmen in Abbildung 126 zeigen, dass nur wenige Poren im Größenbereich von 50-100 µm vorhanden sind. In höherer Vergrößerung werden zahlreiche Mikroporen sichtbar, die vor allem im Randbereich der Probe gefunden wurden. Ihre Größe liegt im Bereich von 2-10 µm. Nach thermischem Ätzen sind die Al₂O₃-Gefügekorngößen sehr gut sichtbar. Die meisten Körner liegen in einem Größenbereich von 2-3 µm, einzelne Körner erreichen Korngrößen von 10 µm. Bei 5000-facher Vergrößerung ist die Lage der Mikroporen auch sehr gut erkennbar: Viele der Poren liegen innerhalb von Körnern, stellen also intrakristalline Poren dar. Eine Aussage über Agglomerate, wie in den ZTA-Nanocompositkeramiken, kann hier nicht getroffen werden, da ein einphasiges Gefüge vorliegt.

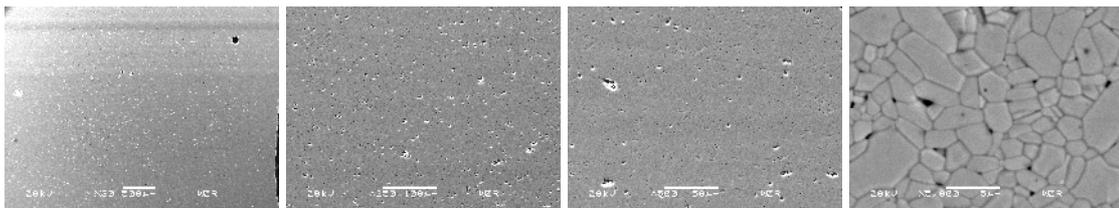


Abbildung 126: Gefügeaufnahme der Al₂O₃-Referenzkeramik Al₂O₃_18,5, gesintert für 2 Stunden bei 1600 °C. Links: 30-fache Vergrößerung, Mitte: 250-fache und 500-fache Vergrößerung, rechts: 5000-fache Vergrößerung (thermisch geätzt)

Die Auswertung der Al₂O₃-Gefügekorngößen ergab einen mittleren Wert von 3,17 µm ± 0,46 µm. Nach Formel (1) liegt übertriebenes Kornwachstum vor, wenn der Quotient aus maximaler Korngröße zu mittlerer Korngröße > 2,718 ist. Nach dieser Definition kann hier übertriebenes Kornwachstum festgestellt werden, da Maximalkörner einen Durchmesser von ca. 8,6 µm besitzen und eine mittlere Korngröße von 3,17 µm vorliegt.

5.5.1.2 Herstellung und Untersuchung eines optimierten Al₂O₃-Schlickers

Wie in Kapitel 4.5.1.2 beschrieben, wurden neben ZTA-Nanocompositschlicker auch Al₂O₃-Schlicker mittels Attritor aufbereitet. Nachfolgend werden Untersuchungsergebnisse vorgestellt, analog ZTA-Nanocompositkeramiken in Kapitel 5.4.

Nach Homogenisierung und Evakuierung wurde die Schlickerdichte der beiden Schlicker bestimmt (siehe Tabelle 58). Wie in Kapitel 5.2.3.2 und 5.4 beschrieben, wird dem Schlicker durch Entlüften Wasser entzogen, wodurch sich der Feststoffgehalt des Schlickers und die theoretische Schlickerdichte erhöht. Dies führt zu Messwerten von >100 % relativer Schlickerdichte. Durch Rücktrocknung wurde ein Wassergehalt von 15,3 bzw. 15,9 Ms.-% ermittelt, was näher am Sollwert liegt, als bei den ZTA-Nanocompositschlickern aus Kapitel 5.4.

Tabelle 57: Wasserentzug durch Verdunstung bei Vakuumbehandlung von Al₂O₃-Schlickern

#	Versatz	Gemessener Gesamt-wassergehalt [Ms.-%]	Eingewogener Gesamt-wassergehalt [Ms.-%]	Verdunstete Wassermenge [Ms.-%]
1	Al ₂ O ₃ -A1-18,5WA	15,3	16,0	0,7
2	Al ₂ O ₃ -A4-18,5WA	15,9	16,0	0,1

Auch hier wurde die theoretische Schlickerdichte korrigiert, sodass folgende korrigierte relative Schlickerdichte bestimmt wurde:

Tabelle 58: Gemessene Schlickerdichte und relative Schlickerdichte von optimierten Al₂O₃-Schlickern

#	Versatz	Gemessene Schlickerdichte [g/cm ³]	Relative Schlickerdichte [%]	Korrigierte relative Schlickerdichte [%]
1	Al ₂ O ₃ -A1-18,5WA	2,69	100,9	99,6
2	Al ₂ O ₃ -A4-18,5WA	2,67	99,9	99,8

Die beiden hergestellten Al₂O₃-Schlicker sollten demnach keine Luftblasen enthalten.

Die folgende Abbildung zeigt die Bruchflächen der beiden Proben, makroskopisch sind keine Lunken sichtbar.

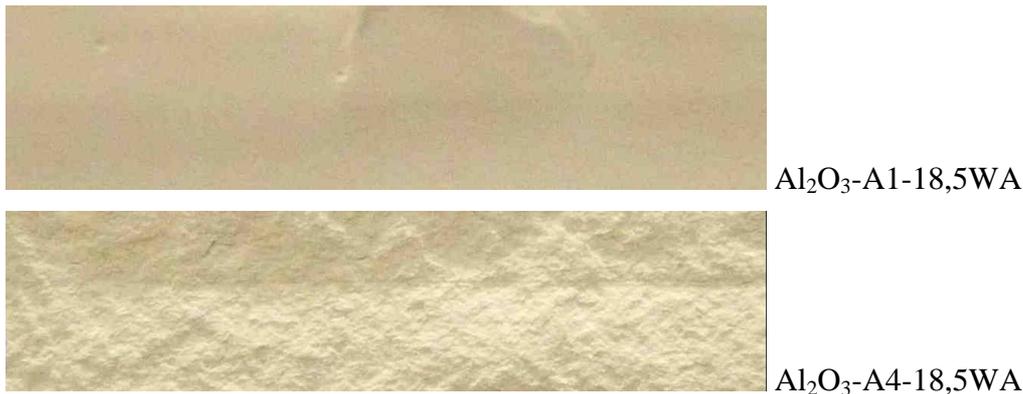


Abbildung 127: Bruchfläche von getrockneten Al_2O_3 -Proben mit optimierten Parametern hergestellt

Nach Sintern bei unterschiedlichen Temperaturen und Haltezeiten wurde auch hier die Brennschwindung von je 1 Probe in x- und y-Richtung gemessen (siehe Abbildung 128).

Versatz Al_2O_3 -A1-18,5WA (schwarze Datenpunkte) zeigt signifikant höhere Schwindungen als Versatz Al_2O_3 -A4-18,5WA (gelbe Datenpunkte). Da die Messwerte eine sehr starke Streuung zeigen, sollten sie nur als Hinweis auf unterschiedliche Verdichtungen herangezogen werden. Während Versatz Al_2O_3 -A1-18,5WA keine eindeutige Abhängigkeit von den Sinterbedingungen erkennen lässt, so nimmt die Brennschwindung von Versatz Al_2O_3 -A4-18,5WA mit höherer Sintertemperatur und längerer Haltezeit kontinuierlich zu.

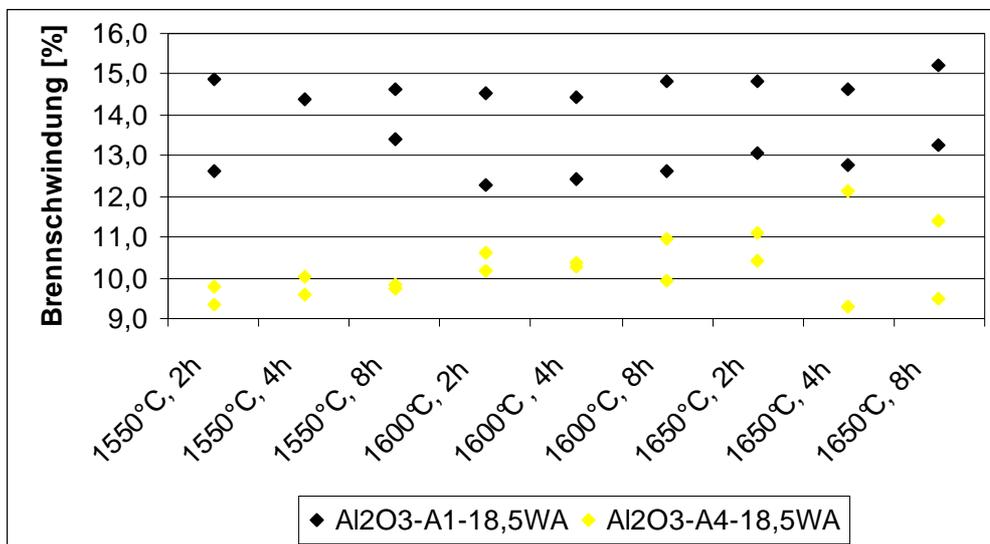


Abbildung 128: Brennschwindung von Al_2O_3 -Keramiken in Abhängigkeit von Sinterbedingungen

Die Bestimmung der Rohdichte erfolgte nach Entfernen der Sinterhaut der Proben. Die folgende Abbildung zeigt die relative Dichte der beiden Versätze nach den unterschiedlichen Sinterbedingungen. Für Versatz Al_2O_3 -A1-18,5WA ist erkennbar, dass eine Temperatur von 1550 °C und eine Haltezeit von 8 Stunden notwendig ist, um zu einer Verdichtung $>98\% \text{TD}$ zu kommen. Bei höherer Sintertemperatur zeigt sich

keine weitere klare Abhängigkeit. Ganz anders verhält sich Probe $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A4-18,5WA}$: Die relative Dichte nach 1550°C und 2 Stunden Haltezeit ist mit 95,5 %TD als sehr gering einzustufen. Mit zunehmender Haltezeit erhöht sich die relative Dichte sehr deutlich. Ihr Maximum von 99,0 %TD erreicht sie bei 1600°C und einer Haltezeit von 8 Stunden, dieser Wert wird auch bei steigender Temperatur und Haltezeit gehalten. Ab 1600°C und einer Haltezeit von 4 Stunden liegen die relativen Dichten der Probe $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A4-18,5WA}$ über denen von Probe $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A1-18,5WA}$ (siehe Abbildung 129).

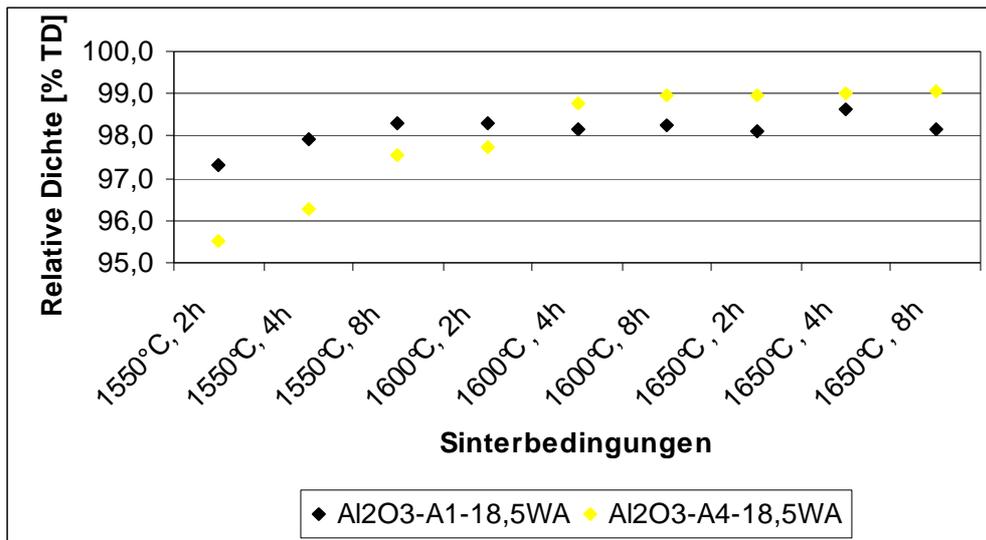


Abbildung 129: relative Dichte von Al_2O_3 -Keramiken in Abhängigkeit von Sinterbedingungen

Wie bereits in Kapitel 5.4 festgestellt, führt der Einsatz eines Attritors zu einem weitgehend defektfreien Gefüge. Es können keine Lunker ausgemacht werden (siehe Abbildung 130).

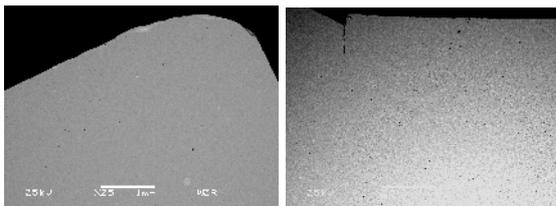


Abbildung 130: Gefügeaufnahmen von Al_2O_3 -Keramiken (25-fache Vergrößerung) mit *mikro-Al₂O₃-1* (links) und *mikro-Al₂O₃-4* (rechts) als Rohstoff

Auch bei 500-facher Vergrößerung sind keine deutlichen Defekte sichtbar, lediglich eine Mikroporosität deutet sich an (siehe Abbildung 131).

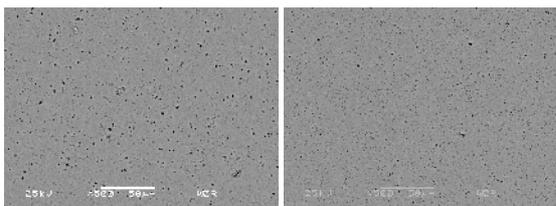


Abbildung 131: Gefügeaufnahmen von Al_2O_3 -Keramiken (500-fache Vergrößerung) mit *mikro-Al₂O₃-1* (links) und *mikro-Al₂O₃-4* (rechts) als Rohstoff

In den folgenden beiden Abbildungen ist wie aus Kapitel 5.4 bekannt das Gefüge bei 5000-facher Vergrößerung dargestellt. Von links nach rechts nimmt die Haltezeit von 2 über 4 bis 8 Stunden zu. Von oben nach unten nimmt die Sintertemperatur von 1550 °C über 1600 °C bis 1650 °C zu.

Nach Sintern für 2 Stunden bei 1550 °C waren die Korngrenzen nur undeutlich erkennbar, sodass auch hier die Proben zusätzlich chemisch geätzt wurden. Auffällig ist die hohe Anzahl an inter- und intrakristallinen Poren im Bereich von 1 µm und darunter. Bei einer Haltezeit von 8 Stunden bei 1600 °C und nach Sintern bei 1650 °C ist ein deutliches Kornwachstum auszumachen.

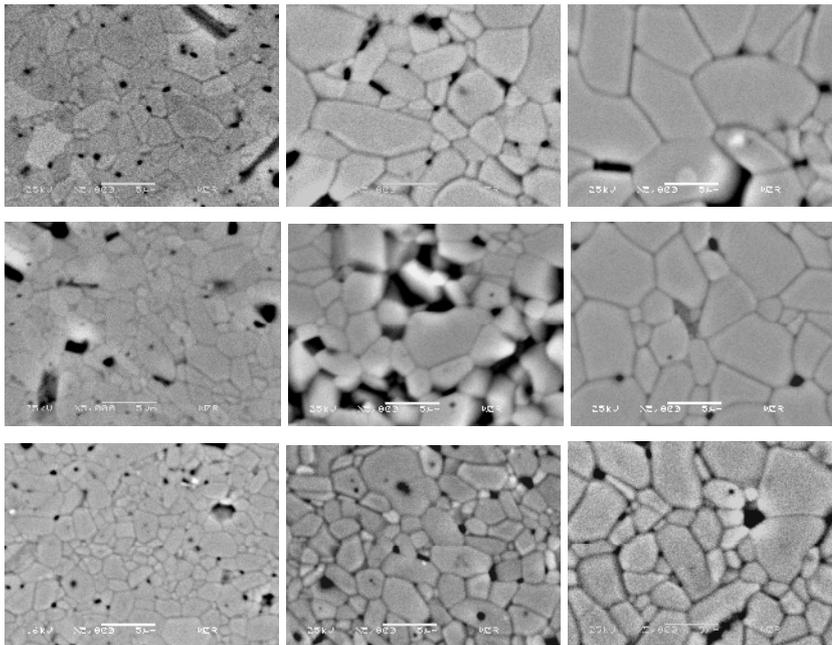


Abbildung 132: Gefügeaufnahmen von Al_2O_3 -Keramiken (5000-fache Vergrößerung) mit *mikro- Al_2O_3 -1* als Al_2O_3 -Rohstoff. Die Haltezeit steigt von unten nach oben an, die Sintertemperatur von links nach rechts.

Durch Einsatz von Rohstoff *mikro- Al_2O_3 -4* scheint die Sinterung noch etwas weiter verzögert zu sein, sodass nach einer Haltezeit von 2 Stunden bei 1550 °C auch durch zweimaliges chemisches Ätzen die Korngrenzen nicht optimal erkennbar sind. Die Anzahl an Mikroporen scheint hier noch höher zu sein, als bei Einsatz von Rohstoff *mikro- Al_2O_3 -1*.

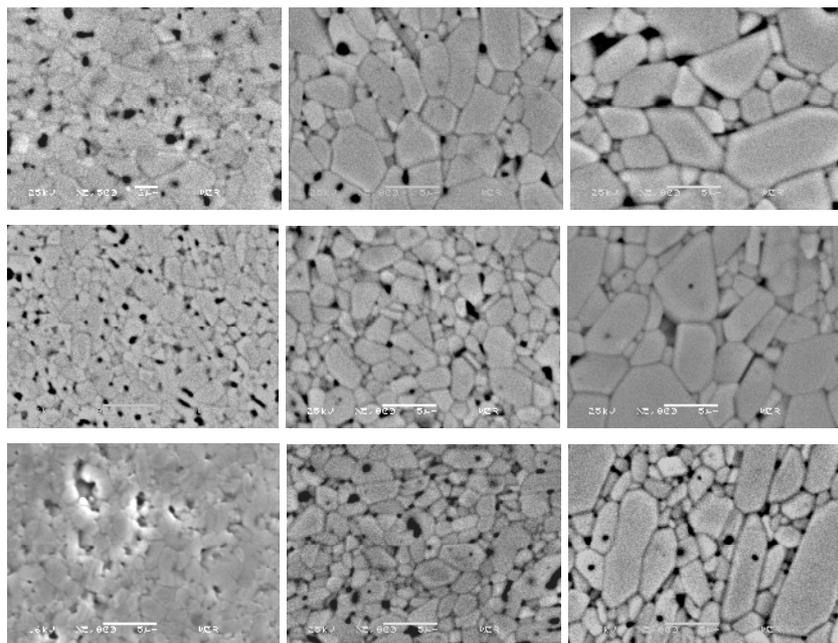


Abbildung 133: Gefügeaufnahmen von Al₂O₃-Keramiken (5000-fache Vergrößerung) mit mikro-Al₂O₃-4 als Al₂O₃-Rohstoff. Die Haltezeit steigt von unten nach oben an, die Sintertemperatur von links nach rechts.

Die Al₂O₃-Gefügekorngröße ist in Abbildung 134 gegen die Sintertemperatur und Haltezeit aufgetragen. Es zeigt sich mit zunehmender Sintertemperatur und Haltezeit ein Trend zu größeren Al₂O₃-Gefügekorngrößen. Auffällig ist die deutliche Zunahme bei Al₂O₃-A1-18,5WA ab 1600 °C und einer Haltezeit von 4 Stunden. Mit zunehmender Sintertemperatur und Haltezeit nimmt die Schwankungsbreite der Messwerte deutlich zu, was mit einer breiteren Gefügekorngrößenverteilung einhergeht.

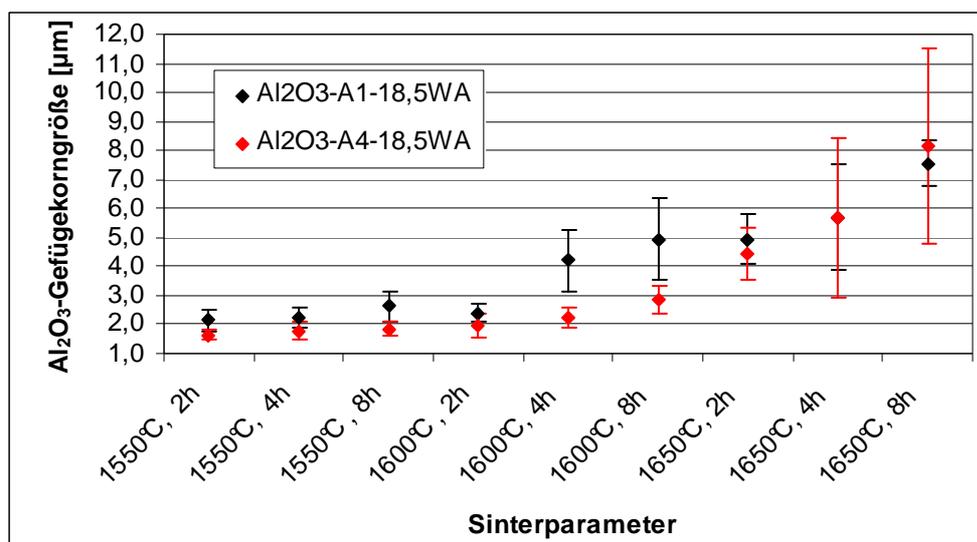


Abbildung 134: Al₂O₃-Gefügekorngrößen von Al₂O₃-Keramiken, in Abhängigkeit ihrer Sinterparameter.

In Abbildung 135 ist die Gefügekorngroße wieder als Contour-Plot dargestellt:

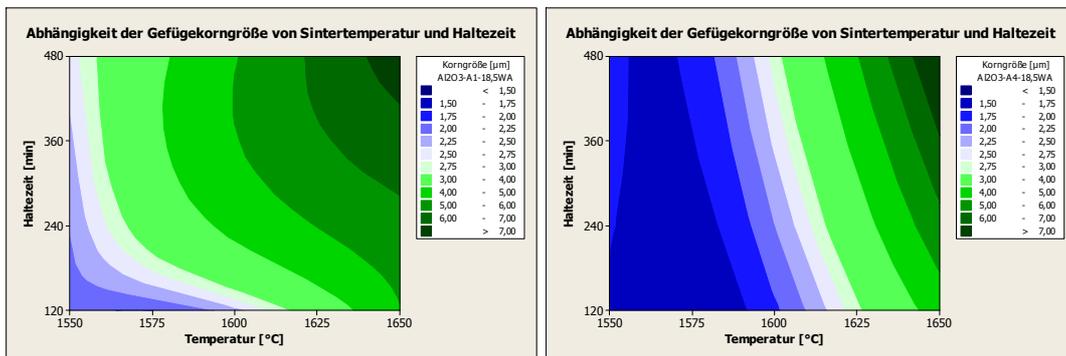


Abbildung 135: Al_2O_3 -Gefügekorngroßen von ZTA-Nanocompositkeramiken, in Abhängigkeit von Sinter Temperatur und Haltezeit als Contour-Plot.

Links: Werkstoff Al_2O_3 -A1-18,5WA, rechts: Werkstoff Al_2O_3 -A4-18,5WA

5.5.2 ZTA-Keramiken mit mikroskaligem ZrO_2

Da die Mehrheit der Literaturstellen mit mikroskaligem ZrO_2 arbeitet, wurden hier unter vergleichenden Bedingungen ZTA-Keramiken unter Einsatz von mikroskaligem Baddeleyit, Y-TZP sowie Ce-TZP hergestellt. In den folgenden beiden Unterkapiteln werden die Untersuchungsergebnisse dargestellt.

5.5.2.1 Vergleichender Einsatz unterschiedlicher ZrO_2 -Rohstoffe

In engen Grenzen wurde auch hier der Wassergehalt der Schlicker variiert und anschließend die Viskosität bestimmt. In Abbildung 136 ist der Viskositätswert bei einer Scherrate von 146 s^{-1} vor und nach Evakuieren des Schlickers dargestellt. Wie bei den Al_2O_3 -Schlickern konnten auch hier die Schlicker mit Y-TZP- und Baddeleyit-Zusatz nicht bei einer Scherrate von 146 s^{-1} gemessen werden. Die Erhöhung des Wassergehaltes auf 18,0 Ms.-% bezogen auf den Al_2O_3 -Feststoff führte zu Schlickern, die auch bei höheren Scherraten messbar waren. Bei allen Schlickern führte das Evakuieren zu einer Erhöhung der Viskositäten.

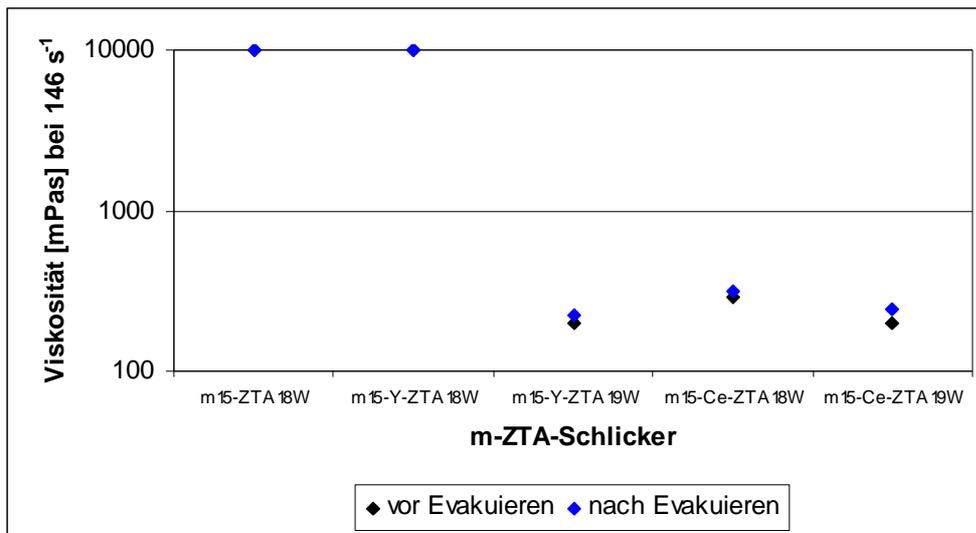


Abbildung 136: Viskosität von m-ZTA-Schlickern mit unterschiedlichen Wassergehalten, vor und nach Evakuieren

Die Viskositätsverläufe der Schlicker mit 18,0 Ms.-% Wassergehalt nach Evakuieren sind in Abbildung 137 dargestellt:

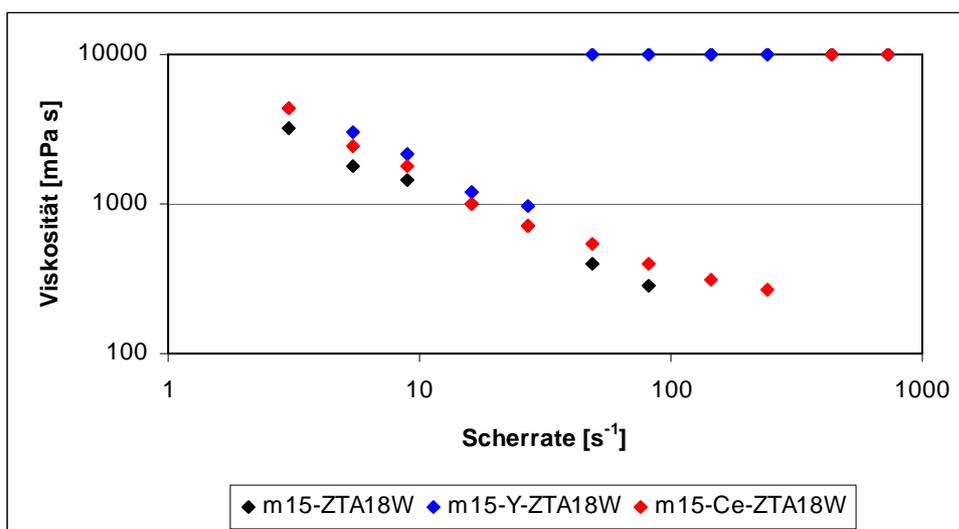


Abbildung 137: Viskosität von m-ZTA-Schlickern mit Wassergehalten von 18.-% bezogen auf den Al₂O₃-Feststoffgehalt, nach Evakuieren

Nach Sintern bei 1600 °C wurden die gleichen Parameter wie von Probe Al₂O₃_18,5W bestimmt. Die Ergebnisse der 4-Punkt-Biegefestigkeit sind in Abbildung 138 dargestellt. Die niedrigsten Festigkeiten werden für die mikro-ZTA-Keramiken mit ungestabilisiertem ZrO₂ gemessen, der Einsatz von Y-TZP führt zu einer Festigkeitssteigerung, der Zusatz von Ce-TZP führt zu vergleichbaren Festigkeiten, jedoch ist die Streuung der Messwerte hier etwas geringer.

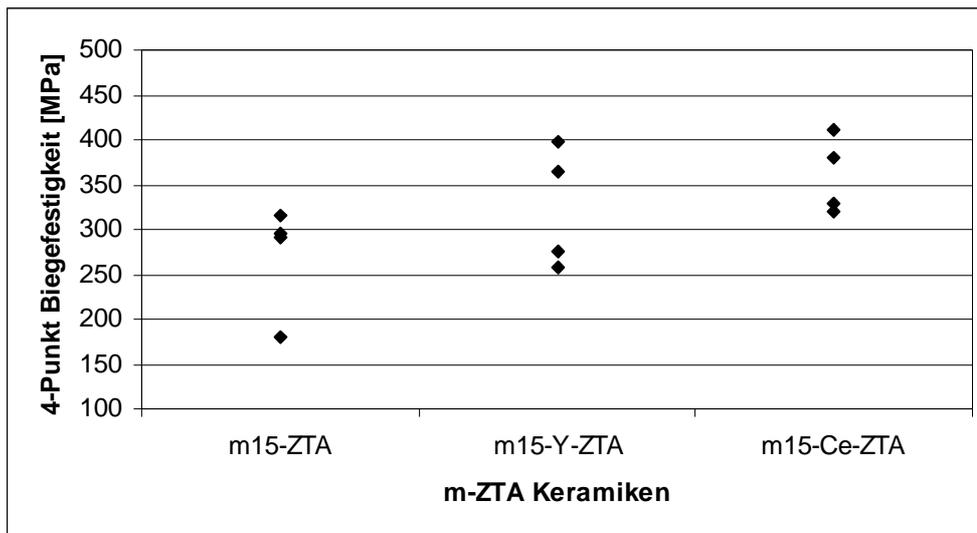


Abbildung 138: Biegefestigkeiten von unterschiedlichen m-ZTA-Keramiken

In Abbildung 139 sind die relativen Dichten bezogen auf die theoretische Dichte zusammengefasst. Alle Messwerte liegen über 97 % der theoretischen Dichte, die höchste relative Dichte wird von m15-Ce-ZTA erreicht, die beiden anderen Keramiken liegen im Mittel etwas darunter.

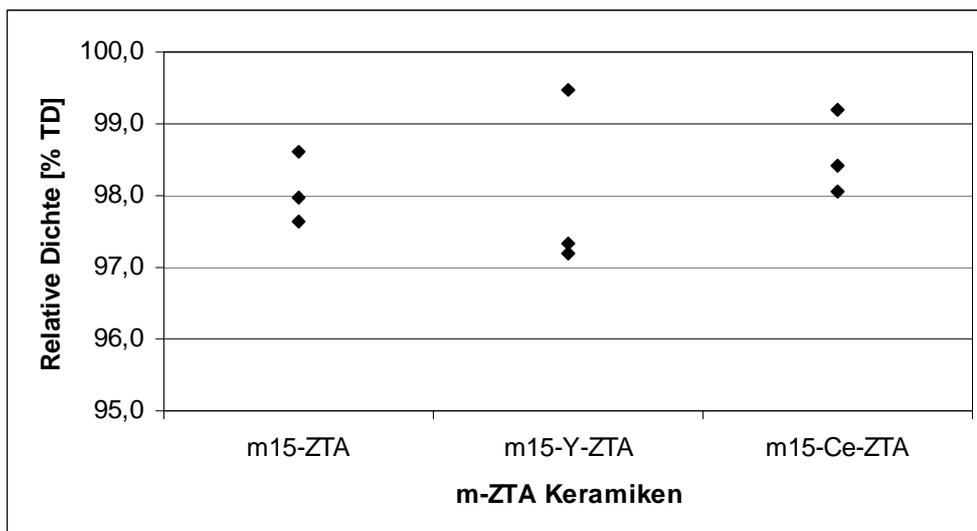


Abbildung 139: Relative Dichten von unterschiedlichen m-ZTA-Keramiken

In den folgenden drei Abbildungen sind Gefügaufnahmen der drei mikro-ZTA-Werkstoffe dargestellt. In Abbildung 140 beträgt die Vergrößerung 30-fach. Es sind keine größeren Poren erkennbar, bei Probe m15-Y-ZTA sind bereits in dieser Vergrößerung Al_2O_3 -Agglomerate erkennbar.

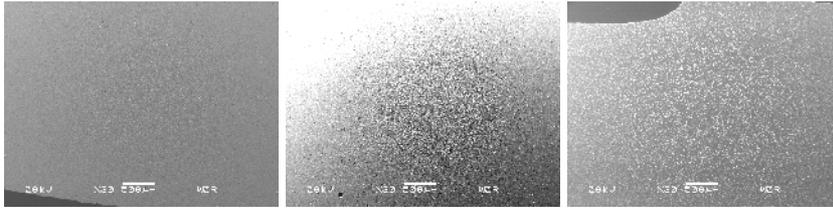


Abbildung 140: Gefügeaufnahmen von m-ZTA-Keramiken (30-fache Vergrößerung, thermisch geätzt), die bei 1600 °C für 2 Stunden gesintert wurden.
Links: m15-ZTA, Mitte: m15-Y-ZTA, rechts: m15-Ce-ZTA.

Bei höherer Vergrößerung werden auch in Probe m15-ZTA Al_2O_3 -Agglomerate erkennbar, deren Größe jedoch geringer ist (Abbildung 141). Probe m15-Ce-ZTA enthält deutlich größere ZrO_2 -Partikel, Al_2O_3 -Agglomerate sind nicht erkennbar.

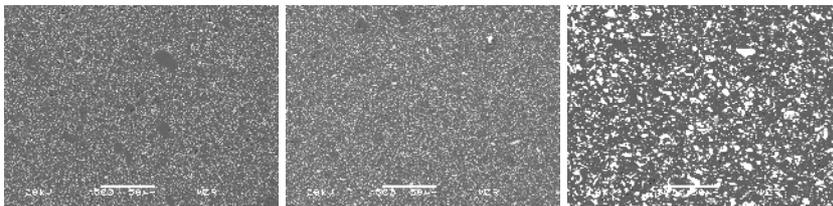


Abbildung 141: Gefügeaufnahmen von m-ZTA-Keramiken (500-fache Vergrößerung, thermisch geätzt), die bei 1600 °C für 2 Stunden gesintert wurden.
Links: m15-ZTA, Mitte: m15-Y-ZTA, rechts: m15-Ce-ZTA.

Die Probe mit reinem ZrO_2 (m15-ZTA) zeigt eine Mikroporosität mit Poren im Bereich von 1-2 μm . Die beiden Proben mit stabilisiertem ZrO_2 zeigen ein dichtes Mikrogefüge. Die kleinsten ZrO_2 -Gefügekorngrößen werden bei Probe m15-Y-ZTA gefunden, die mit Abstand größten ZrO_2 -Partikel enthält Probe m15-Ce-ZTA, was in Übereinstimmung mit der Literatur steht [98].

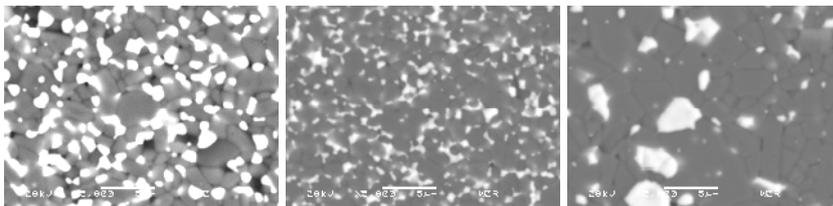


Abbildung 142: Gefügeaufnahmen von m-ZTA-Keramiken (5000-fache Vergrößerung, thermisch geätzt), die bei 1600 °C für 2 Stunden gesintert wurden.
Links: m15-ZTA, Mitte: m15-Y-ZTA, rechts: m15-Ce-ZTA.

Die quantitative Auswertung der Gefügekorngrößen ist nachfolgend dargestellt. Die subjektiven Eindrücke können weitgehend bestätigt werden: Die größten Al_2O_3 -Gefügekorngrößen liegen bei Probe m15-Ce-ZTA vor (siehe Abbildung 143), die Schwankungsbreite ist bei dieser Probe ebenfalls am höchsten. Die kleinsten Al_2O_3 -Gefügekorngrößen mit der geringsten Schwankungsbreite werden bei Probe m15-Y-ZTA gefunden.

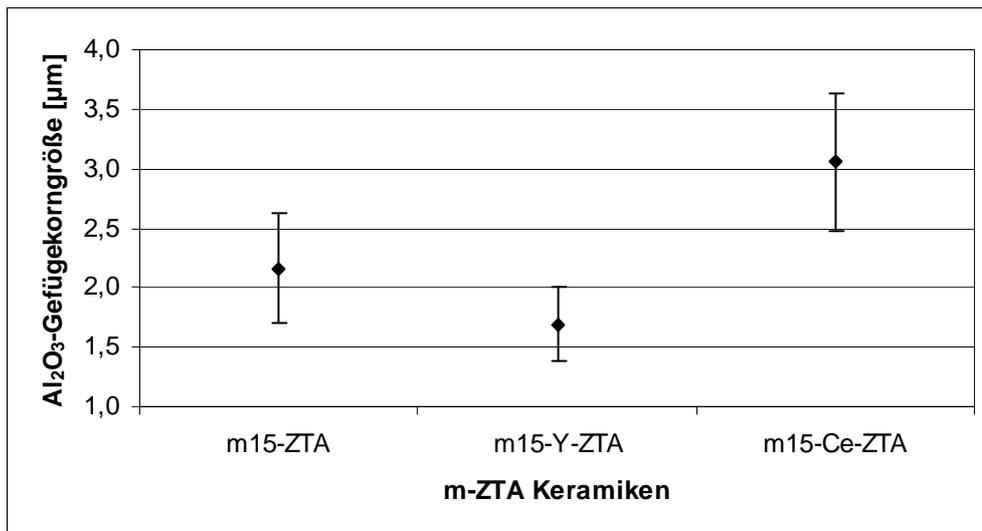


Abbildung 143: Al₂O₃-Gefügekorngrößen von m-ZTA-Keramiken mit unterschiedlichen ZrO₂-Rohstoffen

Der gleiche Trend ist bei den ZrO₂-Gefügekorngrößen erkennbar (siehe Abbildung 144).

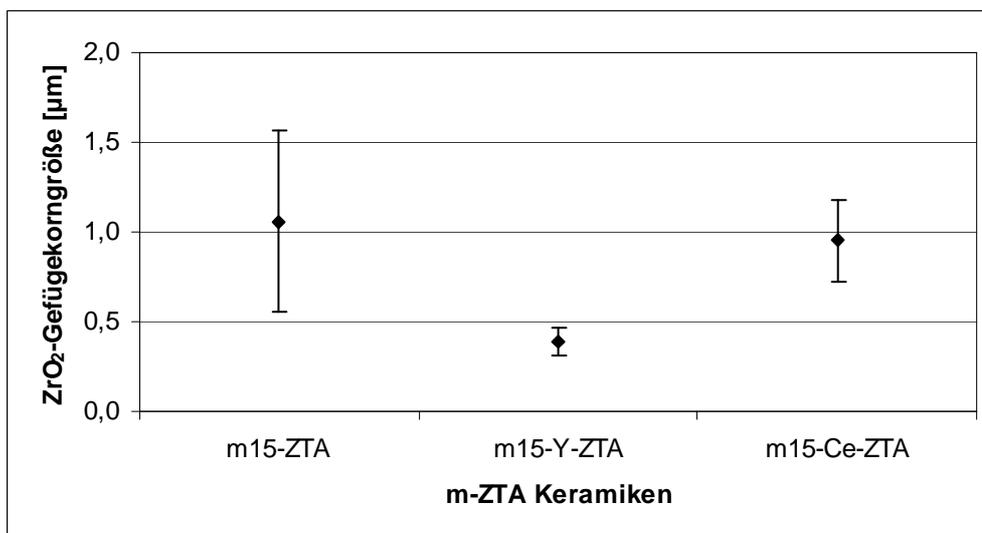


Abbildung 144: ZrO₂-Gefügekorngrößen von m-ZTA-Keramiken mit unterschiedlichen ZrO₂-Rohstoffen

Abschließend sind die Ergebnisse der drei mikro-ZTA-Keramiken in den drei folgenden Tabellen zusammengefasst:

Tabelle 59: Werkstoffeigenschaften von m15-ZTA-Keramiken nach Sintern bei 1600 °C

#	Biegefestigkeit [MPa]	Offene Porosität [Vol.-%]	Rohdichte [g/cm ³]	Relative Dichte [%TD]	Vickers-Härte [GPa]	E-Modul [GPa]	k _{IC} -Wert [MPa m ^{0,5}]
1	179	0,0	4,24	98,6	13,7	246	6,4
2	296	0,0	4,21	98,0	13,9	261	6,2
3	291	0,0	4,20	97,6	13,3		6,4
4	315				12,6		6,4
Mw	270	0,0	4,22	98,1	13,3	253	6,3
s	62	0,0	0,02	0,5	0,6	10	0,1

Tabelle 60: Werkstoffeigenschaften von m15Y-ZTA-Keramiken nach Sintern bei 1600 °C

#	Biegefestigkeit [MPa]	Offene Porosität [Vol.-%]	Rohdichte [g/cm ³]	Relative Dichte [%TD]	Vickers-Härte [GPa]	E-Modul [GPa]	k _{IC} -Wert [MPa m ^{0,5}]
1	276	0,0	4,18	97,3	17,5	334	6,1
2	258	1,8	4,17	97,2	17,3	325	6,0
3	397	0,0	4,27	99,5	15,7		6,0
4	366				17,5		5,8
Mw	324	0,6	4,20	98,0	17,0	329	6,0
s	68	1,0	0,05	1,3	0,9	7	0,1

Tabelle 61: Werkstoffeigenschaften von m15Ce-ZTA-Keramiken nach Sintern bei 1600 °C

#	Biegefestigkeit [MPa]	Offene Porosität [Vol.-%]	Rohdichte [g/cm ³]	Relative Dichte [%TD]	Vickers-Härte [GPa]	E-Modul [GPa]	k _{IC} -Wert [MPa m ^{0,5}]
1	379	0,0	4,24	98,1	13,7	306	6,5
2	330	0,0	4,29	99,2	14,1	286	6,4
3	320	0,0	4,25	98,4	13,7		6,5
4	412				15,0		6,5
Mw	360	0,0	4,26	98,6	14,1	296	6,5
s	43	0,0	0,02	0,6	0,6	14	0,0

5.5.2.2 Herstellung und Untersuchung eines optimierten mikro-ZTA-Schlickers

Wie in Kapitel 4.5.2.2 beschrieben, wurden mikro-ZTA-Schlicker im Attritor aufbereitet. Die Herstellung der Schlicker sowie deren weitere Verarbeitung und Sinterung erfolgte analog zu ZTA-Nanocompositkeramiken und Al₂O₃-Keramiken.

Nach Homogenisierung und Evakuierung wurde die Schlickerdichte der beiden Schlicker bestimmt. Auch hier wurde dem Schlicker durch die Vakuumbehandlung etwas Wasser entzogen (siehe Tabelle 62), weshalb die relative Schlickerdichte geringfügig korrigiert werden musste siehe (Tabelle 63).

Tabelle 62: Wasserentzug durch Verdunstung bei Vakuumbehandlung eines m-ZTA-Schlickers

#	Versatz	Gemessener Gesamt-wassergehalt [Ms.-%]	Eingewogener Gesamt-wassergehalt [Ms.-%]	Verdunstete Wassermenge [Ms.-%]
1	m15-ZTA18,5WA	15,9	16,0	0,1

Auch hier wurde die theoretische Schlickerdichte korrigiert, sodass folgende korrigierte relative Schlickerdichte bestimmt wurde:

Tabelle 63: Gemessene und relative Schlickerdichte von optimierten Al₂O₃-Schlickern

#	Versatz	Gemessene Schlickerdichte [g/cm ³]	Relative Schlickerdichte [%]	Korrigierte relative Schlickerdichte [%]
1	m15-ZTA18,5WA	2,75	98,6	98,5

Auch dieser Schlicker sollte nahezu blasenfrei sein.

In der folgenden Abbildung ist die Bruchfläche der Probe m15-ZTA18,5WA nach der Trocknung zu sehen:



m15-ZTA18,5WA

Abbildung 145: Bruchfläche einer getrockneten m-ZTA-Probe, mit optimierten Parametern hergestellt

Analog zu vorherigen Versuchen wurde nach Sintern bei unterschiedlichen Temperaturen und Haltezeiten die Brennschwindung von je 1 Probe in x- und y-Richtung gemessen (siehe Abbildung 146). Während bei einer Sintertemperatur von 1550 °C eine Abhängigkeit von der Haltezeit erkennbar ist, so kann ein solcher Trend bei den höheren Sintertemperaturen nicht ausgemacht werden.

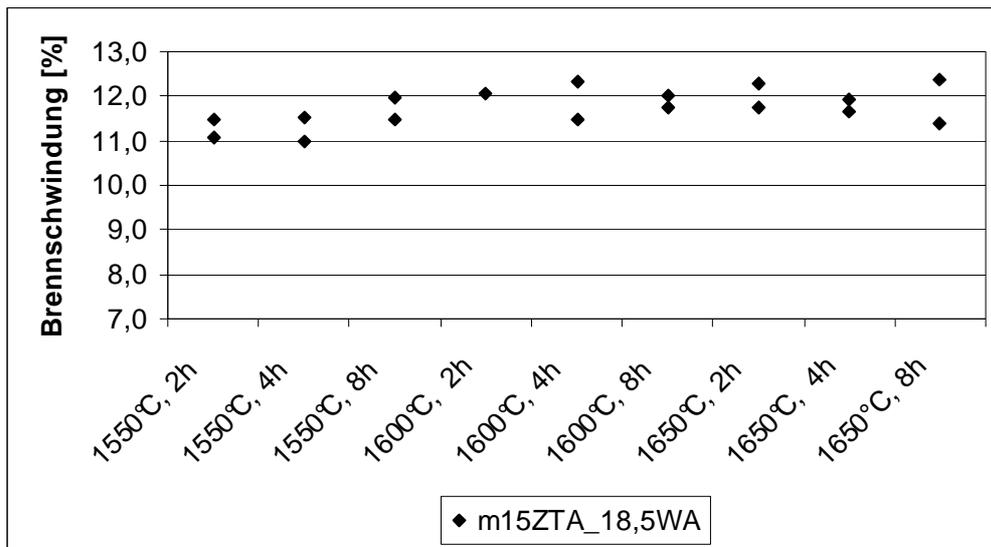


Abbildung 146: Brennschwindung von m-ZTA-Proben in Abhängigkeit von Sinterbedingungen

Wie bei den entsprechenden ZTA-Nanocompositkeramiken und Al_2O_3 -Keramiken wurde auch hier vor Bestimmung der Rohdichte die Sinterhaut entfernt. Abbildung 147 zeigt die relative Dichte in Abhängigkeit von den Sinterparametern. Die höchste relative Dichte wird bei einer Sintertemperatur von 1600 °C und einer Haltezeit von 2 Stunden erreicht. Deutliche Abhängigkeiten zwischen Sinterparameter und resultierender Dichte können nicht ausgemacht werden.

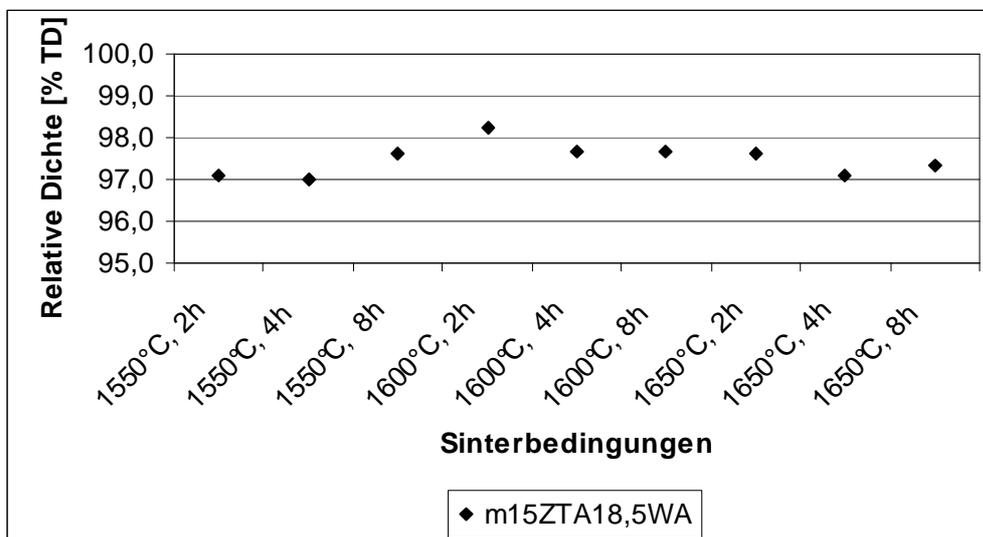


Abbildung 147: Relative Dichte von m-ZTA-Keramiken in Abhängigkeit von Sinterbedingungen

Passend zum Messwert der relativen Schlickerdichte und analog zu den bisherigen Ergebnissen von Schlickern aus dem Attritor, wurden keine großen Lunker im Gefüge gefunden (siehe Abbildung 148 links). Defekte oder Inhomogenitäten können auch bei 500-facher Vergrößerung nicht ausgemacht werden (siehe Abbildung 148 rechts).

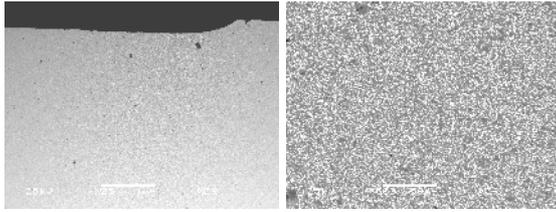


Abbildung 148: Gefügebildung einer m-ZTA-Keramik mit 25-facher Vergrößerung (links) und 50-facher Vergrößerung (rechts)

Analog zu den Versuchen aus Kapitel 5.4 und 5.5.1.2 folgen REM-Aufnahmen bei 5000-facher Vergrößerung. Von links nach rechts nimmt Sinter Temperatur von 1550 °C über 1600 °C bis 1650 °C zu, von unten nach oben steigt die Haltezeit von 2 über 4 bis 8 Stunden. Auch hier wurden die Proben, die bei 1550 °C gesintert waren, zusätzlich chemisch geätzt, um die Korngrenzen besser sichtbar zu machen.

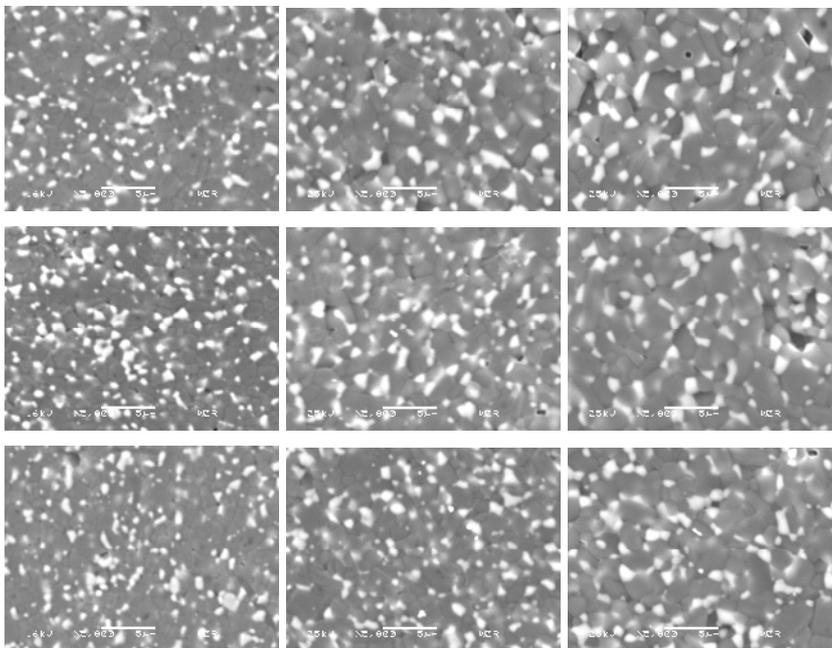


Abbildung 149: Gefügebildungen von m-ZTA-Keramiken (5000-fache Vergrößerung). Die Haltezeit steigt von unten nach oben an, die Sinter Temperatur von links nach rechts

Zur quantitativen Gefügebewertung ist in Abbildung 150 die Al_2O_3 -Gefügekorngröße gegen Sinter Temperatur und Haltezeit aufgetragen. Es zeigt sich mit zunehmender Sinter Temperatur und Haltezeit ein Trend zu größeren Al_2O_3 -Gefügekorngrößen. Hier scheint die Abhängigkeit von der Sinter Temperatur etwas höher zu sein, als von der Haltezeit. Die Schwankungsbreite der Messwerte nimmt mit steigender Sinter Temperatur etwas zu, was auf eine etwas breitere Gefügekorngrößenverteilung hindeutet.

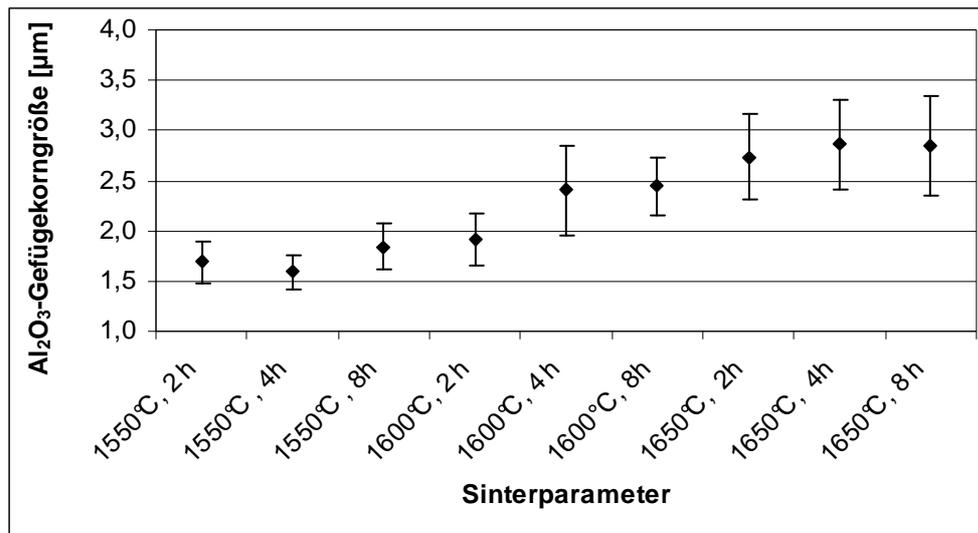


Abbildung 150: Al₂O₃-Gefügekorngrößen von m-ZTA-Keramiken, in Abhängigkeit ihrer Sinterparameter

Analog zu Kapitel 5.4 und 5.5.1.2 sind in Abbildung 151 die Al₂O₃-Gefügekorngrößen wieder als Contour-Plot dargestellt.

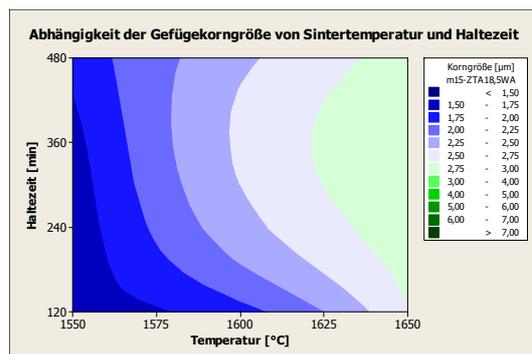


Abbildung 151: Al₂O₃-Gefügekorngrößen von ZTA-Mikrocompositkeramiken, in Abhängigkeit von Sinterparameter als Contour-Plot

Analog zu Probe n6-ZTA-A1-18,5WA wurde von Probe m15-ZTA18,5WA nach Sintern für 2 Stunden bei 1600 °C exemplarisch die thermische Dehnung bestimmt. In der folgenden Abbildung ist die relative Längenänderung gegen die Temperatur aufgetragen. Hier ist eine deutliche Umwandlung oberhalb von ca. 950 °C erkennbar.

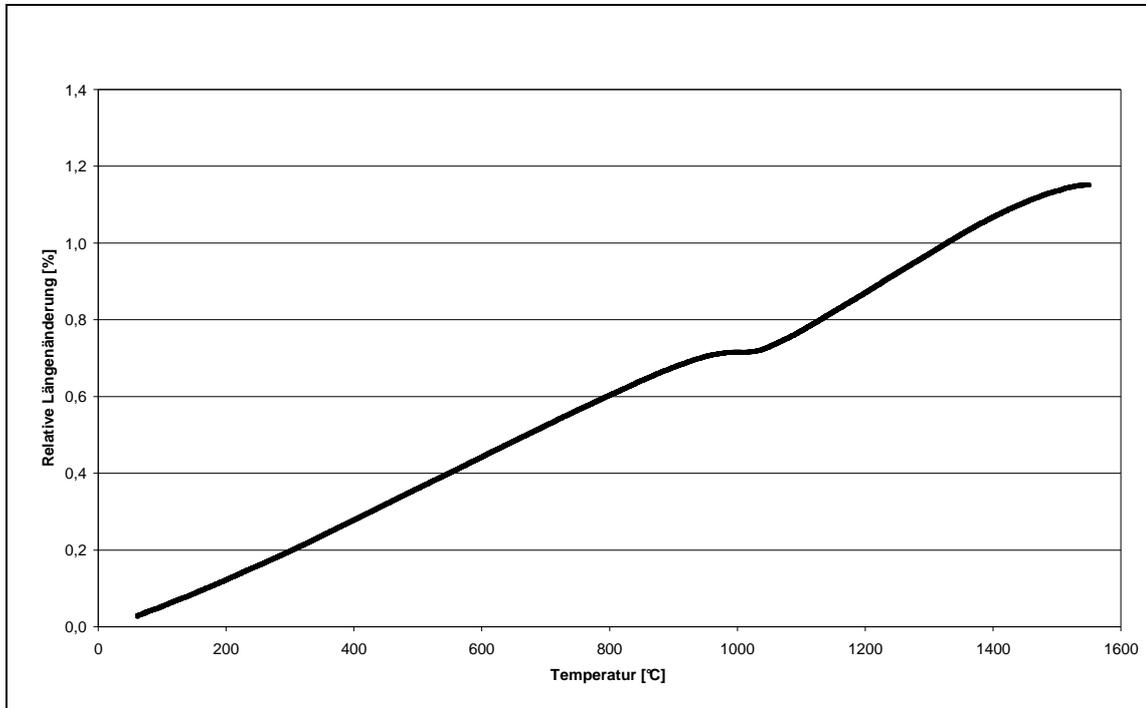


Abbildung 152: Relative Längenänderung von Probe m15-ZTA18,5WA nach Sintern für 2 Stunden bei 1600 °C

6 Diskussion

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse aus Kapitel 5 vor Stand der Forschung (Kapitel 2) diskutiert werden.

6.1 Optimierung von ZTA-Nanocompositschlickern

Das erste Ziel dieser Arbeit war es, einen keramischen Schlicker zu optimieren. Durch Absenken des Wassergehaltes, Optimierung des pH-Wertes und des Verflüssigers konnte ein ZTA-Nanocompositschlicker mit 5 Vol.-% nanoskaligem ZrO_2 hergestellt werden, dessen Feststoffgehalt bei 58,5 Vol.-% lag. Zur Herstellung von Vergleichsproben wurde ein Al_2O_3 -Schlicker optimiert, dessen Feststoffgehalt bei 56 Vol.-% lag. ZTA-Schlicker mit 15 Vol.-% mikroskaligem ZrO_2 (Baddeleyit, Y-TZP und Ce-TZP) lagen bei Feststoffgehalten von 55 Vol.-%. Bei einem optimierten Schlickersystem führt der Einsatz nanoskaliger Rohstoffe also nicht zwingend zu einer Verringerung des möglichen Feststoffgehaltes.

Wird ein Schlicker mit zu geringer Viskosität eingesetzt, so verteilen sich die nano- ZrO_2 -Partikel offensichtlich nicht homogen. Die ZrO_2 -Partikel verdichten sich wolkenartig innerhalb der Probe. Dieser Effekt wurde in der Literatur bisher nicht beschrieben. Alle Gefügebildungen von relevanten Artikeln zeigen die Al_2O_3 - und ZrO_2 -Körner vor dem Hintergrund ihrer Gefügekorngröße, also mit einer Vergrößerung von ca. 5000-fach. Es kann nur vermutet werden, dass durch die unterschiedlich geladenen Oberflächen der Al_2O_3 - und ZrO_2 -Partikel Abstoßungskräfte bestehen, die zu einer Separierung der beiden Phasen führen. Bei hoher Viskosität des Systems ist die Mobilität der Partikel stark eingeschränkt, sodass es nicht zu einer Entmischung kommen kann. Wäre der Grund in der Bewegung des Wassers zur Gipsform zu suchen, müsste ein kontinuierlicher Gradient gefunden werden, da das Gefüge im direkten Kontakt zur Gipsform mit der größten Wassermenge durchströmt wird. Dieser Effekt wird hier nicht gefunden. Ebenso wenig hängt die wolkenartige Verdichtung mit dem absoluten Wassergehalt zusammen, wie die Versuche in Kapitel 5.2.3.3 mit variiertem Wassergehalt zwischen 20 und 24 Ms.-% zeigen. Es zeigt sich weiterhin, dass die Optimierung eines ZTA-Nanocompositschlickers immer bezogen auf einen Rohstoff erfolgen muss. Der Austausch gegen alternative Al_2O_3 -Rohstoffe zeigt, dass das resultierende Gefüge deutliche Defizite bis hin zu der besagten wolkenartigen Ansammlung der ZrO_2 -Partikel aufweist (siehe Kapitel 5.3.3). Der Austausch des Aufbereitungsaggregates kann ähnliche Folgen haben: So zeigen die Gefüge der ZTA-Nanocompositkeramiken, die mit optimierter Verfahrenstechnik hergestellt wurden, auch die gerade besprochene wolkenartige Ansammlung der nano- ZrO_2 -Partikel im

Gefüge (siehe Kapitel 5.4). Dies ist offensichtlich auf die bessere Homogenisierungswirkung des Attritors zurückzuführen, was sich auch in den deutlich verringerten Agglomeraten widerspiegelt. Der Wechsel zwischen Trommelmühle und Somakon-Mischer ist jedoch problemlos möglich, bei beiden Aggregaten werden auch vergleichbare Defizite im Gefüge bezüglich Agglomerate gefunden. Es bleibt festzuhalten, dass der Einsatz nanoskaliger ZrO_2 -Partikel in einem gut optimierten System auch gut zu beherrschen ist, die Übertragung auf andere Rohstoffe und eine andere Mischtechnik ist offensichtlich nicht 1:1 möglich.

Durch Optimierung des Additivsystems von Schlickern, wurden in der Literatur Feststoffgehalte von bis zu 60 Vol.-% beschrieben [128, 132], wobei die Gießbarkeit in Gipsformen unter [132] offensichtlich nicht mehr gegeben war.

6.1.1 Einführung der relativen Schlickerdichte

Ein Parameter zur Charakterisierung keramischer Schlicker ist die Messung der Schlickerdichte, also der Masse, die ein definiertes Volumen Schlicker besitzt. Dieser Messwert ist als Litergewicht in der Silicatkeramik weit verbreitet (siehe z.B. [162]). In dieser Arbeit wurden die Dichten hergestellter Schlicker bestimmt und in Bezug zu ihrer theoretisch möglichen Dichte gesetzt. Bei idealen Bedingungen entspricht die gemessene Schlickerdichte dem theoretischen Wert, die relative Schlickerdichte beträgt also 100 %, geringere Werte entsprechen der enthaltenen Luftmenge. Dieser Ansatz wird auch unter [145] verwendet, ist jedoch im Bereich der Keramik weitgehend unbekannt. Da dem Schlicker durch die Evakuierung Wasser entzogen wird, muss dieser Verlust in der Berechnung berücksichtigt werden. Dieser Ansatz wurde in der hier vorliegenden Arbeit erfolgreich umgesetzt und stellt eine entscheidende Ergänzung zu [145] dar. Es konnte weiterhin die relative Schlickerdichte sehr gut mit der resultierenden Dichte des gesinterten Werkstoffes korreliert werden (siehe Abbildung 90). Da eine hohe Sinterdichte Grundlage für hohe Festigkeiten von ZTA-Keramiken darstellt [46], ist bereits durch Bewertung des Schlickers eine Aussage über die Festigkeit der gesinterten Keramik möglich.

Es kann zusammengefasst werden, dass das ursprüngliche Ziel eines möglichst hoch gefüllten Schlickers also um den Parameter einer hohen relativen Schlickerdichte erweitert werden muss, da nur hierdurch eine Aussage getroffen werden kann, wie viel Luft noch im Schlicker eingeschlossen ist. Dieser Ansatz ist in der Keramik weitgehend unbekannt und wird in der Praxis noch nicht angewendet.

6.1.2 Vermeidung von Luftblasen

In verschiedenen Versuchsserien wurden ZTA-Nanocompositschlicker hinsichtlich ihrer Verarbeitungsfähigkeit optimiert. Hier sollen Ergebnisse diskutiert werden, die letztendlich ein blasenfreies Gefüge zur Folge haben sollten.

Die Variation des Entschäumers verringerte die Lunkeranzahl zwar deutlich, führte aber noch nicht zum optimalen Ergebnis (siehe Abbildung 57 und Abbildung 58). Hier wurden noch viele Poren im Bereich von 2 mm gefunden. Durch Rühren des Schlickers bei Unterdruck konnte die Anzahl und Größe der Poren signifikant verringert werden (siehe Abbildung 59). Eine Verringerung des Druckes bis zu 100 mbar bei konstanter Rührdauer zeigte eine stetige Verringerung der Porenanzahl. Eine Verlängerung der Rührdauer bei 100 mbar führte zu einer weiteren Verringerung und Verkleinerung von Lunkern. Durch Rühren von bis zu 40 Minuten bei 100 mbar konnte die Anzahl und Größe der sichtbaren Poren am Anguss der Proben weiter verringert werden, typische Porengrößen lagen unter 1 mm, bei einer Evakuierdauer von 40 Minuten wurden im Angussbereich gar keine Lunker gefunden.

Ein Rühren unter Vakuum kann zum Verdunsten von Wasser aus dem Schlicker führen, da der Dampfdruck mit sinkendem Umgebungsdruck steigt. Exemplarisch wurden Schlicker nach einer Vakuumbehandlung von 30 Minuten bei fallendem Druck hinsichtlich ihres Wassergehaltes untersucht. Es wurde festgestellt, dass dem Schlicker erst bei einem Druck <200 mbar Wasser entzogen wird (siehe Tabelle 44). Eine zu lange Evakuierdauer bei 100 mbar würde den Wassergehalt des Schlickers also zu weit reduzieren, wodurch seine Viskosität deutlich ansteigen würde. Dies hat einerseits die Folge, dass Luftblasen schlechter entweichen können, andererseits verringert sich die Gießbarkeit des Schlickers.

Als Konsequenz wurden Versuche mit einem alternativen Mischersystem (Somakon-Mischer) durchgeführt. Die Anzahl von Lunkern ist bedeutend höher als bei Nutzung der Trommelmühle (siehe Abbildung 153 im direkten Vergleich). Diese Proben wurden für 2 Stunden bei $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ gesintert. Gemessene Dichten von $<88\%$ TD belegen, dass die so hergestellten Keramiken kein Potential für weitere Untersuchungen bieten (siehe Abbildung 72).

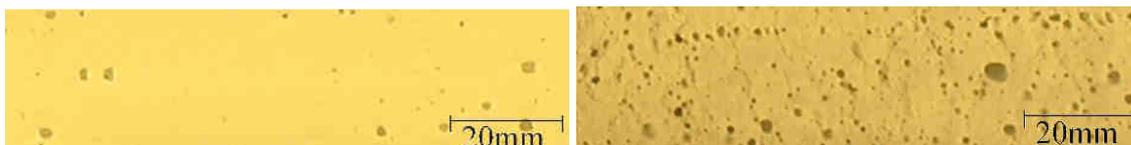


Abbildung 153: Vergleich von Bruchflächen nach Aufbereitung für 2 Stunden in der Trommelmühle (links) und nach 15 Minuten im Somakon-Mischer (rechts), jeweils bei Normaldruck

Versuche zum Einsatz von Vakuum und variierten Mischzeiten im Somakon-Mischer zeigen auch hier, dass ein Druck von 100 mbar zu einer deutlichen Reduktion von Lunkeranzahl und -größe führt (siehe Abbildung 154).



Abbildung 154: Vergleich von Bruchflächen nach einer Vakuumbehandlung von 20 Minuten bei 100 mbar. Links: Aufbereitung in der Trommelmühle, rechts: Aufbereitung im Somakon-Mischer

Allerdings werden auch nach der maximal untersuchten Nachbehandlungsdauer von 20 Minuten geringere relative Schlickerdichten gemessen, als bei Nutzung der Schlicker aus der Trommelmühle, die im Vakuumgießschrank behandelt wurden. Die gemessenen Viskositäten liegen auf geringerem Niveau, was darauf schließen lässt, dass im Somakon-Mischer weniger Wasser aus dem Schlicker verdampft ist. In Tabelle 47 sind die Masseverluste der unterschiedlich aufbereiteten Schlicker aus den Somakonmischversuchen aufgelistet. Es zeigt sich, dass mit zunehmender Mischdauer bei Normaldruck Wasser aus dem Schlicker entfernt wird. Dies ist mit einer Erhöhung der Temperatur durch die Reibungswärme im Mischer zu erklären. Hierdurch verdunstet Wasser, was am Gehäusedeckel kondensiert ist. Eine Verringerung des Druckes während der Mischung zeigt keinen eindeutigen Masseverlust.

Die Bewertung von Bruchflächen zur Beantwortung der Frage, wie groß die noch vorhandenen Lunker sind, ist auf Grund des Bruchbildes schwierig. Es scheint jedoch, als wären nach einer Vakuumbehandlung von 20 Minuten bei 100 mbar keine Lunker mehr sichtbar (siehe Abbildung 71 unten).

Ein schnelleres Entgasen des Schlickers kann durch Verringerung der Viskosität erreicht werden. Da die Optimierung des Schlicker hinsichtlich des Additivsystems bereits erfolgt war, bleibt noch die Erhöhung des Wassergehaltes zur Verringerung der Viskosität (siehe Kapitel 4.2.3.4). Dies führt zu einer unvollständigen Dispergierung der Al_2O_3 -Partikel. Es werden fühlbare Agglomerate im Schlicker gefunden, die auch in den gesinterten Proben wieder gefunden werden konnten. Offensichtlich ist bei der Arbeit mit dem Somakon-Mischer eine hochviskose Masse für ein optimales Mischergebnis notwendig. Die hohen Scherkräfte führen zu einer wirksamen Zerteilung von Agglomeraten im Rohstoff. Deshalb wurden weitere Schlicker mit einem Wassergehalt von 18 Ms.-% homogenisiert und erst anschließend weiter verdünnt. Die Erhöhung des Wassergehaltes auf Werte von bis zu 24 Ms.-% führen erwartungsgemäß zu einer Verringerung der Viskosität. Darüber hinaus wird durchweg eine Erhöhung der relativen Schlickerdichte festgestellt, was für einen blasenfreieren Schlicker spricht (siehe Tabelle 48).

Durch Einsatz eines Attritors zur Schlickeraufbereitung wurde höhere Scherenergie eingebracht, was offensichtlich zu einer stärkeren Verflüssigung führte. Der Feststoffgehalt der so hergestellten Schlicker war mit 60-61 Vol.-% sehr hoch. Wie bereits weiter oben beschrieben, führt eine zu geringe Viskosität von ZTA-Nanocompositschlickern dazu, dass sich die ZrO_2 -Partikel nicht homogen sondern wolkenförmig im Al_2O_3 -Gefüge verteilen. Dieser Effekt wurde bei Probe n6-ZTA-A4-18,5WA festgestellt (siehe Abbildung 112 rechts) und sogar eine Zonierung mit höheren ZrO_2 -Gehalten zur Probenaußenseite hin wurde bei den Schlickern n6-ZTA-A1-18,5WA und n6-ZTA-A4-18,5WA gefunden.

Nach Optimieren aller Parameter wurden verarbeitungsfähige ZTA-Nanocompositschlicker hergestellt, deren Feststoffgehalt bei 60-61 Vol.-% lag. Bezogen auf den gesinterten Werkstoff entspricht dies einer relativen Schlickerdichte

von 69-70 %TD. In Veröffentlichungen, wo mit ähnlichen Systemen gearbeitet wurde, finden sich Feststoffgehalte von 40 Vol.-% [107] und 50 Vol.-% [149]. Die Eigenschaften der dort hergestellten Keramiken sind jedoch als schlecht zu bewerten.

Es bleibt festzuhalten, dass mittels Somakon-Mischer sehr schnell Schlicker hergestellt werden konnten, deren relative Schlickerdichte sehr hoch war. Noch höhere relative Schlickerdichten wurden mittels Attritor erzielt, hier muss der Wassergehalt zugunsten eines homogenen Gefüges jedoch reduziert werden.

6.1.3 Berechnung der Entlüftungsdauer

Wie in Kapitel 2.8.1.1 beschrieben, besitzen keramische Schlicker wie sie hier untersucht werden ein strukturviskoses Verhalten. Vor allem bei kleinen Scherraten ist der strukturviskose Effekt sehr deutlich (siehe Abbildung 125 und Abbildung 137). Ein kommentarloser Vergleich von Viskositätswerten besitzt demnach keine Aussagekraft. Aus diesem Grund wurden alle Viskositätswerte in der hier vorliegenden Arbeit auf eine Scherrate von 146 s^{-1} bezogen. Es war zu erwarten, dass eine Erhöhung des Wassergehaltes zu einer Verringerung der Viskosität führt. Bei sehr geringen Wassergehalten an der unteren Verarbeitungsgrenze des Schlickers, ist dieser Effekt sehr deutlich: Je höher der Wassergehalt wird, umso geringer wirkt er sich auf die Viskosität aus (siehe Abbildung 49). Verwendbare Literaturangaben zur Viskosität extrem hoch gefüllter oxidkeramischer Schlicker sind nicht sehr häufig. Unter [146] wurden Messwerte von $<100 \text{ mPa s}$ für Gelcastingschlicker gemessen. Die Viskositäten von Schlickern in [149] liegen bei ca. 200 mPa s , die resultierenden Eigenschaften nach Sintern sind nicht besonders gut. Viskositäten von verarbeitungsfähigen Schlickern in der vorliegenden Arbeit lagen unter 1000 mPa s , die n5-ZTA-Schlicker mit Feststoffgehalt von 58 Vol.-% zwischen 550 und 800 mPa s , je nach Aufbereitung der Schlicker. Sie können also als vergleichsweise hoch eingestuft werden. Eine deutliche Verringerung würde für die hier untersuchten Schlicker eine wolkenartige Zusammenballung der ZrO_2 -Partikel im Gefüge bedeuten, wie es weiter oben beschrieben wird. Es scheint also, dass der gewählte Viskositätsbereich für die hier verwendeten Rohstoffe und Verfahrenstechnik als optimal anzusehen ist.

Bei vergleichsweise hoher Viskosität und hohem Feststoffgehalt ist das Entfernen von eingeschossener Luft zunehmend ein Thema, da diese Luftblasen im Gefüge der gesinterten Keramik Fehlstellen bilden, die die Festigkeit sehr deutlich senken. Eigentlich haben Luftblasen das Bestreben, aus dem Schlicker auszutreten, da ihre Dichte viel geringer ist als die des Schlickers, sie somit einen großen Auftrieb besitzen. Dem entgegen steht jedoch die Viskosität des Schlickers. Wie in Kapitel 2.8.1.1 beschrieben, kann durch Kenntnis von Viskosität und Dichte des Schlickers abgeschätzt werden, wie groß die verbliebenen Luftblasen nach einer vorgegebenen Entlüftungsdauer sind (Formel (13)). Hierzu wurde davon ausgegangen, dass ein Behälter mit einer Füllhöhe von 100 mm benutzt wurde. Bezogen auf Schlicker n5-ZTA_18WT (siehe Tabelle 42) wurde die maximale Porengröße nach

unterschiedlichen Entlüftungszeiten berechnet und grafisch aufgetragen (siehe Abbildung 155). Die schwarzen Punkte stellen Ergebnisse bei einer Viskosität von 695 mPa s dar, wie sie für diesen Schlicker bei einer Scherrate von 146 s^{-1} gemessen wurde.

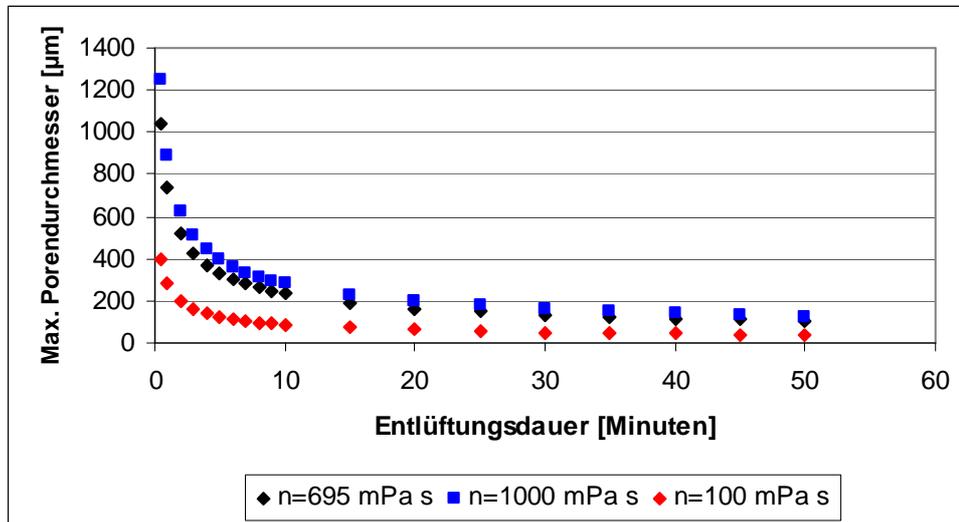


Abbildung 155: Auftragung des maximalen Porendurchmessers gegen die Entlüftungsdauer von Schlicker n5-ZTA18WT

Die hier bewerteten Untersuchungen stehen in grundsätzlicher Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Wäsche et al. [146] wo mit 54 mbar ein noch stärkerer Unterdruck verwendet wurde. Mit Hilfe der Schlickerdichte und dessen Viskosität können notwendige Entlüftungszeiten abgeschätzt werden, die zu einem blasenfreien Schlicker führen. Der Verlauf der Kurve konnte hier nicht nachvollzogen werden, da nach Vakuumbehandlungszeiten von z.B. 10 Minuten bei 100 mbar noch Lunker im Millimeterbereich gefunden wurden.

Durch Einsetzen der Parameter aus der Veröffentlichung und eigenes Auftragen konnten Gleichungen mit Bestimmtheitsmaßen ermittelt werden:

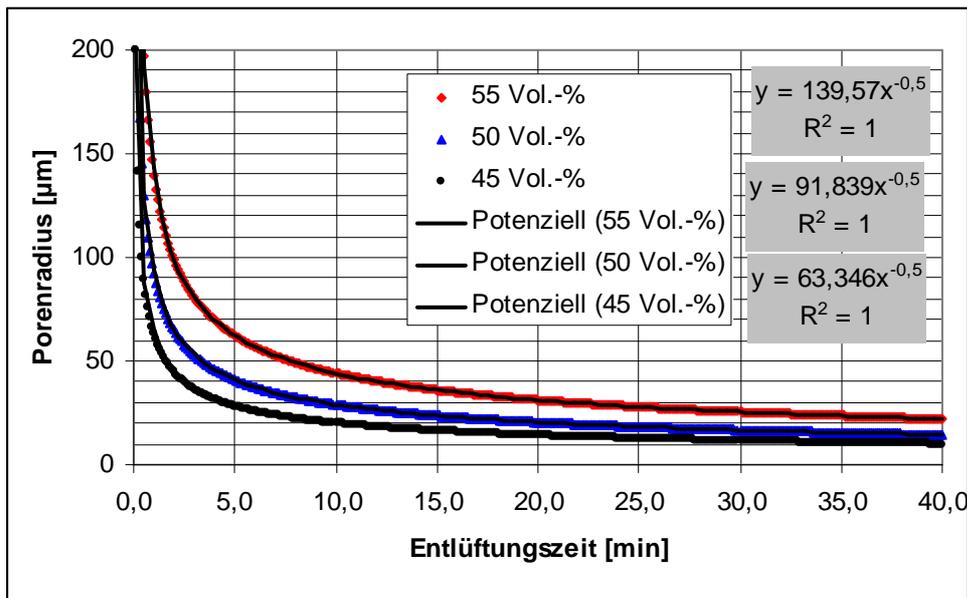


Abbildung 156: Abhängigkeit der maximalen Blasengröße in einem Gelcasting-Schlicker von der Entlüftungsdauer nach [146]

Auf Basis der grafischen Auftragung kann Formel (13) wie folgt vereinfacht und auf die praktikablere Größe des Porendurchmessers gebracht werden:

$$d_{\max} = 46,924 \sqrt{\frac{\eta_{\text{Schlicker}}}{t \cdot \rho_{\text{Schlicker}}}} \quad \text{Formel (14)}$$

Durch Kenntnis der Schlickerdichte und dessen Viskosität kann jetzt abgeschätzt werden, wie groß die maximalen Blasen bei einer variablen Entlüftungsdauer sind. Durch einfaches Umformen der Gleichung kann die Aussage erhalten werden, wie lange ein Schlicker evakuiert werden muss, bis eine maximale Blasengröße d_{\max} erreicht ist:

$$t = \frac{46,924^2 \cdot \eta_{\text{Schlicker}}}{d_{\max}^2 \cdot \rho_{\text{Schlicker}}} \quad \text{Formel (15)}$$

Für eine maximale Porengröße von $d=50 \mu\text{m}$ kann die Formel noch weiter vereinfacht werden:

$$t = 0,88 \frac{\eta_{\text{Schlicker}}}{\rho_{\text{Schlicker}}} \quad \text{Formel (16)}$$

Durch Einsetzen der gemessenen Viskosität und Dichte von Schlicker „n5-ZTA_18WS300/2“ ergibt sich eine Zeit von 176 Minuten. Der Unterschied zur Arbeit von [146] besteht darin, dass dort mit einer maximalen Feststoffkonzentration von 55 Vol.-% und einem Entlüftungsdruck von 54 mbar gearbeitet wurde. Die Feststoffkonzentration von Schlicker „n5-ZTA_18WS300/2“ beträgt 57,9 Vol.-%, die Entlüftung erfolgt standardmäßig bei 100 mbar. Die berechnete Zeit liegt deutlich über den hier angewendeten Entlüftungszeiten. Vor dem Hintergrund einer effektiven Schlickerherstellung ist ein weiterer Bearbeitungsschritt von fast 3 Stunden kritisch zu bewerten. Dazu kommt, dass während der Rührzeit unter Vakuum eine deutliche Menge Wasser verdunstet, was das Entweichen von Luftblasen deutlich erschwert. Der Einfluss der Gefügekorngröße auf Eigenschaften von Keramiken ist ein zentraler Aspekt dieser Arbeit. Die Minimierung der Al_2O_3 -Gefügekorngröße von beispielsweise 5 auf 2 μm in Kombination mit Poren im Bereich von 50 μm ist sinnlos. Zur Verringerung der maximalen Porengröße müsste die Evakuierdauer also noch weiter verlängert werden, wobei die Dauer mit abnehmender Porengröße einer Wurzel-t-Funktion entsprechend überproportional zunimmt (siehe Abbildung 156).

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die berechneten Zeiten als nicht praktikabel zu bewerten sind. Weitere Versuche bei geringerem Absolutdruck, eine vollständige Aufbereitung unter Vakuum, ggf. auch der Austausch der Atmosphäre gegen Argon [163] könnte helfen Poren zu vermeiden. An dieser Stelle soll betont werden, dass das Thema der optimalen Schlickeraufbereitung zu Beginn der Arbeit nicht im Fokus stand. Im Laufe der Zeit wurden jedoch viele Arbeiten zur Optimierung von Schlickern durchgeführt, um das eigentliche Thema zur Wirkung der nanskaligen ZrO_2 -Partikel auf Keramiken bearbeiten zu können. Deshalb werden an dieser Stelle nicht gelöste Probleme in Kauf genommen.

6.2 Bewertung der Aufbereitung von ZTA-Nanocompositeschlickern anhand des gesinterten Gefüges

Nach den makroskopischen Beobachtungen soll jetzt das Gefüge der gesinterten Keramiken vor dem Hintergrund der Schlickeraufbereitung bewertet werden. Es werden Untersuchungsergebnisse von Proben diskutiert, die für 2 Stunden bei 1600 °C gesintert wurden.

In Abbildung 62 bis Abbildung 66 sind Gefügaufnahmen von ZTA-Nanocompositkeramiken dargestellt, die im Somakon-Mischer hergestellt wurden. Es lassen sich hieran drei Klassen zur Bewertung einteilen:

- Lunker bzw. Luftblasen im Größenbereich bis 1 mm: Am besten darstellbar in 25-facher, bzw. 30-facher Vergrößerung
- Al_2O_3 -Agglomerate im Größenbereich von 50 μm : Am besten sichtbar in 500-facher Vergrößerung
- Homogene Verteilung der ZrO_2 -Nanopartikel: 5000-fache Vergrößerung

Die gefundenen Lunker können durch Vakuumbehandlung sehr stark eingeschränkt oder sogar eliminiert werden, wie dies in Abbildung 79 für einen Schlicker aus dem Somakon-Mischer und in Abbildung 140 für Schlicker aus der Trommelmühle zu sehen ist.

Die Al_2O_3 -Agglomerate finden sich in allen ZTA-Schlickern, die mittels Trommelmühle oder Somakon-Mischer hergestellt wurden. Im Falle der Trommelmühle ist dies damit erklärbar, dass Kugeln mit Durchmesser von 20-30 mm verwendet wurden. Eine Zerkleinerungswirkung bei Kugelmühlen findet nur zwischen den Flächen zweier Kugeln oder zwischen den Kugeln und der Behälterwand statt. Die Größe der Zwickel zwischen den Kugeln nimmt mit dem Kugeldurchmesser zu. Bei einer Mahldauer von 2-3 Stunden und einem Mahlkugeldurchmesser von 20-30 mm ist davon auszugehen, dass nicht alle Al_2O_3 -Agglomerate zerkleinert werden. Eine Verlängerung der Mahldauer würde hier zu besseren Ergebnissen führen, eine Verkleinerung der Mahlkugeln führt zu einer Verschlechterung der Mahlwirkung [11]. Im Falle des Somakon-Mischers reicht die aufgewendete Scherwirkung offensichtlich nicht aus, um die Al_2O_3 -Agglomerate zu zerkleinern. Wie in Kapitel 2.8.1.2 beschrieben, ermöglicht die Nutzung eines Attritors einen höheren Energieeintrag in den Schlicker. Durch dessen Einsatz und anschließende Vakuumbehandlung konnten große Lunker vermieden werden. Weiterhin war es tatsächlich möglich, die Al_2O_3 -Agglomerate auf eine maximale Größe von ca. 10-20 μm zu verringern (siehe Abbildung 113). Im Unterschied zu den vorherigen Aufbereitungsversuchen sind hier jedoch auch in den Agglomeraten ZrO_2 -Partikel zu finden, was dafür spricht, dass während der Schlickeraufbereitung die Al_2O_3 -Agglomerate aufgeschlossen wurden.

6.3 Gefügedesign

Im Rahmen dieser Arbeit wurden reine Al_2O_3 -Keramiken aus mikroskaligen Rohstoffen unter vergleichbaren Bedingungen hergestellt (siehe Kapitel 4.5.1 und 5.5.1). Es wurden mittlere Festigkeiten von 250 MPa, eine relative Dichte von 98,8 %TD sowie ein k_{IC} -Wert von 6,0 MPa $\text{m}^{0,5}$ bestimmt. Im Gefüge wurde mittels Linienschnittverfahren eine mittlere Al_2O_3 -Gefügekorngröße von 3,2 μm gemessen, die hiermit gemessene maximale Gefügekorngröße lag bei 12,1 μm . Nach Formel (1) liegt somit übertriebenes Kornwachstum vor. Diese Werte stellen den internen Benchmark dar. Im Vergleich zu Literaturwerten [21] und mit dem Werkstoff C799 lt. einer Veröffentlichung des

Verbandes der Keramischen Industrie e.V. [164], ist die Festigkeit etwas geringer, was mit der geringeren relativen Dichte begründet werden kann.

Durch den Zusatz von nanoskaligen ZrO_2 -Partikeln kann das Gefüge einer Al_2O_3 -Keramik beeinflusst werden. Dieser Aspekt soll in diesem Kapitel behandelt werden.

6.3.1 Einfluss von ZrO_2 -Nanopartikeln auf das Gefüge von Al_2O_3 -Keramiken

In Kapitel 5.3.1 wurden Ergebnisse von ZTA-Nanocompositkeramiken mit variiertem ZrO_2 -Gehalt vorgestellt. In Abbildung 157 ist die Al_2O_3 -Gefügekorngröße in Abhängigkeit vom ZrO_2 -Gehalt aufgetragen. Bereits durch Zusatz von 3 Vol.-% nano- ZrO_2 kann ein signifikanter Effekt auf die Al_2O_3 -Gefügekorngröße erreicht werden. In Relation zum Ausgangswert von $3,17 \mu\text{m}$ wird ein Wert von $2,16 \mu\text{m}$ erreicht, was eine Verringerung um 32 % bedeutet. Die Steigerung des ZrO_2 -Gehaltes auf Werte bis 7 Vol.-% führt zu keiner signifikanten Verringerung der Al_2O_3 -Gefügekorngröße. Erst ab Gehalten >8 Vol.-% macht sich ein deutlicherer Effekt bemerkbar. In der Literatur kann gelesen werden, dass bereits die Zugabe von 1 Vol.-% zu einer deutlichen Verringerung der Al_2O_3 -Gefügekorngröße führt [92].

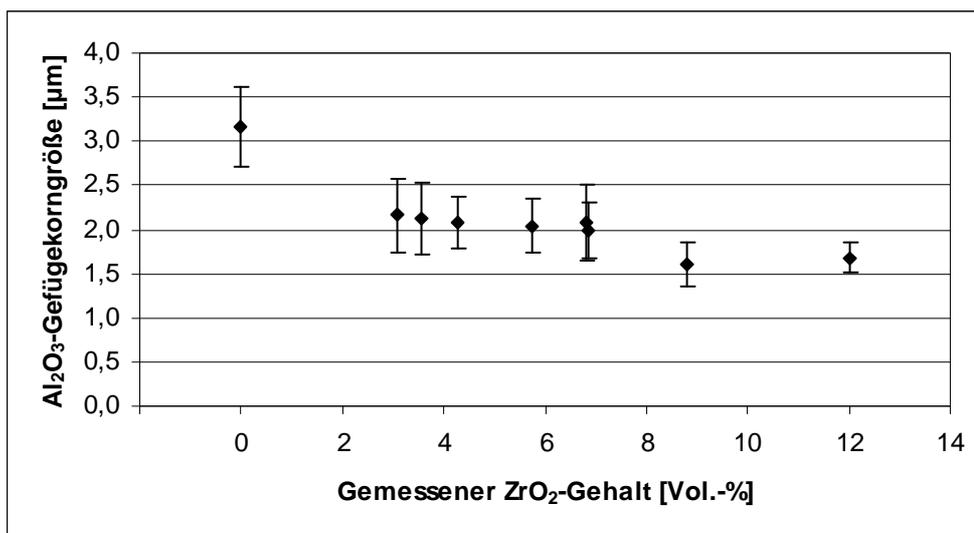


Abbildung 157: Abhängigkeit der Al_2O_3 -Gefügekorngröße vom ZrO_2 -Gehalt einer ZTA-Nanocompositkeramik

6.3.1.1 Besetzen von Tripelpunkten

In Kapitel 2.7 wurden Theorien vorgestellt, die das Hemmen des Al_2O_3 -Kornwachstums im ZTA-Gefüge erklären sollen. Die erste Theorie basiert auf Besetzung von Tripelpunkten im Al_2O_3 -Gefüge mit ZrO_2 -Partikeln. Mit Formel (5) kann die ZrO_2 -Zugabemenge abgeschätzt werden, die notwendig ist, um alle Tripelpunkte im ZTA-Gefüge zu besetzen. Gemäß [20] kann man hierzu einen 14-flächigen Oktaederstumpf („Kelvin-Schaum“) mit höchster Raumerfüllung nutzen. Als zweite Geometrie kann ein 12-seitiger Polyhedron genutzt werden, der

typischerweise genutzt wird um gleich große Körner in einem Polykristall darzustellen. Die notwendige ZrO_2 -Zugabemenge kann nun als Funktion des Al_2O_3 - ZrO_2 -Korngrößenverhältnisses dargestellt werden (siehe Abbildung 158). Mit geringer werdendem Unterschied in der Korngröße nimmt die notwendige ZrO_2 -Menge überproportional zu – das Verhältnis geht in dritter Potenz in die Gleichung ein. In der vorliegenden Arbeit wurden ZTA-Keramiken sowohl aus nanoskaligem wie aus mikroskaligem ZrO_2 hergestellt. Gemäß Kapitel 3.1 liegt die mittlere Korngröße des Al_2O_3 bei $0,5\ \mu m$, die des nanoskaligen ZrO_2 bei $0,072\ \mu m$. Das Kornverhältnis Al_2O_3 - $nZrO_2$ liegt somit bei 6,9, was nach Formel (5) eine ZrO_2 -Zugabemenge von 1,0 bis 1,9 Vol.-% erfordert, um alle Tripelpunkte zu besetzen (je nach zugrunde gelegter Geometrie). Die mittlere Korngröße des mikroskaligen Baddeleyit beträgt $0,86\ \mu m$, was ein Al_2O_3 - $mZrO_2$ -Verhältnis von lediglich 0,6 bedeutet. Hier beträgt die ZrO_2 -Zugabemenge zwischen 94,3 und 96,9 Vol.-% um alle Tripelpunkte zu besetzen. Laut den Autoren sollte das Al_2O_3 - ZrO_2 -Verhältnis nicht größer 5 sein, da ansonsten die Agglomeration der ZrO_2 -Partikel in den Zwickeln der Al_2O_3 -Körner begünstigt wird. Dieser Wert wird im Falle der ZTA-Nanocompositkeramiken überschritten, was eine gute Begründung dafür sein könnte, warum sich die ZrO_2 -Gefügekorngrößen zwischen den ZTA-Nanocompositkeramiken und den mikro-ZTA-Keramiken nicht extrem unterscheiden, wie sie es aufgrund ihrer Ausgangskorngrößen tun sollten (siehe Abbildung 114 und Abbildung 149). Es kann also festgehalten werden, dass ein zu großer Unterschied in der Ausgangskorngröße der beiden Oxide nachteilig für die Besetzung der Tripelpunkte ist, was die Effektivität der Kornwachstumshemmung verringert. Das Modell setzt natürlich voraus, dass alle Partikel optimal homogenisiert werden und das Kornwachstum mittels Koaleszenz erfolgt.

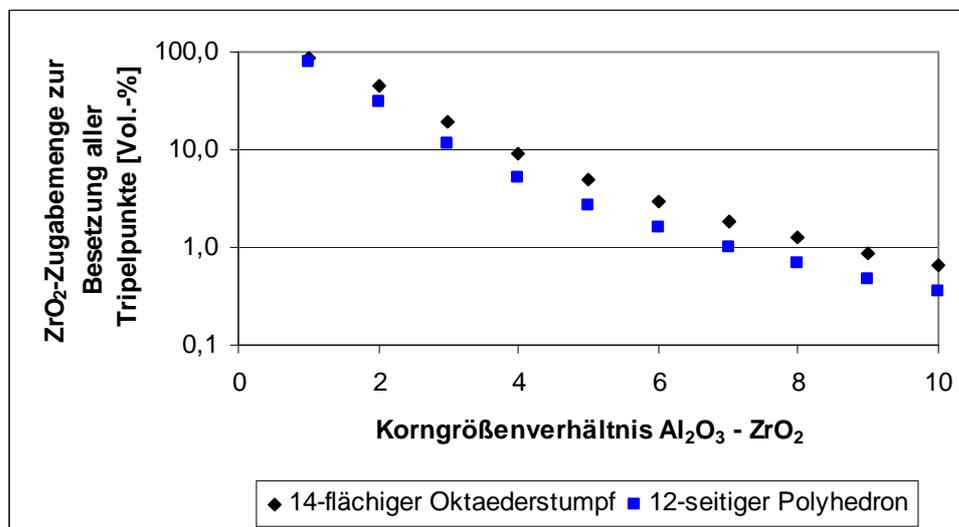


Abbildung 158: Abhängigkeit der ZrO_2 -Zugabemenge vom Al_2O_3 - ZrO_2 -Korngrößenverhältnis

Die Bewertung der Tripelpunktbesetzung ergab, dass bei einem gemessenen ZrO_2 -Gehalt von 12 Vol.-% die Besetzung bei 70 % liegt. Durch lineare Interpolation kann eine 100 %-Besetzung bei einem nano- ZrO_2 -Gehalt von ca. 17 Vol.-% erwartet werden.

Diese Messwerte stehen in Übereinstimmung mit der Literatur, wo unter [101] ZTA-Keramiken aus nanoskaligem Al_2O_3 und ZrO_2 hergestellt wurden. Es konnten dort Tripelpunktbesetzungen von 66 % bei einem ZrO_2 -Gehalt von 13 Vol.-% gemessen werden. Die Wirksamkeit der ZrO_2 -Partikel ist umso höher, je geringer ihre Korngröße ist.

Bei der Schlickeraufbereitung kann es zu einer lokalen Ansammlung von nano- ZrO_2 -Partikeln kommen. Im gesinterten Gefüge kann das dazu führen, dass sie mittels Ostwaldreifung zu größeren Partikeln wachsen. Dies führt zu Ausreißern in der Gefügequantifizierung. Andererseits kann die Korngrenzenergie kleiner ZrO_2 -Partikel zu gering sein, weshalb sie durch Kornwachstum der Al_2O_3 -Partikel zu intrakristallinen Partikeln werden können [103]. Der Gefügevergleich der aktuell bewerteten Proben zeigt klar, dass die ZrO_2 -Partikel bis zu einem Gehalt von 5 Vol.-% nur intergranular vorliegen. Ab einem Gehalt von 5,5 Vol.-% finden sich sehr vereinzelt, ab 6 Vol.-% vermehrt ZrO_2 -Partikel in den Al_2O_3 -Körnern. Diese beiden Aspekte gilt es bei einer optimalen Gefügeentwicklung zu vermeiden.

Die ZrO_2 -Partikel der vorliegenden Arbeit liegen nach der Aufbereitung als interkristalline Partikel zwischen den Al_2O_3 -Partikeln vor. Im Laufe der Gefügeentwicklung muss das Al_2O_3 -Kornwachstum die ZrO_2 -Partikel in Al_2O_3 -Körnern eingeschlossen haben. Dieser Aspekt wird in Kapitel 6.3.2 bewertet.

Es ist verständlich, dass die Besetzung von Tripelpunkten mit ZrO_2 -Partikeln das Kornwachstum der Al_2O_3 -Partikel behindert. Warum jedoch sehr geringe Gehalte von 1 Vol.-% nanoskaligem ZrO_2 bereits hemmend wirken, kann mit dem Ansatz der Tripelpunktbesetzung nicht erklärt werden.

6.3.1.2 Zener-Pinning

Der zweite Ansatz, um das Hemmen des Al_2O_3 -Kornwachstumes zu erklären ist das Zener Pinning. Mit Hilfe der Originalformel nach Zener [127] (siehe Formel (7)) sowie die für ZTA-Keramiken angepasste Formel (9) nach Hellmann und Hillert [129] wurden die resultierenden Al_2O_3 -Gefügekorngrößen analog zu Abbildung 157 berechnet, Datenbasis hierfür waren wiederum die Ergebnisse von ZTA-Nanocompositkeramiken mit variiertem ZrO_2 -Gehalt aus Kapitel 5.3.1. In Abbildung 159 sind die berechneten Werte grafisch aufgetragen. Keine der beiden Formeln trifft die Messwerte, zumindest der Trend wird jedoch von der Originalformel abgebildet.

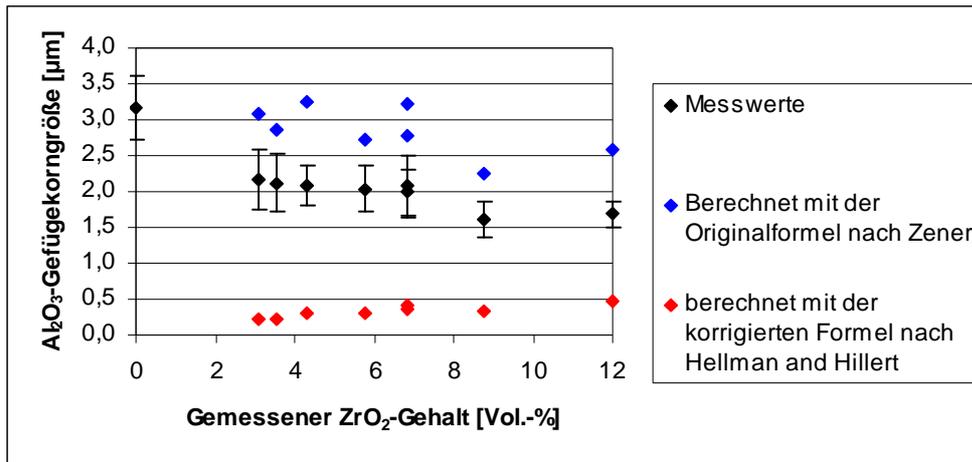


Abbildung 159: Abhängigkeit der Al₂O₃-Gefügekorngroße vom ZrO₂-Gehalt einer ZTA-Nanocompositkeramik, berechnet nach Formel (7) [127] und Formel (9) [129]

Formel (8) stellt eine erweiterte Form der Zener-Gleichung dar. Wenn die Parameter $\beta=0,9$ und $m=1$ eingesetzt werden, liegen die berechneten Werte für die Al₂O₃-Gefügekorngroße sehr nah an den Messwerten und alle innerhalb der Schwankungsbreite (siehe Abbildung 160). Somit kann eine angepasste Zener-Formel aufgestellt werden (siehe Formel (17)).

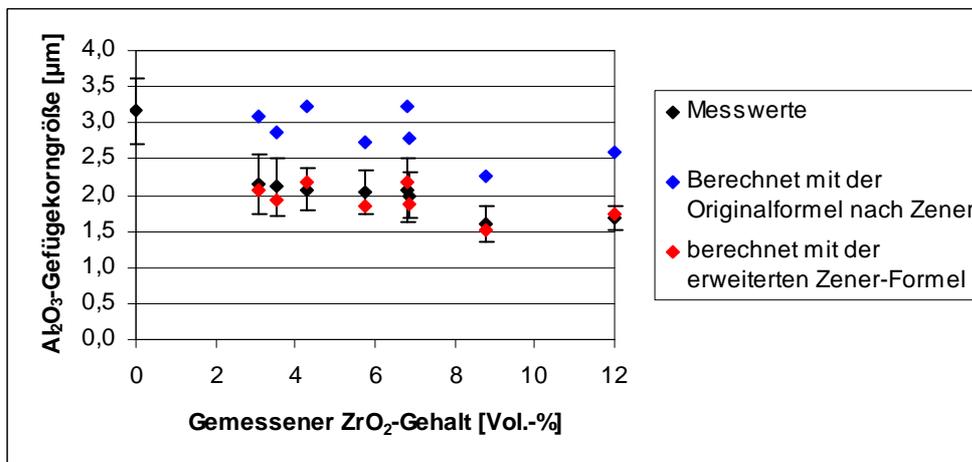


Abbildung 160: Abhängigkeit der Al₂O₃-Gefügekorngroße vom ZrO₂-Gehalt einer ZTA-Nanocompositkeramik, berechnet nach Formel (7) [127] und der erweiterten Zener-Formel

$$R = \frac{0,9r}{f} \quad \text{Formel (17)}$$

Dass eine weitere Verringerung der ZrO₂-Zugabemenge bis hinab zu 1 Vol.-% noch das Al₂O₃-Kornwachstum hemmt, wird unter [92] beschrieben.

Das Hemmen des Al_2O_3 -Kornwachstumes durch Einbringen einer zweiten Phase kann mit Hilfe der Theorie nach Zener begründet werden. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuche stehen in guter Übereinstimmung mit der Theorie nach Zener, die auch das Wirken geringster Gehalte an zweiter Phase überzeugend begründet.

6.3.2 Entwicklung des Gefüges im Laufe der Sinterstadien

6.3.2.1 Zweites Sinterstadium

Die Gefügeuntersuchungen im Anfangs- und Zwischenstadium des Sinterns (Kapitel 5.3.4, Abbildung 108) zeigen noch keine intragranularen ZrO_2 -Partikel. Im Gegenteil scheinen die ZrO_2 -Partikel bereits vergleichsweise gut erkennbar, während die Al_2O_3 -Teilchen noch undeutlich erkennbar, jedoch mit einer Größe unter $1\ \mu\text{m}$ im Gefüge vorliegen. Es ist aus der Literatur bekannt, dass nanoskalige Teilchen deutlich früher sintern, als mikroskalige Partikel. Verwendet man den Ansatz nach [121], so ist bei nanoskaligem ZrO_2 ab einer Temperatur von ca. $540\ \text{°C}$ mit dem Beginn des Sinterns zu rechnen, mikroskaliges Al_2O_3 sintert erst ab einer Temperatur von ca. $1030\ \text{°C}$. Ebenso ist bekannt, dass eine zweite Phase das Kornwachstum der ersten hemmt. Im Falle von ZTA-Keramiken gilt dies für beide beteiligten Phasen. Da die nanoskaligen ZrO_2 -Partikel jedoch um bis zu 500K früher beginnen zu sintern, liegt hier noch eine hohe Porosität vor, die erst im Zwischenstadium der Sinterung, also gemäß Abbildung 107 oberhalb ca. $1300\ \text{°C}$ durch die Sinterung des Al_2O_3 verringert wird. Das Kornwachstum der ZrO_2 -Partikel kann also durch die vorhandene Porosität nicht oder nur bedingt gehemmt werden.

Der Ansatz, durch die Zugabe von feinkörnigem Al_2O_3 eine stärkere Verdichtung des Gefüges, respektive eine homogenere Verteilung der ZrO_2 -Partikel zu erreichen, führte jedoch nicht zum Erfolg (siehe Kapitel 5.3.2 und 5.3.3). Es ist also davon auszugehen, dass die Ansätze, wie sie in den beiden Kapiteln 6.3.1.1 und 6.3.1.2 diskutiert wurden eine höhere Relevanz haben, als der Ansatz feinere Rohstoffe zuzugeben.

6.3.2.2 Drittes Sinterstadium

Die Variation der Sinterparameter im dritten Sinterstadium stellte einen großen Teil dieser Arbeit dar. Nachfolgend sollen die Ergebnisse der ZTA-Nanocompositkeramiken in Relation zu reinen Al_2O_3 - sowie zu mikro-ZTA-Keramiken gesetzt werden.

Die Quantifizierung der Gefügekorngrößen ist in der folgenden Abbildung dargestellt: Bis zu einer Sintertemperatur von $1600\ \text{°C}$ und 2 Stunden Haltezeit zeigen sich keine signifikanten Unterschiede zwischen der ZTA-Nanocompositkeramik und der mikro-ZTA-Keramik. Erst ab einer Haltezeit von 4 Stunden bei $1600\ \text{°C}$ kann ein

deutlicher Effekt ausgemacht werden, hier zeigt sich auch ein extremer Unterschied zur monolithischen Al_2O_3 -Keramik.

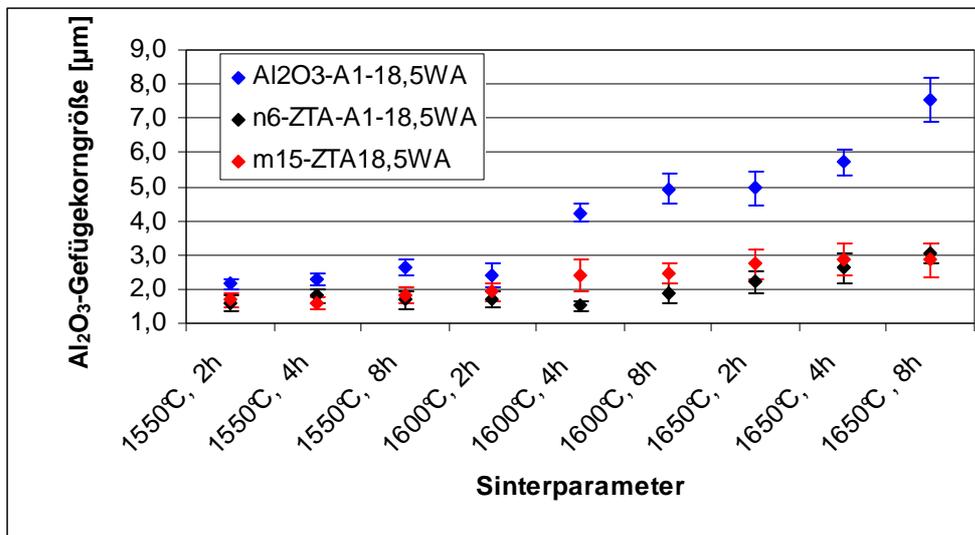


Abbildung 161: Al_2O_3 -Gefügekorngrößen von ZTA-Nanocompositkeramiken, mikro-ZTA-Keramiken und monolithischen Al_2O_3 -Keramiken in Abhängigkeit ihrer Sinterparameter

Abbildung 161 zeigt weiterhin, dass bei der monolithischen Al_2O_3 -Keramik neben der absoluten Gefüge-Korngröße die Schwankungsbreite der Gefügekorngröße mit zunehmender Sintertemperatur und Haltezeit zunimmt. Dies äußert sich in den Gefügaufnahmen in einigen sehr großen Körnern. Das vorhandene übertriebene Kornwachstum (AGG) ist offensichtlich. Der Zusatz von ZrO_2 -Partikeln verhindert diesen Effekt.

Eine sehr anschauliche Darstellungsweise der Zusammenhänge liefert ein Contour-Plot, bei dem die Al_2O_3 -Gefügekorngröße als Farbklasse in Abhängigkeit von Sinter-temperatur und Haltezeit dargestellt ist. Abbildung 162 zeigt diese Darstellungsweise für Al_2O_3 -Keramiken, ZTA-Nanocompositkeramiken und mikro-ZTA-Keramiken im Vergleich. Die Al_2O_3 -Keramik zeigt über weite Bereiche Korngrößen $>3 \mu\text{m}$, es ist eine starke Zunahme mit zunehmender Sintertemperatur und Haltezeit erkennbar. Die ZTA-Nanocompositkeramik zeigt bis zu einer interpolierten Sintertemperatur von $1625 \text{ }^\circ\text{C}$ nur eine sehr geringe Abhängigkeit von Haltezeit und Temperatur, die Al_2O_3 -Gefügekorngröße liegt durchweg unterhalb von $2,5 \mu\text{m}$. Die untersuchte mikro-ZTA-Keramik zeigt gegenüber der reinen Al_2O_3 -Keramik eine deutlich geringere Al_2O_3 -Gefügekorngröße, jedoch eine stärkere Temperaturabhängigkeit und absolut höhere Werte als die ZTA-Nanocompositkeramik.

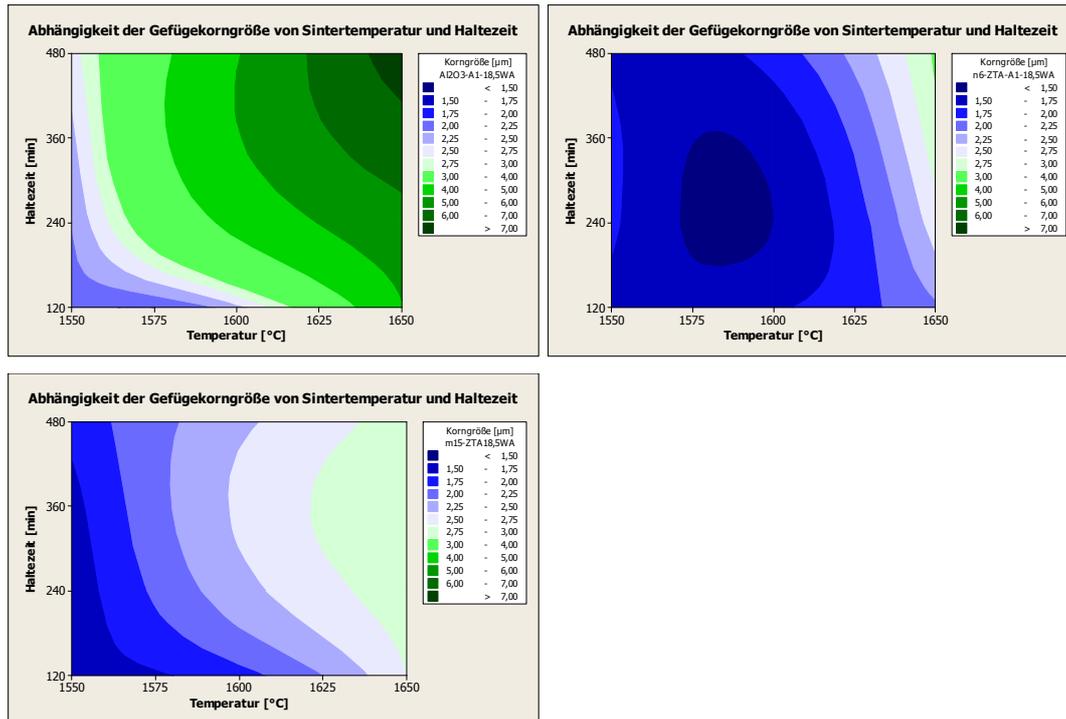


Abbildung 162: Al₂O₃-Gefügekorngrößen von Al₂O₃-Keramiken (oben), ZTA-Nanocompositkeramiken (Mitte) und mikro-ZTA-Keramiken (unten) in Abhängigkeit ihrer Sinterparameter als Contour-Plot

Bewertet man diese Ergebnisse vor dem Hintergrund der Keramikherstellung in der Praxis, so ist die ZTA-Nanocompositkeramik deutlich prozesssicherer. Temperaturunterschiede von 30K über den Querschnitt eines Sinterofens sind keine Seltenheit, die Zeit bei Sinteremperatur ist darüber hinaus am Rand eines Ofenbesatzes länger als in dessen Mitte. Wie in Abbildung 2 dargestellt, besteht eine große Abhängigkeit zwischen Gefügekorngröße und Festigkeit von Al₂O₃-Werkstoffen, was jedoch in gleichem Maße auch für ZTA-Keramiken gilt. Durch Zusatz von ZrO₂-Partikeln kann grundsätzlich das Al₂O₃-Gefügewachstum gehemmt werden. Wie in den Kapiteln zuvor ausgeführt, gelingt dies umso besser, je geringer die ZrO₂-Korngröße, der ZrO₂-Gehalt und die Homogenität im Gefüge ist. Zusätzlich kann mit diesen Untersuchungen nachgewiesen werden, dass der Zusatz von nanoskaligen Partikeln die Abhängigkeit von den Sinterbedingungen gegenüber einer konventionellen ZTA-Keramik verringert, was der Prozesssicherheit in der Keramikherstellung zugute kommt.

6.4 Unterschiede zwischen ZTA-Nanocompositkeramiken und mikro-ZTA-Keramiken

Nach dem Sintern von ZTA-Keramiken wandeln sich ZrO₂-Körner spontan aus der tetragonalen in die monokline Phase um. Wie in Kapitel 2.4.1.1 beschrieben, hängt diese Umwandlung von verschiedenen Faktoren ab und äußert sich schließlich in einer

kritischen Körngröße des ZrO_2 , die mit d_c bezeichnet wird. Unterhalb einer bestimmten Korngröße wandeln ZrO_2 -Körner nicht mehr um, da die entsprechende Energie nicht zur Verfügung steht. Für d_c werden in der Literatur die unterschiedlichsten Werte zwischen 0,4 und 1 μm angegeben. Trotzdem werden Literaturstellen gefunden, wo der ZrO_2 -Phasengehalt in ZTA-Keramiken nicht zu 100 % aus tetragonaler Phase besteht, obwohl die ZrO_2 -Gefügekorngrößen unterhalb von 0,1 μm liegen. Es kann davon ausgegangen werden, dass hierfür Inhomogenitäten innerhalb des Gefüges verantwortlich sind, in denen entweder größere ZrO_2 -Partikel vorliegen, oder eine höhere Porosität des Gefüges einen zu geringen hydrostatischen Druck auf die ZrO_2 -Partikel ausüben, sodass sie trotzdem umwandeln.

Der Nachweis, in welcher Modifikation die ZrO_2 -Partikel in einer ZTA-Keramik vorliegen, kann direkt über Bestimmung mittels Röntgenbeugung erfolgen. Der indirekte Nachweis ist durch Messung der thermischen Dehnung bei steigender Temperatur möglich, wo sich die Umwandlung durch eine deutliche und schnelle Verringerung des Volumens bemerkbar macht. Die Röntgenbeugungsanalyse von ZTA-Nanocompositkeramiken hat ergeben, dass sowohl tetragonale als auch monokline Anteile vorliegen. Durch Messung des Phasenbestandes an Bruchflächen der gleichen Proben konnte gezeigt werden, dass dort ein höherer Anteil an monokliner Phase vorliegt (siehe Tabelle 55). In der Literatur wird dieser Vergleich als Beweis für das Vorliegen der spannungsinduzierten Umwandlungsverstärkung genutzt [66, 104]. Es ist also davon auszugehen, dass dieser Mechanismus auch hier zu einer Erhöhung der Festigkeit beigetragen hat. Voraussetzungen wie ein homogenes Gefüge sowie eine Dichte im Bereich von 99 %TD liegen ebenfalls vor. Der indirekte Nachweis über die Messung der thermischen Dehnung zeigt allerdings keine Phasenumwandlung. In Abbildung 163 ist die relative Längenänderung der ZTA-Nanocompositkeramik (schwarz) gegenüber einer mikro-ZTA-Keramik (rot) dargestellt: Sehr deutlich ist ab ca. 800 °C die m/t-Umwandlung in der mikro-ZTA-Keramik erkennbar, während der Verlauf der relativen Längenänderung der ZTA-Nanocompositkeramik einen solchen Effekt nicht zeigt.

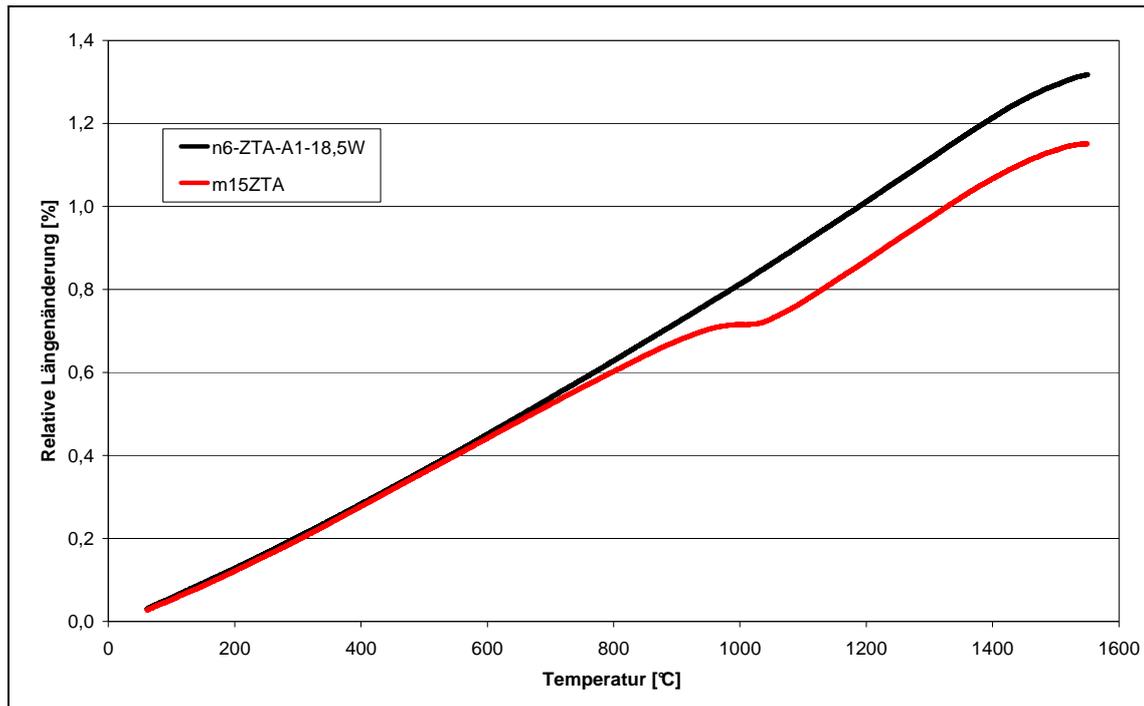


Abbildung 163: Relative Längenänderung einer ZTA-Nanocompositkeramik (schwarz) und einer mikro-ZTA-Keramik (rot)

Der Zusatz von ZrO_2 -Partikeln in ZTA-Keramiken erfolgt vor dem Hintergrund, dass sie durch die bekannten Verstärkungsmechanismen den ZTA-Werkstoff verbessern. Gemäß Kapitel 2.3.4 werden in der Literatur vier Mechanismen beschrieben. Das Gefüge von mechanisch belasteten Proben wurde nicht untersucht, sodass keine Aussage über das Wirken von Rissabschirmung und Rissverzweigung getroffen werden kann. In keiner Gefügaufnahme konnten Risse gefunden werden, die auf Mikrorissbildung als Verstärkungsmechanismus hindeuten würden. Nach [73] ist dieser Effekt auch nur bei höheren Gehalten an ZrO_2 und bei größeren ZrO_2 -Partikeln zu erwarten. Der Effekt mit der größten Festigkeitssteigerung ist die spannungsinduzierte Umwandlungsverstärkung, hauptsächlich verantwortlich für Festigkeitssteigerungen von ZTA gegenüber Al_2O_3 und die hohen Absolutfestigkeiten von Y-TZP. Als Nachweis wird in der Literatur die Messung des Phasenbestandes der unbelasteten Probenoberfläche gegenüber der Bruchfläche nach einer Biegeprobe herangezogen [102, 104]. Ist an der Bruchfläche ein höherer monokliner Anteil messbar, so wurden durch die Biegespannungen tetragonale ZrO_2 -Partikel umgewandelt. Speziell für nano-ZTA-Keramiken wurde dies auch unter [102] und [105] beschrieben. Voraussetzung hierfür ist, dass die Spannungen ausreichen, um den Phasenübergang auszulösen. Wie in Kapitel 2.2 ausführlich beschrieben, muss hierzu die Korngröße der ZrO_2 -Partikel geringer sein als d_c . Die Aussagen in der Literatur sind widersprüchlich, was die Größe von d_c angeht, es liegt aber der Schluss nahe, dass die Abhängigkeit vom umgebenden Gefüge zu groß ist um hierfür einen generellen Wert anzugeben. Vor allem die Porosität bestimmt, welche hydrostatischen Spannungen im Gefüge aufgebaut werden können, bevor die Spannungen die Festigkeit des Systems übersteigen und die Keramik versagt.

Sind die Spannungen groß genug, wandeln die tetragonalen ZrO_2 -Partikel um und führen zu einer Verstärkung des Systems indem sie durch ihre Ausdehnung den Riss einklemmen und stoppen.

Die ZrO_2 -Gefügekorngröße liegt zwischen 70 nm (± 14 nm) bei einer Zugabemenge von 3 Vol.-% und 230 nm (± 25 nm) bei einem Gehalt von 12 Vol.-%. Die Al_2O_3 -Gefügekorngröße liegt bei den gleichen Proben zwischen 2,2 und 1,6 μm . Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit Schehl et al. [108]. Die ZrO_2 -Gefügekorngröße der mikro-ZTA-Keramik liegt bei 1,1 μm ($\pm 0,5$ μm). Die absolute Korngröße ist also viel größer, vor allem ist aber die Schwankungsbreite extrem groß verglichen mit den ZrO_2 -Gefügekorngrößen in den ZTA-Nanocompositkeramiken. Dies führt dazu, dass die großen ZrO_2 -Partikel bereits bei sehr geringen Spannungen umwandeln, die kleinen Partikel im Bereich von 0,6 μm u.U. gar nicht.

Wie weiter oben beschrieben, werden bis zu einem Gehalt von 5 Vol.-% nanoskaligem ZrO_2 nur intergranulare ZrO_2 -Partikel gefunden. Wie gerade geschlussfolgert wurde, liegen die ZrO_2 -Partikel nur in der tetragonalen Modifikation vor. Gemäß der Definition nach Claussen (Abbildung 13 [78]) handelt es sich hier um eine ZTC-Keramik Typ B1. Mit steigendem nano- ZrO_2 -Gehalt finden sich neben den intergranulaten ZrO_2 -Partikeln auch intragranulare ZrO_2 -Partikel, die jedoch alle in der tetragonalen Modifikation vorliegen. Ein solcher Typ ist nach [78] nicht definiert, es handelt sich um eine Mischung aus Typ B1 und Typ B4. Die mikro-ZTA-Keramiken zeigen intergranulare ZrO_2 -Partikel, die in der tetragonalen und monoklinen Modifikation vorliegen. Hierbei handelt es sich also nach [78] um eine ZTA-Keramik des Typs B3.

Nun soll noch einmal zu der Frage zurück gekehrt werden, warum im Verlauf der relativen Längenänderung der ZTA-Nanocompositkeramik keine Phasenumwandlung des ZrO_2 zu erkennen war. Die einzige Erklärung ist in der Analogie zu Y-TZP-Werkstoffen zu suchen. Ihre relative Längenänderung zeigt wie bei ZTA-Nanocompositkeramiken eine streng monoton steigende Kurve, trotzdem wandeln die Y-TZP-Teilchen spannungsinduziert um. Die kritische Korngröße d_c der Partikel liegt also unterhalb der Gefügekorngröße, die in kommerziellen Werkstoffen zwischen 0,3 und 0,5 μm liegt [120]. Die ZrO_2 -Gefügekorngrößen liegen wie gerade beschrieben deutlich unterhalb von 0,5 μm . Es kann also davon ausgegangen werden, dass bei Abkühlen von Sintertertemperatur keine t/m-Umwandlung stattfindet, da die ZrO_2 -Partikel $< d_c$ sind. Im Gegensatz dazu liegen die ZrO_2 -Gefügekorngrößen der mikro-ZTA-Keramik deutlich über d_c , weshalb eine deutliche temperaturinduzierte Umwandlung feststellbar ist. Bei Auftreten von Spannungen erfolgt jedoch die t/m-Umwandlung in der ZTA-Nanocompositkeramik. Mittels Phasenanalyse wurden an der geschliffenen Oberfläche monokline Anteile gefunden. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass bereits durch die Schleifenergie ein Umwandeln provoziert wird [24], was jedoch durch eine Politur der Oberfläche wieder „ausgeheilt“ werden könnte [52].

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die Untersuchungsergebnisse den Schluss zulassen, dass die Festigkeit der hier hergestellten und untersuchten ZTA-Nanocompositkeramiken durch eine spannungsinduzierte Umwandlungsverstärkung erhöht wird. Im Falle der mikro-ZTA-Keramiken liegt eine temperaturinduzierte Phasenumwandlung vor. Ein Einsatz von Bauteilen aus beiden Werkstoffen bei stark wechselnden Temperaturen hätte eine schnelle Zerrüttung des mikro-ZTA-Werkstoffes zur Folge.

6.5 Unterschiede durch Einsatz alternativer Al_2O_3 -Rohstoffe

In den Versuchsreihen zur Bewertung des Einflusses von Sintertemperatur und Haltezeit wurden zwei vergleichbare Al_2O_3 -Rohstoffe mit der Bezeichnung *mikro- Al_2O_3 -1* und *mikro- Al_2O_3 -4* eingesetzt. Die ZTA-Nanocompositversätze haben entsprechend die Bezeichnung „n6-ZTA-A1-18,5WA“ und „n6-ZTA-A4-18,5WA“. Der Schlicker mit Rohstoff *mikro- Al_2O_3 -4* zeigt eine relative Schlickerdichte von 100 % im Vergleich zu 98 % bei *mikro- Al_2O_3 -1*. Die geringe Viskosität korreliert wie weiter oben beschrieben mit der wolkenartigen Ansammlung der ZrO_2 -Partikel im Gefüge (siehe Abbildung 112 rechts). Die Brennschwindung bei Einsatz von *mikro- Al_2O_3 -4* ist grundsätzlich geringer, die relative Dichte unterhalb von 1600 °C und 8h ebenfalls. Wie bereits weiter oben diskutiert, zeigt die Al_2O_3 -Gefügekorngröße bis ca. 1625 °C nur eine geringe Abhängigkeit von Sintertemperatur und Haltezeit. Rohstoff *mikro- Al_2O_3 -4* zeigt einen nahezu umgekehrten Trend: Erst oberhalb von 1625 °C wird eine geringere Abhängigkeit von Sintertemperatur und Haltezeit festgestellt (siehe Abbildung 117).

Aus den gleichen Rohstoffen wurden reine Al_2O_3 -Keramiken hergestellt und ebenfalls untersucht. Hier war die relative Schlickerdichte mit 100 % gleich. Die Brennschwindung ist hier ebenfalls unter Einsatz von Rohstoff *mikro- Al_2O_3 -4* durchgängig geringer, die relative Dichte bis zu den Sinterparametern 1600 °C/2h. Die Gefügekorngröße ist unter Einsatz von *mikro- Al_2O_3 -4* tendenziell geringer, wenngleich sich mit zunehmender Sintertemperatur und Haltezeit eine zunehmende Steigerung zeigt.

Die mittlere Korngröße der beiden Al_2O_3 -Rohstoffe ist gleich, die chemische Zusammensetzung im Rahmen geringer Schwankungen auch. In der Literatur werden vor allem Verunreinigungen an SiO_2 und CaO als kritisch vor dem Hintergrund von übertriebenem Kornwachstum beschrieben [14]. Ein deutlicher Unterschied kann in der freien spezifischen Oberfläche nach BET ausgemacht werden: Hier hat *mikro- Al_2O_3 -4* eine um ca. 44 % kleinere Oberfläche. Das korreliert sehr gut mit den durchgängig geringeren Schwindungen und geringeren Korngrößen bei geringen Sintertemperaturen und Haltezeiten, da diese Parameter abhängig von der Reaktivität des Rohstoffes sind.

Für beide Rohstoffe gilt jedoch gleichermaßen, dass der Zusatz von nanoskaligem ZrO_2 das Kornwachstum deutlich hemmt.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Keramiken mittels Schlickerguss in Gipsformen hergestellt. Hierzu wurden mikroskalige Al_2O_3 -Rohstoffe sowie ein nanoskaliger ZrO_2 -Rohstoff in Form einer Dispersion eingesetzt.

Die hier verwendeten nanoskaligen ZrO_2 -Partikel zeigten bei zu geringer Viskosität des Schlickers eine wolkenartige Zusammenballung im ZTA-Gefüge. Daher kommt der optimalen Einstellung des Schlickers hinsichtlich Wassergehalt und Additivkonzentration eine besondere Bedeutung bei. Es wurde ein Kompromiss zwischen ausreichender Gießbarkeit und homogener ZrO_2 -Verteilung bei Viskositäten zwischen 400 und 600 mPa s (gemessen bei einer Scherrate von 146 s^{-1}) gefunden. Der Feststoffgehalt der Schlicker lag im Bereich von 60 Vol.-%, wodurch Schlickerdichten erreicht wurden, die bei über 67 % der theoretischen Sinterdichte des Werkstoffes lagen. Die resultierende Gründichte ist entsprechend noch höher, was mit anderen Formgebungsverfahren nahezu unmöglich ist. Das Potential zur Erreichung sehr hoher Festigkeiten ist als sehr groß einzustufen.

Bei der Schlickeroptimierung wurde der Begriff der relativen Schlickerdichte eingeführt, der durch die Messung des Wassergehaltes und des Litergewichtes unter Kenntnis der Zusammensetzung berechnet werden kann. Es konnte gezeigt werden, dass dieser Wert mit der Festigkeit der gesinterten Keramik korreliert. Es kann also bereits in einem sehr frühen Stadium der Keramisherstellung eine Aussage getroffen werden, ob weitere Optimierungsschritte nötig sind, oder ein optimal präparierter Schlicker vorliegt. Wichtigster Parameter hier ist die im Schlicker eingeschlossene Luft. Durch Rühren unter einem Vakuum von 100 mbar wurden relative Schlickerdichten von 100 % erzielt, was für eine blasenfreie Aufbereitung spricht.

Durch Vergleich unterschiedlicher Aufbereitungsmethoden konnte gezeigt werden, dass der Eintrag hoher Scherenergien notwendig ist, um eine homogene Dispergierung der Al_2O_3 - und ZrO_2 -Partikel im Schlicker zu erreichen. Als bestes Aggregat hierfür hat sich ein Attritor herausgestellt, wobei für jedes Aggregat eine gezielte Optimierung des Schlickers hinsichtlich seines Wassergehaltes erfolgen sollte.

Zur Optimierung des keramischen Werkstoffes wurde das Gefüge designt. Einerseits wurde der ZrO_2 -Gehalt variiert, andererseits wurden Sinterparameter geändert. Beide Faktoren hatten einen Einfluss auf die Gefügekorngröße der Al_2O_3 - und ZrO_2 -Partikel. Ein zunehmender Gehalt an ZrO_2 -Partikel hemmt das Al_2O_3 -Kornwachstum. Ein Erklärungsansatz besteht in der Besetzung von Tripelpunkten im Gefüge, was für eine 100 %-Besetzung die Zugabe von 17 Vol.-% ZrO_2 voraussetzt. Dieses Modell

berücksichtigt jedoch nicht, dass ZrO_2 -Partikel durch Koaleszenz zu größeren Partikeln wachsen, andererseits kann es nicht die hemmende Wirkung bei einer Zugabemenge von bereits 1 Vol.-% ZrO_2 erklären. Dies gelingt jedoch sehr gut mit der Theorie des Zener-Pinnings. Die gemessenen Al_2O_3 -Gefügekorngrößen konnten sehr gut mit einer modifizierten Formel nach Zener berechnet werden. Die Sinterversuche zeigen, dass die nanoskaligen ZrO_2 -Partikel das Al_2O_3 -Kornwachstum in einem Temperaturbereich bis ca. 1625 °C und nur mit sehr geringer Abhängigkeit von der Haltezeit zuverlässig hemmen. Dies ist einerseits vor dem Hintergrund einer Keramikproduktion sehr wichtig, da Temperaturgradienten von über 10K in einem Brennofen üblich sind. Andererseits ist es aus der Literatur bekannt und konnte auch durch eigene Versuche bestätigt werden, dass kommerzielle Al_2O_3 -Rohstoffe trotz der Dotierung mit MgO zu übertriebenem Kornwachstum neigen. Eine enge Kornverteilung mit geringen absoluten Gefügekorngrößen bedeutet in Kombination mit wenigen Prozessfehlern wie Poren, eine hohe Festigkeit mit geringen Streuungen.

Die ZTA-Nanocompositkeramiken wurden vor dem Aspekt der ZrO_2 -typischen Verstärkungsmechanismen bewertet. Durch Vergleich des Phasenbestandes an der Oberfläche mit der Bruchfläche von ZTA-Nanocompositkeramiken zeigte sich, dass eine Umwandlungsverstärkung vorliegt. Die Messung der thermischen Dehnung zeigt hingegen keine Umwandlung bei steigender Temperatur. Dies deutet darauf hin, dass die ZrO_2 -Partikel nur spannungsinduziert umwandeln. Im Gegensatz dazu wurde bei den mikro-ZTA-Keramiken eine temperaturinduzierte Umwandlung festgestellt, da ihre Gefügekorngröße deutlich größer, also $> d_c$ ist. Dieser Effekt bietet viele Vorteile für den technischen Einsatz von ZTA-Nanocompositbauteilen: Da keine temperaturinduzierte Phasenumwandlung vorliegt, werden auch keine Risse im Gefüge erzeugt.

Im Vergleich zur Literatur konnten ZTA-Nanocompositkeramiken hergestellt werden, deren Gefügeparameter sehr ähnlich sind. Die in der Literatur beschriebenen Keramiken auf Basis nanoskaliger Rohstoffe werden mit großem Aufwand über Sol-Gel-Verfahren oder das Füllen von Salzen hergestellt. In vielen Fällen wird durch Drucksintern (Heißpressen oder Heißisostatisches Pressen) die theoretische Dichte erreicht. In der vorliegenden Arbeit wurde ein sehr pragmatischer Ansatz verfolgt, es wurde bewusst mit kommerziellen Rohstoffen gearbeitet und auf eine Nachverdichtung verzichtet. Hierdurch ist gewährleistet, dass die entwickelten ZTA-Nanocompositkeramiken als Halbzeuge für die Herstellung keramischer Bauteile verwendet werden können. Durch CNC-Bearbeitung von Grünlingen, vorgesinterten oder vollständig gesinterten Körpern können kostengünstig Bauteile in geringer Stückzahl hergestellt werden. Durch die durchgeführten Versuche zum Gefügedesign sind im Vorfeld Abhängigkeiten untersucht worden, die für die kommerzielle Umsetzung wichtig sind. Durch die Verarbeitung kleiner Ansätze ist die individuelle Werkstoffanpassung an Kundenvorgaben kostengünstig möglich. Solche kleinen Ansätze können sehr effektiv im Somakon-Mischer aufbereitet werden.

Im Laufe der Arbeit zeigte sich, dass der Optimierung der Schlickerherstellung und dessen Verarbeitung zu defektfreien Proben eine große Rolle zukommt. Dieser ursprüngliche Randaspekt rückte immer weiter in den Fokus der Arbeiten, da sich die Folgen der Formgebung direkt auf das ZTA-Gefüge auswirken. Es konnte gezeigt werden, dass erste Gefügedefekte wie Lunken bereits mit 25-facher Vergrößerung im Rasterelektronenmikroskop erkennbar sind. Al_2O_3 -Agglomerate bis zu einer Größe von $50\ \mu\text{m}$ können bei 500-facher Vergrößerung gut nachgewiesen werden. Die homogene Verteilung der nanoskaligen ZrO_2 -Partikel kann schließlich mit 5000-facher Vergrößerung bewertet werden. Trotz umfangreicher Arbeiten und sehr deutlichen Verbesserungen, war die vollständige Vermeidung aller Defekttypen im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Dies wurde in Kauf genommen, da der Fokus nicht auf der Verfahrenstechnik, sondern auf der Bewertung des Einflusses der nanoskaligen ZrO_2 -Partikel auf das Al_2O_3 -Gefüge lag.

So stellt die weitere Optimierung der Homogenität im Somakon-Mischer eine Aufgabe für die Zukunft dar. Erreicht werden kann dies durch Variation der Werkzeuge und vor allem Erhöhung der Rührgeschwindigkeit. Weiteres Optimierungspotenzial ist in einer 100 %igen Entlüftung zu sehen. Theoretisch weiter zu untersuchen, ist die Entstehung der wolkenartigen Zusammenballung der nanoskaligen ZrO_2 -Partikel im Gefüge bei nicht angepasster Verfahrenstechnik.

Stand der Forschung ist die Herstellung von ZTA-Keramiken entweder aus rein mikroskaligen Rohstoffen mit ZrO_2 -Gehalten im Bereich von 15 Vol.-% oder durch Synthese von nanoskaligen Partikeln aus Lösungen. Vorwiegend werden die Keramiken unter Druck gesintert um die theoretische Dichte zu erreichen. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass der Einsatz von geringen Gehalten kommerzieller nanoskaliger ZrO_2 -Partikel in Kombination mit einfacher Verfahrenstechnik zu ZTA-Keramiken führt, die vergleichbar hergestellten Al_2O_3 -Keramiken deutlich überlegen sind. Verglichen mit dem Einsatz mikroskaliger ZrO_2 -Partikel bewirkt eine geringere Menge nanoskaliger Partikel sogar ein besseres Ergebnis bezogen auf Gefüge und mechanische Eigenschaften.

8 Literatur

1. Herrmann, M., C. Schubert, und H. Klemm, *Nanocompositkeramik: Übersicht über Werkstoffkonzepte, Herstellungstechnologien und spezifische Eigenschaften*, in *Technische Keramische Werkstoffe*, J. Kriegesmann, Editor. 1996, Deutscher Wirtschaftsdienst: Köln.
2. Winterer, M., *Nanocrystalline Ceramics - Synthesis and Structure*. 2002, Berlin, Heidelberg: Springer.
3. Klabunde, K.J. und K. Mohs, *Nanoparticles and Nanostructural Materials*, in *Chemistry of Advanced Materials: An Overview*, L.V. Interrante und M.J. Hampden-Smith, Editors. 1998, Wiley-VCH.
4. Niihara, K., *New Design Concept of Structural Ceramics - Ceramic Nanocomposites*-. J. Ceram. Soc. Japan, 1991. **99**(10): S. 974-982.
5. Heuschkel, H., G. Heuschkel, und K. Muche, *ABC Keramik*. 1990, Leipzig: Dt. Verlag für Grundstoffindustrie.
6. Hoppert, H., *Aluminiumoxid-Keramik*, in *Technische Keramik*. 2. ed, W. Kollenberg, Editor. 2009, Vulkan-Verlag: Essen. S. 198ff.
7. Karasch, O., *Aluminiumoxidpulver: Syntheseverfahren und Entwicklungstrends*, in *Technische Keramische Werkstoffe*, J. Kriegesmann, Editor. 1993, Deutscher Wirtschaftsdienst: Köln.
8. Buhr, A., R. Kockegey-Lorenz, und W. Kollenberg, *Aluminiumoxid*, in *Technische Keramik*, W. Kollenberg, Editor. 2004, Vulkan: Essen. S. 197ff.
9. Hart, L.D., *History of Alumina Chemicals*, in *Alumina chemicals: science and technology handbook*, L.D. Hart, Editor. 1990, The American Ceramic Society Inc.: Westerville, Ohio. S. 3ff.
10. Wefers, K., *Nomenclature, Preparation , and Properties of Aluminium Oxides, Oxide Hydroxides, and Trihydroxides*, in *Alumina chemicals: science and technology handbook*, L.D. Hart, Editor. 1990, The American Ceramic Society Inc.: Westerville, Ohio. S. 13ff.
11. Rahaman, M.N., *Ceramic Processing and Sintering*. 2. ed. 2003, Boca Raton: CRC Press
12. Patrick, W.S. und I.B. Cutler, *Grain Growth in Sintered Alumina*. J. Am. Cer. Soc., 1965. **48**(10): S. 541f.
13. Salmang, H. und H. Scholze, *Keramik Teil 2: Keramische Werkstoffe*. 6. ed. 1983, Berlin, Heidelberg, New York, Tokio: Springer-Verlag.
14. Nam, J.-C., I.-J. Bae, und S. Baik, *Origin and Control of Abnormal Grain Growth in Alumina*, in *Ceramic Microstructures: Control at the Atomic Level*, A.P. Tomsia und A.M. Glaeser, Editors. 1998, Plenum Press: New York and London. S. 323ff.
15. Berry, K.A. und M.P. Harmer, *Effect of MgO Solute on Microstructure Development in Al₂O₃*. J. Am. Cer. Soc., 1986. **69**(2): S. 143-149.

16. Handwerker, C.A., P.A. Morris, und R.L. Coble, *Effects of chemical inhomogeneities on grain growth and microstructure in Al₂O₃*. J. Am. Cer. Soc., 1989. **72**(1): S. 130-136.
17. Bae, S.I. und S. Baik, *Sintering and grain growth of ultrapure alumina*. J Mater Sci, 1993. **28**: S. 4197-4204.
18. Casellas, D., et al., *Microstructural Coarsening of Zirconia-Toughened Alumina Composites*. J. Am. Cer. Soc., 2005. **88**(7): S. 1958-1963.
19. Kurtz, S.Z. und F.M.A. Carpay, *Microstructure and Normal Grain Growth in Metals and Ceramics. Part 1: Theory*. J. Appl. Phys., 1980. **51**(11): S. 5725-5744.
20. Lange, F. und M. Hirlinger, *Hindrance of Grain Growth in Al₂O₃ by ZrO₂ Inclusions*. J. Am. Ceram. Soc., 1984. **67**(3): S. 164-168.
21. Krell, A., *Fortschritte für Hochleistungs-Aluminiumoxid*, in *Technische Keramische Werkstoffe*, J. Kriegesmann, Editor. 1995, Deutscher Wirtschaftsdienst: Köln.
22. Moritz, T., M. Nebelung, und M. Oswald, *Entwicklung dichter Keramiken mit feinkörnigem Gefüge aus nanoskaligen Zirkoniumoxidpulvern über Trockenpresstechnologie*, in *Technische Keramische Werkstoffe*, J. Kriegesmann, Editor. 2007, Deutscher Wirtschaftsdienst: Köln.
23. Nikolay, D., *Zirconiumoxid*, in *Technische Keramik*. 2. ed, W. Kollenberg, Editor. 2009, Vulkan-Verlag: Essen. S. 231ff.
24. Stevens, R. und D. Hennicke, *Zirkonoxid und Zirkonoxidkeramik*, in *Technische Keramische Werkstoffe*, J. Kriegesmann, Editor. 1992, Deutscher Wirtschaftsdienst: Köln. S. Kapitel 4.2.2.0.
25. Sax, M., *Zirconiumoxidkeramik*, in *Technische Keramik*, W. Kollenberg, Editor. 2004, Vulkan: Essen. S. 213ff.
26. Schneider, G. und R. Telle, *Zirconiumdioxid*, in *Keramik*. 7. ed, R. Telle, Editor. 2007, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg. S. 817ff.
27. Green, D.J., R.H.J. Hannink, und M.V. Swain, *Transformation Toughening of Ceramics*. 1989: CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida.
28. Kriven, W.M., *Possible Alternative Transformation Tougheners to Zirconia: Crystallographic Aspects*. J. Am. Cer. Soc., 1988. **71**(12): S. 1021-1030.
29. Eichler, J., U. Eisele, und J. Rödel, *Mechanical Properties of Monoclinic Zirconia*. J. Am. Cer. Soc., 2004. **87**(7): S. 1401–1403.
30. Tartaj, J. und P. Tartaj, *Two-Stage Sintering of Nanosize Pure Zirconia*. J. Am. Cer. Soc., 2009. **92**(1): S. 103-106.
31. Tang, J., et al., *Martensitic Phase Transformation of Isolated HfO₂, ZrO₂, and Hf_xZr_{1-x}O₂ (0 < x < 1) Nanocrystals*. Adv. Funct. Mater., 2005. **15**: S. 1595-1602.
32. Garvie, R.C., *The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect*. J. Phys. Chem., 1965. **69**(4): S. 1238-1243.
33. Garvie, R.C., R.H. Hannink, und R.T. Pascoe, *Ceramic Steel?* Nature, 1975. **258**: S. 703 - 704.
34. Gupta, T.K., et al., *Stabilization of Tetragonal Phase in Polycrystalline Zirconia*. J. Mater. Sci., 1977. **12**: S. 2421-2426.

35. Evans, A.G. und A.H. Heuer, *Transformation Toughening in Ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 1980. **63**(5-6): S. 241 - 248.
36. Rühle, M., N. Claussen, und A.H. Heuer, eds. *Science and Technology of Zirconia II*. Advances in Ceramics. Vol. 12. 1983, American Ceramic Society: Columbus Ohio. 842.
37. Sōmiya, S., N. Yamamoto, und H. Yanagida, eds. *Science and Technology of Zirconia III*. Advances in Ceramics. Vol. 24A+B. 1988, American Ceramic Society: Westerville Ohio. 1148.
38. Chen, I.W. *Science and technology of zirconia IV*. in *International Conference on the Science and Technology of Zirconia (ZrO₂ IV)*. 1989. Anaheim, California.
39. Badwal, S.P., M.J. Bannister, und R.H.J. Hannink. *Science and Technology of Zirconia V*. in *The Fifth International Conference on the Science and Technology of Zirconia (ZIRCONIA V)*. 1993. Melbourne, Australia: Lancaster Pa. : Technomic Pub. Co.
40. Wolten, G.M., *Diffusionless Phase Transformations in Zirconia and Hafnia*. J. Am. Cer. Soc., 1963. **46**(9): S. 418-422.
41. Hannink, R.H.J., P.M. Kelly, und B.C. Muddle, *Transformation toughening in zirconia-containing ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 2000. **83**(3): S. 461-486.
42. Pandofelli, V.C., J.A. Rodrigues, und R. Stevens, *Effects of TiO₂ addition on the sintering of ZrO₂ - TiO₂ compositions and on the retention of the tetragonal phase of zirconia at room temperature*. J Mater Sci, 1991. **26**: S. 5327-5334.
43. Pyde, W., et al., *TZPs in the TiO₂-Y₂O₃-ZrO₂ System*, in *Science and Technology of Zirconia V*, S.P.S. Badwal, M.J. Bannister, und R.H.J. Hannink, Editors. 1992, Technomic Publishing company: Melbourne. S. 136-143.
44. Tsukuma, K., Y. Kubota, und T. Tsukidate, *Thermal and Mechanical Properties of Y₂O₃-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals*, in *Science and Technology of Zirconia II*, M. Rühle, N. Claussen, und A.H. Heuer, Editors. 1983, American Ceramic Society: Columbus, Ohio. S. 382-390.
45. Tsukuma, K., K. Ueda, und M. Shimada, *Strength and Fracture Toughness of Isostatically Hot-Pressed Composites of Al₂O₃ and Y₂O₃-Partially-Stabilized ZrO₂*. J. Am. Ceram. Soc., 1985. **68**(1): S. C4-C5.
46. Lange, F.F., *Transformation toughening. Pt. 3. Experimental observations in the ZrO₂-Y₂O₃ system*. J. Mater. Sci., 1982. **17**(1): S. 240-246.
47. Ding, Z., R. Oberacker, und F. Thümmel, *Cr₂O₃ Particulate Reinforced Y-TZP Ceramics with High Fracture Toughness and Strength*, in *Science and Technology of Zirconia V*, S.P.S. Badwal, M.J. Bannister, und R.H.J. Hannink, Editors. 1993, Technomic Publishing AG: Basel, Switzerland. S. 421-431.
48. Tsukuma, K. und A. Shimada, *Strength, fracture toughness and Vickers hardness of CeO₂-stabilized tetragonal ZrO₂ polycrystals (Ce-TZP)*. J. Mater. Sci., 1985. **20**: S. 1178-1184.
49. Wang, J., c.B. Ponton, und P.M. Marquis, *The grain boundary modification of ceria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals by a small amount of alumina addition*. Journal of Materials Science Letters, 1993. **12**: S. 702-705.

50. Kibbel, B.W. und A.H. Heuer, *Ripening of Inter- and Intragranular ZrO₂-Particles in ZrO₂ toughened Al₂O₃*, in *Science and technology of zirconia II: Proceedings of the Second International Conference on the Science and Technology of Zirconia (Zirconia '83)*, M. Rühle, N. Claussen, und A.H. Heuer, Editors. 1983, Columbus Ohio: American Ceramic Society: Stuttgart, Federal Republic of Germany. S. 415-424.
51. Grathwohl, G. und T. Liu, *Crack Resistance and Fatigue of Transforming Ceramics: II, CeO₂-Stabilized Tetragonal ZrO₂* J. Am. Cer. Soc., 1991. **74**(12): S. 3028-3034.
52. Grathwohl, G. und T. Liu, *Crack Resistance and Fatigue of Transforming Ceramics: I, Materials in the ZrO₂-Y₂O₃-Al₂O₃ System*. J. Am. Cer. Soc., 1991. **74**(2): S. 318-325.
53. Becher, P.F. und M.V. Swain, *Grain-Size-Dependent Transformation Behavior in Polycrystalline Tetragonal Zirconia*. J. Am. Cer. Soc., 1992. **75**(3): S. 493-502.
54. Dworak, U., et al., *ZrO₂ Ceramics for Internal Combustion Engines*, in *Science and technology of zirconia II: Proceedings of the Second International Conference on the Science and Technology of Zirconia (Zirconia '83)*, M. Rühle, N. Claussen, und A.H. Heuer, Editors. 1983, Columbus, Ohio: American Ceramic Society: Stuttgart, Federal Republic of Germany. S. 480-487.
55. Green, C., *Critical Microstructures for Microcracking in Al₂O₃-ZrO₂ Composites*. J. Am. Ceram. Soc., 1982. **65**(12): S. 610 - 614.
56. Borchardt-Ott, W., *Kristallographie: Eine Einführung für Naturwissenschaftler*. 5. ed. 1997, Berlin, Heidelberg, New York: Springer.
57. Heinrich, J.G., *Physikalische und chemische Grundlagen der Keramik. Teil I: Struktureller Aufbau keramischer Werkstoffe*. 2009: Vorlesungsmanuskript der TU Clausthal.
58. Kingery, W.D., H.K. Bowen, und D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*. 1976, New York: John Wiley & Sons.
59. Horstmann, D., *Das Zustandsschaubild Eisen-Kohlenstoff und die Grundlagen der Wärmebehandlung der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen*. 5. ed. 1985, Düsseldorf: Verlag Stahl Eisen mbH.
60. Gottstein, G., *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. 1998, Berlin, Heidelberg, New York: Springer.
61. Claussen, N. und M. Rühle, *Design of transformation-toughened ceramics*, in *Science and Technology of Zirconia* A.H. Heuer und L.W. Hobbs, Editors. 1981, American Ceramic Society: Columbus, Ohio. S. 137-163.
62. Bargel, H.-J., P. Cardinal, und H. Hilbrans, *Werkstoffkunde*. 9. ed. 2005: Springer-Verlag.
63. Domke, W., *Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung*. 10. ed. 2001: Cornelsen Lehrbuch.
64. Biermann, H., et al., *Microstructure and Compression Strength of Novel TRIP-Steel/Mg-PSZ Composites*. Advanced Engineering Materials, 2009. **11**(12): S. 1000-1006.

65. Heuer, A.H., et al., *Stability of Tetragonal ZrO₂ Particles in Ceramic Matrices*. J. Am. Ceram. Soc., 1982. **65**(12): S. 642 - 650.
66. Claussen, N., *Fracture Toughness of Al₂O₃ with an Unstabilized ZrO₂ Dispersed Phase*. J. Am. Ceram. Soc., 1976. **59**: S. 49.
67. Claussen, N., *Stress-Induced Transformation of Tetragonal ZrO₂-Particles in Ceramic Matrices*. J. Am. Ceram. Soc., 1978. **61**: S. 85 - 86.
68. Claussen, N. und J. Jahn, *Umwandlungsverhalten von ZrO₂-Teilchen in einer keramischen Matrix*. CFI Ceramic Forum International. (Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft), 1978. **55**(11): S. 487-491.
69. Deville, S., J. Chevalier, und H.E. Attaoui, *Atomic Force Microscopy Study and Qualitative Analysis of Martensite Relief in Zirconia*. J. Am. Ceram. Soc., 2005. **88**(5): S. 1261-1267.
70. Lange, F.F. und D.J. Green, *Effect of inclusions size on the retention of tetragonal ZrO₂: theory and experiments*, in *Science and Technology of Zirconia* A.H. Heuer und L.W. Hobbs, Editors. 1981, American Ceramic Society: Columbus, Ohio. S. 217-225.
71. Tang, J., et al., *Martensitic Phase Transformation of isolated HfO₂, ZrO₂, and Hf_xZr_{1-x}O₂ (0<x<1) Nanocrystals*. Adv. Funct. Mater., 2005. **15**: S. 1595-1602.
72. Foitzik, A., M. Statwald-Klenke, und M. Rühle, *Ferroelasticity of t'-ZrO₂*. Zeitschrift für Metallkunde, 1993. **6**: S. 397-404.
73. Orange, G., et al., *Preparation and Characterization of a Dispersion Toughened Ceramic for Thermomechanical Uses (ZTA). Part II: Thermomechanical Characterization. Effect of Microstructure and Temperature on Toughening Mechanisms*. Journal of the European Ceramic Society, 1992. **9**(3): S. 177-185.
74. Lange, F.F., *Transformation toughening. Pt. 4. Fabrication, fracture toughness and strength of Al₂O₃-ZrO₂ composites*. J. Mater. Sci., 1982. **17**(1): S. 247-254.
75. Lutz, H.E., *Aufbau und Eigenschaften von Al₂O₃- und ZrO₂-Keramiken mit kugeligen Druckzonen*. Dissertation, 1989: Technische Universität Hamburg-Harburg.
76. Lutz, H.E. und N. Claussen, *Duplex ceramics: I. Stress calculations, fabrication and microstructure*. Journal of the European Ceramic Society, 1991. **7**(4): S. 209-218.
77. Lutz, H.E. und N. Claussen, *Duplex ceramics: II. Strength and toughness*. Journal of the European Ceramic Society, 1991. **7**(4): S. 219-226.
78. Claussen, N., *Microstructural Design of Zirconia-Toughened Ceramics (ZTC)*, in *Science and Technology of Zirconia II*, M. Rühle, N. Claussen, und A.H. Heuer, Editors. 1983, American Ceramic Society: Columbus, Ohio. S. 325-351.
79. Rühle, M., et al., *Microcrack Toughening in Alumina/Zirconia*. Acta Metall., 1987. **35**(11): S. 2701-2710.
80. Claussen, N. und J. Jahn, *Mechanical Properties of Sintered, In Situ-Reacted Mullite-Zirconia Composites*. J. Am. Cer. Soc., 1980. **63**(3-4): S. 228-229.
81. Claussen, N., *Strengthening Strategies for ZrO₂-toughened Ceramics at High Temperatures*. Materials Science and Engineering, 1985. **71**: S. 23-38.

82. Lange, F.F., *Transformation toughening. Pt. 1. Size effects associated with the thermodynamics of constrained transformations*. J. Mater. Sci., 1982. **17**(1): S. 225-234.
83. Lakiza, S.M. und L.M. Lopato, *Stable and Metastable Phase Relations in the System Alumina-Zirconia-Yttria*. J. Am. Cer. Soc., 1997. **80**(4): S. 893-902.
84. Claussen, N., J. Steeb, und R. Pabst, *Effect of induced microcracking on the fracture toughness of ceramics*. American Ceramic Society Bulletin, 1977.
85. Hori, S., M. Yoshimura, und S. Somiya, *Strength-Toughness Relations in Sintered and Isostatically Hot-Pressed ZrO₂-Toughened Al₂O₃*. J. Am. Cer. Soc., 1986. **69**(3): S. 169-172.
86. Steeb, J., *Aufbau und Eigenschaften von konstruierten Dispersionskeramikgefügen*. Dissertation, 1978: Universität Stuttgart.
87. Rühle, M., N. Claussen, und A.H. Heuer, *Transformation and Microcrack Toughening as Complementary Process in ZrO₂-Toughened Al₂O₃*. J. Am. Ceram. Soc., 1986. **69**(3): S. 195-197.
88. Garvie, R.C., *Microstructure and performance of an alumina-zirconia tool bit*. Journal of Material Science / Letters, 1984. **3**(4): S. 315 - 318.
89. Aza, A.H.D., et al., *Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses*. Biomaterials, 2002. **23**: S. 937-945.
90. Messing, G.L. und M. Kumagai, *Low-Temperature Sintering of Seeded Sol-Gel-Derived, ZrO₂-Toughened Al₂O₃ Composites*. J. Am. Ceram. Soc., 1989. **72**(1): S. 40 - 44.
91. Nikolay, D., et al., *Manufacturing and Properties of ZTA-Ceramics with Nanoscaled ZrO₂*. CFI Ceramic Forum International. (Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft), 2006. **83**(4): S. E35-E37.
92. Nagashima, M. und M. Hayakawa, *Grain Growth Behavior of Al₂O₃-ZrO₂ with a Small Amount of Zirconia*. Materials Science Forum, 2007. **561-565**: S. 535-538.
93. Leriche, A., et al., *Preparation and Characterization of a Dispersion Toughened Ceramic for Thermomechanical Uses (ZTA). Part I: Material Preparation. Characterization of Microstructure*. Journal of the European Ceramic Society, 1992. **9**(3): S. 169 - 176.
94. Becher, P.F., et al., *Influence of ZrO₂ Grain Size and Content on the Transformation Response in the Al₂O₃-ZrO₂ (12 mol% CeO₂) System*. J. Am. Cer. Soc., 1993. **76**(3): S. 657-663.
95. Alexander, K.B., et al., *Internal Stresses and the Martensite Start Temperature in Alumina-Zirconia Composites: Effects of Composition and Microstructure*. J. Am. Cer. Soc., 1995. **78**(2): S. 291-296.
96. Yang, G., et al., *Influences of ZrO₂ nanoparticles on the microstructure and mechanical behavior of Ce-TZP/Al₂O₃ nanocomposites*. J Mater Sci, 2005. **40**: S. 6087-6090.
97. Mishara, V.V., A. Saha, und D.C. Agrawal, *Effect of cerium zirconate (Ce₂Zr₂O₇) on microstructure and mechanical properties of Ce-ZTA*. J Mater Sci, 2002. **37**: S. 197-202.

98. Casellas, D., et al., *Fracture toughness of alumina and ZTA ceramics: microstructural coarsening effects*. Journal of Materials Processing Technology, 2003. **143-144**: S. 148-152.
99. Wang, J. und R. Stevens, *Review. Zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics*. J. Mater. Sci., 1989. **24**: S. 3421-3440.
100. Kibbel, B. und A.H. Heuer, *Exaggerated grain growth in ZrO₂-toughened Al₂O₃*. J. Am. Ceram. Soc., 1986. **69**(3): S. 231 - 236.
101. Sarkar, D., *Synthesis and Thermo-Mechanical Properties of Sol-Gel Derived Zirconia Toughened Alumina Nanocomposite*. Dissertation, 2007: University of Calcutta.
102. Sarkar, D., et al., *Influence of ZrO₂ on the thermo-mechanical response of nano-ZTA*. Ceramics International, 2007. **33**: S. 255-261.
103. Bartolomé, J.F., et al., *Alumina/zirconia Micro/Nanocomposites: a New Material for Biomedical Applications with Superior Sliding Wear Resistance*. J. Am. Cer. Soc., 2007. **90**(10): S. 3177-3184.
104. Rao, R.G., et al. *Mechanical and Wear Properties of Al₂O₃-15wt%ZrO₂ Composites*. in *High-performance ceramics III : proceedings of the 3rd International Conference on High-Performance Ceramics (CICC-3)*. 2004. Shenzhen, China: Trans Tech Publ., Uetikon-Zürich.
105. Rao, P.G., et al., *Preparation and mechanical properties of Al₂O₃-15wt.-%ZrO₂ composites*. Scripta Materialia, 2003. **48**: S. 437-441.
106. Rao, P.G., M. Iwasa, und I. Kondoh, *Properties of low-temperature-sintered high purity alpha-alumina ceramics*. J. Mater. Sci. Lett., 2000. **19**(7): S. 543-545.
107. Santacruz, I. und J. Binner, *Rheological Characterization and Coagulation Casting of Al₂O₃-Nano Zirconia Suspensions*. J. Am. Cer. Soc., 2008. **91**(1): S. 33-40.
108. Schehl, M., L.A. Diaz, und R. Torrecillas, *Alumina nanocomposites from powder-alkoxide mixtures*. Acta Materialia, 2002. **50**: S. 1125-1139.
109. Chevalier, J. und L. Gremillard, *Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**: S. 1245-1255.
110. Peng, Z., et al., *Pressureless Sintering the Al₂O₃/SiC Nanocomposites in Deoxidized Atmosphere*. Key Eng. Mater., 2005. **280-283**: S. 1093-1096.
111. Kusunose, T., et al., *Machinability and Contact Damage of Al₂O₃/BN Composites Fabricated through Chemical Processing*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2003. **111**(11): S. 821-825.
112. Szabó, D.V. und D. Vollath, *Nanopulver und Nanocomposite: Grundlegende Betrachtungen und Anwendungsperspektiven*, in *Technische Keramische Werkstoffe*, J. Kriegesmann, Editor. 2000, Deutscher Wirtschaftsdienst: Köln.
113. Müller, R., *Characterization and Synthesis of Nanoparticles made in Vapor and Spray Flames*. Dissertation, 2003: ETH Zürich.
114. Kloeper, H., *Verfahren zum Verdicken von Flüssigkeiten*. 1941(DE 870242): S. 3.

115. *Technical Bulletin Fine Particles, Nr. 11: Basic Characteristics of AEROSIL® Fumed Silica, Degussa AG.*
116. Bleier, A., *Colloidal Properties of Alumina*, in *Alumina chemicals: science and technology handbook*, L.D. Hart, Editor. 1990, The American Ceramic Society Inc.: Westerville, Ohio. S. 41ff.
117. Denecke, R., *Physikalische Chemie II*. 2009: Vorlesung der Universität Leipzig.
118. Lu, K., *Microstructural Evolution of Nanoparticle Aqueous Colloidal Suspensions During Freeze Casting*. J. Am. Cer. Soc., 2007. **90**(12): S. 3753-3758.
119. Santacruz, I., K. Anapoorani, und J. Binner, *Preparation of High solids Content Nanozirconia Suspensions*. J. Am. Cer. Soc., 2008. **91**(2): S. 398-405.
120. Salmang, H. und H. Scholze, *Keramik*. 7. ed. Keramik, ed. R. Telle. 2007, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
121. Groza, J.R., *Sintering Of Nanocrystalline Powders*. Int. J. Powder Met., 1999. **35**(7): S. 59-66.
122. Kollenberg, W., ed. *Technische Keramik*. 2004, Vulkan: Essen.
123. Kriegesmann, J., *Flüssig-, Fest- und Gasphasensintern am Beispiel Siliciumcarbid, Teil I*. Keramische Zeitschrift, 2004. **56**(9/10): S. 544-552.
124. Reed, J., *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*. 1986, New York/ Chichester/ Brisbane/ Toronto/ Singapore: Wiley & Sons.
125. Coble, R.L. und J.E. Burke, *Sintering in ceramics*, in *Progress in Ceramics Science*, J.E. Burke, Editor. 1963, Pergamon Press: Oxford London.
126. Kerwijk, B., et al., *Tribological properties of nanoscale alumina-zirconia composites*. Wear, 1999. **225**(2): S. 1293 - 1310.
127. Zener, C., *Grains, Phases, and Interfaces: An Interpretation of Microstructure*. zitiert von C. S. Smith in Trans. AIME, 1948. **175**: S. 15-51.
128. Lange, F.F., *Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability*. J. Am. Cer. Soc., 1989. **72**(1): S. 3-15.
129. Hellman, P. und M. Hillert, *On the effect of second phase particles on grain growth*. Scandinavian Journal of Metallurgy, 1975. **4**: S. 211-219.
130. Okada, K. und T. Sakuma, *The role of Zener's pinning effect on the grain growth in Al₂O₃-ZrO₂*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1992. **100**(4): S. 382-386.
131. German, R.M., *Sinering theory and practice*. 1996, New Yort u.a.: John Wiley&Sons.
132. Cesarano, J. und I.A. Aksay, *Processing of highly concentrated alpha-alumina suspensions stabilized with polyelectrolytes*. J. Am. Cer. Soc., 1988. **71**(12): S. 1062-1067.
133. Hennicke, H.W., *Schlickerguß*, in *Technische Keramische Werkstoffe*, J. Kriegesmann, Editor. 1989, Deutscher Wirtschaftsdienst: Köln. S. Kapitel 3.4.5.0.
134. Klein, G., *Druckgießen in der Keramikindustrie*, in *Technische Keramische Werkstoffe*, J. Kriegesmann, Editor. 1997, Deutscher Wirtschaftsdienst: Köln. S. Kapitel 3.4.10.0.

135. Krüger, H.G. und H. Wittwer, *Elektrophorese*, in *Technische Keramische Werkstoffe*, J. Kriegesmann, Editor. 1994, Deutscher Wirtschaftsdienst: Köln. S. Kapitel 3.4.11.0.
136. Heinrich, J., *Folienguß*, in *Technische Keramische Werkstoffe*, J. Kriegesmann, Editor. 1989, Deutscher Wirtschaftsdienst: Köln. S. Kapitel 3.4.6.0.
137. Steinborn, G. und R. Wäsche, *Gelcasting - ein Schlickergußverfahren zur Herstellung von Keramikwerkstoffen*, in *Technische Keramische Werkstoffe*, J. Kriegesmann, Editor. 1998, Deutscher Wirtschaftsdienst: Köln. S. Kapitel 3.4.5.1.
138. Takao, Y., et al., *Processing defects and their relevance to strength in alumina ceramics made by slip casting*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. **20**: S. 389-395.
139. Shanefield, D.J., *Organic Additives and Ceramic Processing*. 1995: Kluwer Academic Publishers.
140. Tomita, Y., et al., *Effect of Temperature on the Slurry Characteristics and Green Bodies of Alumina*. J. Am. Cer. Soc., 1995. **78**(8): S. 2153-2156.
141. Nikolay, D. und W. Kollenberg, *Eigenschaften oxidischer Rohstoffe, Teil 1: Untersuchung relevanter Eigenschaften*. Keramische Zeitschrift, 2007. **59**(5): S. 338-341.
142. Mezger, T., *Das Rheologie-Handbuch - Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*. 2000, Hannover: Vincentz Verlag.
143. Janney, M.A., *Attaining High Solids in Ceramic Slurries*, Oak Ridge Natinal Laboratory.
144. Maleksaedi, S. und M.H. Paydar, *Centrifugal Deairing of Concentrated Ceramic Slurries*. J. Am. Ceram. Soc., 2009. **92**(12): S. 2861-2869.
145. Jiang, S.W., et al., *Effects of powder characteristics, solid loading and dispersant on bubble content in aqueous alumina slurries*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**: S. 879-885.
146. Wäsche, R. und F. Köse, *Einfluß der Verfahrensparameter beim Gelcasting auf die Entstehung bruchauslösender Gefügefehler in hochreinen Aluminiumoxidkeramiken*. Forschungsbericht ed. BAM. Vol. 221. 1998, Bremerhafen: Wirtschaftsverlag NW Verlag für Neue Wissenschaft GmbH.
147. Tipler, P.A., *Physik*. korrigierter Nachdruck, 2000 ed. 1994, Heidelberg, Berlin, Oxford: Spektrum Akademischer Verlag GmbH.
148. Stein, J., *Probleme und Möglichkeiten der Herstellung trockener Submikron-Partikel durch Mahlung*, in *Technische Keramische Werkstoffe*, J. Kriegesmann, Editor. 2008, Deutscher Wirtschaftsdienst: Köln.
149. Olhero, S.M., et al., *Aqueous Colloidal Processing of ZTA Composites*. J. Am. Ceram. Soc., 2009. **92**(1): S. 9-16.
150. Lin, F.J.T., L.C.d. Jonghe, und M.N. Rahaman, *Microstructure Refinement Of Sintered Alumina By A Two-Step Sintering Technique*. J. Am. Ceram. Soc., 1997. **80**(9): S. 2269-2279.
151. Chen, I.-W. und X.-H. Wang, *Sintering Dense Nanocrystalline Ceramics Without Final-Stage Grain Growth*. Nature, 2000. **404**: S. 168-171.

152. Kim, S.W. und K.A.-R. Khalil, *High-Frequency Induction Heat Sintering of Mechanically Alloyed Alumina–Yttria-Stabilized Zirconia Nano-Bioceramics*. J. Am. Cer. Soc., 2006. **89**(4): S. 1280-1285.
153. Knoll, S.C.M., *Elektrophoretische Formgebung von nanoskaligem Zirkoniumdioxid*. Dissertation, 2001: Universität des Saarlandes.
154. *Datenblatt VP Zirkonoxid PH*, Evonik Industries.
155. *Datenblatt VP W 2650 X* Evonik Industries.
156. *DIN EN 993: Prüfverfahren für dichte geformte feuerfeste Erzeugnisse - Teil 1: Bestimmung der Rohdichte, offenen Porosität und Gesamtporosität*. 1995.
157. *DIN EN 843: Hochleistungskeramik - Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur - Teil 1: Bestimmung der Biegefestigkeit*. 2008.
158. *DIN EN 843: Hochleistungskeramik - Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur - Teil 2: Bestimmung des Elastizitätsmoduls, Verfahren A*. 2007.
159. *DIN EN 843: Hochleistungskeramik - Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur - Teil 4: Härteprüfung nach Vickers, Verfahren A*. 2007.
160. Mussler, B., M.V. Swain, und N. Claussen, *Dependence of Fracture Toughness of Alumina on Grain Size and Test Technique*. J. Am. Ceram. Soc., 1982. **65**(11): S. 566-572.
161. Chantikul, P., et al., *A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: II, Strength Method*. J. Am. Ceram. Soc., 1981. **64**(9): S. 539-543.
162. Reh, H., ed. *Das Keramiker Jahrbuch 1997*. 1997, Bauverlag: Wiesbaden und Berlin.
163. Ballhaus, C., *persönliche Mitteilung: Möglichkeiten zur Vermeidung von Luftpfeilschlüssen in keramischen Schlickern*. 2010.
164. Verband der Keramischen Industrie e.V., *Brevier Technische Keramik*. 2003, Selb.