

**Einfluss externer Spannungen
auf Phasenumwandlungen
in tetragonalem Zirkoniumdioxid**

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Dipl.-Min. Tobias Kiemle
aus Stuttgart - Bad Cannstatt

Tübingen
2017

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:	28.04.2017
Dekan:	Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Klaus G. Nickel
2. Berichterstatter:	Dr. Christoph Berthold

Inhaltsverzeichnis

Danksagungen	III
Zusammenfassung	V
Abstract	VII
Publikationen im Zusammenhang mit dieser Arbeit	VIII
1 Einleitung	1
2 Phasenumwandlungen in ZrO₂-Keramiken	4
2.1 <i>Phasenstabilität und Stabilisierung in ZrO₂-Keramiken</i>	4
2.2 <i>Spannungsinduzierte Phasenumwandlung und Umwandlungsverstärkung</i>	8
2.3 <i>Niedertemperaturdegradation (LTD)</i>	16
3 Analytische und experimentelle Methoden	22
3.1 <i>Experimentelle Methoden</i>	22
3.1.1 <i>Hydrothermale Alterung im Autoklaven</i>	22
3.1.2 <i>Biegeversuche mit in-situ-Phasenanalyse</i>	22
3.1.3 <i>Hydrothermalalterung unter mechanischer Belastung</i>	27
3.1.4 <i>Zyklische Belastung mit einem sphärischen Indenter</i>	29
3.2 <i>Analytische Methoden</i>	32
3.2.1 <i>Optische Mikroskopie</i>	32
3.2.2 <i>Laser Scanning Mikroskopie (LSM)</i>	32
3.2.3 <i>Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Focused Ion Beam (FIB)</i>	32
3.2.4 <i>Röntgendiffraktometrie (XRD)</i>	34
3.2.5 <i>Ramanspektroskopie</i>	38
3.2.6 <i>Festigkeitsbestimmung, Härtemessung, Bruchzähigkeitsberechnung</i> .	39
3.2.7 <i>Resonanzfrequenzdämpfungsanalyse (RFDA)</i>	40
4 Probenmaterialien	41
4.1 <i>Spritzgegossene 3Y-TZP Biegeproben</i>	41
4.2 <i>Hartbearbeitete Y-TZP-E Biegeproben (3Y-TZP)</i>	44
4.3 <i>Weißbearbeitetes und drucklos gesintertes 3Y-TZP ("VYZ")</i>	48
4.4 <i>Spezielle TZP-Keramiken mit hoher Bruchzähigkeit</i>	50
5 Ergebnisse	51
5.1 <i>Grundlegende Untersuchungen zur Niedertemperaturumwandlung</i>	51
5.1.1 <i>Spritzgegossene 3Y-TZP Biegeproben (MX2)</i>	51
5.1.2 <i>Hartbearbeitete 3Y-TZP Biegeproben (FCT2)</i>	53
5.1.3 <i>Weißbearbeitete 3Y-TZP Biegeproben (VYZ)</i>	55
5.1.4 <i>Vergleich der verschiedenen Probenmaterialien</i>	57
5.2 <i>Spannungsinduzierte Phasenumwandlung bei Raumtemperatur</i>	58
5.2.1 <i>Biegeversuche mit in-situ XRD-Messung an 3Y-TZP-Keramiken</i>	58
5.2.1 <i>Biegeversuche mit in-situ XRD an speziellen TZP-Keramiken</i>	61
5.3 <i>Niedertemperaturumwandlung unter uniaxialer Spannung</i>	64
5.3.1 <i>Spritzgegossene MX2-Biegeproben</i>	64
5.3.2 <i>Hartbearbeitete 3Y-TZP Biegeproben (FCT2)</i>	67
5.3.3 <i>Weißbearbeitete 3Y-TZP Biegeproben (VYZ)</i>	68

5.4	<i>Phasenumwandlung unter tribologischer Belastung</i>	72
5.4.1	<i>Zyklische Indentation in Luft (unter Raumbedingungen)</i>	72
5.4.2	<i>Zyklische Indentation unter Wasserschmierung</i>	76
6	Diskussion	79
6.1	<i>Niedertemperaturdegradation ohne zusätzliche externe Spannungen</i>	79
6.2	<i>Niedertemperaturdegradation unter uniaxialer Zug- und Druckspannung</i>	81
6.3	<i>Textur der monoklinen Phase</i>	82
6.4	<i>Phasenumwandlung unter uniaxialer Zugspannung bei Raumtemperatur</i>	85
6.5	<i>Phasenumwandlung unter zyklischer Belastung</i>	88
7	Schlussfolgerungen	90
8	Ausblick	92
9	Literaturverzeichnis	95
	Anhang A: Auflistung der an dieser Arbeit mitwirkenden Personen	107

Danksagungen

Die vorliegende Arbeit wurde von August 2013 bis September 2016 im Arbeitsbereich Mineralogie und Geodynamik des Fachbereichs Geowissenschaften an der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Tübingen durchgeführt.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Förderung dieser Arbeit und die Finanzierung meiner Stelle im Rahmen des Projektes Ni299-24-1 "Einfluss der Umwandlungsverstärkung von Zirkonoxidkeramiken auf das tribologische Verhalten bei hoher mechanischer Belastung unter Wasserschmierung".

Prof. Klaus Nickel möchte ich vor allem für sein langjähriges Vertrauen danken und für die Chance, dieses herausfordernde Thema in einem sehr angenehmen Arbeitsumfeld selbstständig und frei bearbeiten zu können. Darüber hinaus danke ich für die stets offene Tür und die immer konstruktiven Diskussionen.

Dr. Christoph Berthold danke ich herzlich für seine ausdauernde Hilfsbereitschaft bei den vielen technischen und analytischen Herausforderungen im Rahmen dieser Arbeit, die immer konstruktive Zusammenarbeit und für das gute Miteinander in- und außerhalb der Universität.

Bei Christian Schröder und Dr. Andreas Kailer vom Fraunhofer IWM Freiburg bedanke ich mich für die unkomplizierte und stets konstruktive Zusammenarbeit im Rahmen des gemeinsamen DFG-Projekts.

Mein besonderer Dank gilt Werkstattmeisterin Barbara Meier und ihrem Mitarbeiter Marco Kahlfuss für die große Unterstützung bei der Konstruktion der experimentellen Anlagen, die vielen hilfreichen Tipps, die unerschöpfliche und immer spontane Hilfsbereitschaft und vor allem die stets perfekte Umsetzung bei der Herstellung aller technischen Komponenten.

Simone Schafflick danke ich herzlich für ihre ausgezeichnete und schnelle Probenpräparation und für den häufig auch spontanen Zugang zu ihren Gerätschaften.

Meinen Kollegen Yannick Hemberger, Melanie Keuper, Nadja Wichtner, Gerald Buck, Christoph Lauer, Katharina Klang, Katrin Termin und Annette Flicker danke ich für die tolle freundschaftliche Atmosphäre in der Arbeitsgruppe, die vielen großen und kleinen Hilfen bei den unterschiedlichsten Problemen und viele lange und hilfreiche Diskussionen.

Frieder Lauxmann und Johannes Wolf danke ich für ihre wichtige Zuarbeit im Rahmen von Masterarbeiten. Auch Philipp Kortenbruck, Raphael Vaudrin, Ann-Katrin Fetzer und Manuel Löber möchte ich herzlich für die viele Arbeit, die sie mir bei Messungen und bei der Probenpräparation abgenommen haben, danken.

Vielen Dank auch an Beate Fritz und Claudia Jahn für ihre Hilfe bei organisatorischen Fragen und allen Verwaltungsangelegenheiten.

Für die großzügige Bereitstellung von Probenmaterial danke ich PD Dr. Frank Kern und Andrea Gommeringer (IFKB Stuttgart), Dr. Michael Dorn (VITA Zahnfabrik GmbH) und Peter Samsfort (Maxon Motor GmbH).

Für ihre Unterstützung bei der FIB Präparation und Elektronenmikroskopie danke ich Philipp Schühle und Clementine Warres vom NMI Reutlingen, sowie Dr. Hartmut Schulz aus der AG Mikropaläontologie.

Herrn Baum von der Hans Mast GmbH danke ich für seine immer freundliche und kompetente Beratung bei der Zusammenstellung von Gas-, Dampf- und VE-Wasser-Leitungssystemen.

Nicht zuletzt möchte ich ganz herzlich allen aus meiner Familie und meinem Freundeskreis danken, die mich während der letzten 3 Jahre so großartig unterstützt und immer wieder motiviert haben.

Der wichtigsten Person danke ich ganz zum Schluss: meiner Lebensgefährtin Annika, dass sie meine Entscheidung zur Promotion von Anfang bis Ende mitgetragen hat, dass sie mich nach Rückschlägen immer wieder aufgebaut hat und mir in allen Lebenslagen immer mit Rat und Tat zur Seite stand und mich nach Kräften unterstützt hat.

Zusammenfassung

Dank ihrer herausragenden mechanischen und vorteilhaften ästhetischen Eigenschaften, sowie ihrer exzellenten Biokompatibilität zählen Keramiken auf der Basis von tetragonalem Zirkoniumdioxid heute zu den wichtigsten oxidkeramischen Werkstoffen in technischen und medizinischen Anwendungen. Die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die hohe Bruchzähigkeit, gehen auf den Mechanismus der Umwandlungsverstärkung zurück, welcher auf der spannungsinduzierten Phasenumwandlung metastabiler tetragonaler Partikel in die stabile monokline Phase im Spannungsfeld um Rissspitzen basiert. In feuchten oder wässrigen Umgebungen ist jedoch auch ihre Lebensdauer durch die Phasenumwandlung geprägt, da diese auch durch chemische Reaktion mit Wasser induziert werden kann und in der Folge zur Degradation der mechanischen Eigenschaften führt.

In dieser Arbeit wurde das Phasenumwandlungsverhalten von verschiedenen Y_2O_3 -stabilisierten ZrO_2 -Keramiken zunächst unter dem Einfluss von hydrothormaler Alterung untersucht. Weiter wurden in-situ Studien mittels Röntgendiffraktometrie unter uniaxialer Spannung bei Raumtemperatur durchgeführt, sowie ex-situ Untersuchungen unter dem kombinierten Einfluss von Wasser und uniaxialer Spannung von bis zu 400 MPa bei 80 °C. Zusätzlich dazu wurden zyklisch in trockener und wässriger Umgebung belastete ZrO_2 -Proben analysiert, um Erkenntnisse über den Einfluss der Phasenumwandlung auf das tribologische Verhalten zu gewinnen.

Unter Hydrothermalalterung zeigten alle untersuchten ZrO_2 -Keramiken das bekannte Umwandlungsverhalten, welches sich durch lineares Schichtwachstum einer umgewandelten Zone von der Oberfläche in das Material hinein auszeichnet. Die Kinetik der Startphase scheint von der Art und Weise beeinflusst zu sein, wie die Oberflächen vor der Auslagerung im Autoklaven bearbeitet wurden.

In den Biegeversuchen mit in-situ Phasenanalyse konnte keine Umwandlung in die monokline Phase vor Erreichen der Biegefestigkeit der 3Y-TZP-Materialien festgestellt werden. Daraus kann geschlossen werden, dass die kritische Zugspannung zur Bewerkstelligung der Phasenumwandlung in diesen Materialien höher ist als ihre Biegefestigkeit.

Unter dem kombinierten Einfluss von uniaxialer Spannung und heißem Wasser konnte kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Art und Höhe der angelegten, externen Spannungen und der Degradationsrate festgestellt werden. Zwar deuten leicht erhöhte Umwandlungsraten auf den unter Zugbelastung stehenden Flächen einen Einfluss von Zugspannungen auf die Phasenumwandlung an, die Differenz der monoklinen Phasenanteile zwischen den verschiedenen Belastungszuständen war aber insgesamt nur äußerst gering und überstieg kaum die normalen statistischen Schwankungen.

Die Untersuchungen an zyklisch mit einem sphärischen Indenter belasteten 3Y-TZP-Proben ergab, dass die t-m Phasenumwandlung stark mit Reibverschleiß und daher mit Scherspannungen assoziiert ist. In Bereichen hoher Druck- und Zugbelastung konnte dagegen auch nach hohen Zyklenzahlen keine Phasenumwandlung festgestellt werden.

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit ergibt sich als Folge für die Anwendung von Keramiken aus tetragonalem ZrO_2 , dass vornehmlich Schubspannungen als kritischer Faktor für die Degradation berücksichtigt werden müssen. Zug- und Druckspannungen stellten sich in den durchgeführten Experimenten dagegen als

weniger kritisch heraus und beeinträchtigen die Lebensdauer in feuchten Umgebungen wahrscheinlich nur unwesentlich.

Abstract

Due to their exceptional mechanical and aesthetical properties as well as excellent biocompatibility, ceramics based on tetragonal zirconia belong to the most important oxide ceramic materials for both technical and medical applications. Their high strength and toughness is achieved by a toughening mechanism based on the transformation of tetragonal grains in the stress field surrounding cracks. However, in moist environments the transformation may also be triggered by chemical action of water on the surface, leading to a degradation of mechanical properties and thus limiting the life time of zirconia parts.

In the course of this study, the phase transformation behaviour of several yttria-stabilised zirconia ceramics was at first investigated by means of hydrothermal aging. In order to study the phase transformation under pure tensile stress, bending tests with in-situ phase analysis by X-ray diffraction were conducted at room temperature. Furthermore, the interaction of hydrothermal degradation and externally applied stress was investigated in a specially designed experimental setup. Finally, the impact of phase transformation on tribological processes was studied by performing phase analysis on zirconia samples after cyclic loading in dry and moist environment

Under hydrothermal aging all the ceramics studied showed the well-known phase transformation behaviour, which is characterised by linear growth of a transformed layer from the surface into the bulk material. The kinetics in the starting phase seem to depend on the sample preparation procedure.

No phase transformation was found to take place under uniaxial loading at room temperature before failure of the samples occurred. From this observation it can be concluded that the critical tensile stress to induce phase transformation is higher than the bending strength for the studied materials.

In experiments utilising both hydrothermal aging and uniaxial load, no clear correlation was found between type and level of the applied stress and the degradation rate of zirconia. Slightly higher transformation rates on the tensile faces seem to indicate an accelerating effect of tensile stress, however the differences in monoclinic phase hardly exceeded statistical variation.

The analysis of zirconia samples after cyclic loading with spherical indenter revealed a strong relation between phase transformation and fretting damage. Therefore, it can be concluded that shear stresses rather than tensile or compressive stresses trigger the phase transformation.

In summary, the results of this work show that shear stresses have to be considered as a critical factor with regard to the degradation and lifetime of zirconia parts in typical application scenarios. Tensile and compressive stresses on the other hand were found to be less critical.

Publikationen im Zusammenhang mit dieser Arbeit

C. Schröder, T. Kiemle, A. Kailer, C. Berthold & K. G. Nickel, "Cyclic contact loading of Y-TZP ceramics with spherical SSiC shape under ambient air and water-lubricated conditions," J Eur Ceram Soc, 37 [6] S. 2449-2458 (2017).

1 Einleitung

Keramiken aus tetragonalem Yttrium-stabilisiertem Zirconiumdioxid (ZrO_2 , auch: Zirkonoxid oder Zirconia) - so genannte TZP-Keramiken (Tetragonale Zirconiumdioxid Polykristalle) - sind heute in zahlreichen und sehr diversen Anwendungsfeldern verbreitet. Ihre herausragende Eigenschaft ist dabei die Kombination aus hoher Festigkeit, Härte und Korrosionsbeständigkeit mit einer für Keramiken außergewöhnlich hohen Bruchzähigkeit, durch welche sie sich von anderen Oxid- und Nichtoxidkeramiken abheben. Dazu kommen weitere vorteilhafte Eigenschaften, wie der Elastizitätsmodul und der thermische Ausdehnungskoeffizient, die jeweils mit Stählen vergleichbare Werte annehmen. Außerdem sind ZrO_2 -Keramiken generell elektrische Isolatoren, nichtmagnetisch, Sauerstoffionenleiter, biokompatibel, optisch transluzent und weisen eine geringe thermische Leitfähigkeit bei gleichzeitig sehr hoher thermischer Beständigkeit auf.

Die hohe Bruchzähigkeit von Zirconiumdioxidkeramiken geht auf einen intrinsischen Verstärkungsmechanismus zurück, welcher auf martensitischer Phasenumwandlung von metastabilem tetragonalem ZrO_2 in die monokline Modifikation im Spannungsfeld um Rissspitzen basiert und daher als Umwandlungsverstärkung (engl.: phase transformation toughening, PTT) bezeichnet wird. Ausgehend von der berühmten Publikation mit dem Titel „Ceramic steel?“ von Garvie et al. (1975) [1], in welcher der Mechanismus zum ersten Mal in teilstabilisiertem ZrO_2 (engl.: partially stabilized zirconia, PSZ) beschrieben wurde, waren ZrO_2 -basierte Keramiken in den letzten 40 Jahren Gegenstand intensiver Forschung, Entwicklung und Vermarktung [2].

Reines ZrO_2 nimmt unter Normalbedingungen die monokline Kristallstruktur an und tritt daher auch in der Natur prinzipiell nur in dieser Modifikation unter dem Mineralnamen Baddeleyit auf [3, 4]. Da die attraktiven Werkstoffeigenschaften jedoch den tetragonalen und kubischen Hochtemperaturphasen vorbehalten sind, müssen diese durch die Zugabe von Dotierstoffen für den Anwendungsbereich stabilisiert werden. Im Wesentlichen kommen dafür die kubischen Oxide der Erdalkalimetalle Magnesium und Calcium, des Übergangsmetalls Yttrium und von seltenen Erden wie Cer zum Einsatz, jedoch existieren auch exotischere Zusammensetzungen mit anderen seltenen Erden oder mit Kombinationen verschiedener Stabilisatoren. Je nach Art und Menge des zugesetzten Dotierstoffs kann dabei allein die kubische Phase (engl.: fully stabilized zirconia, FSZ), eine Mischung aus kubischer und tetragonaler Phase (PSZ) oder nur die tetragonale Phase (TZP) stabilisiert werden. Zur Bezeichnung der verschiedenen Keramiktypen hat sich in der ZrO_2 -Fachliteratur durchgesetzt, das Kationensymbol des Stabilisators vor die Abkürzung FSZ, TZP oder PSZ zu setzen. Oft wird zusätzlich der molare Gehalt des zugesetzten Dotierstoffs als Zahl vor dem Kationensymbol mit angegeben. Eine durch Zusatz von 10 mol. % MgO teilstabilisierte ZrO_2 -Keramik wird nach diesem System beispielsweise mit 10Mg-PSZ bezeichnet.

Damit Umwandlungsverstärkung in einer ZrO_2 -Keramik überhaupt möglich ist muss ein gewisser Anteil transformierbarer tetragonaler Phase enthalten sein. Vollstabilisierte Varianten, die nur aus kubischem ZrO_2 bestehen, weisen aus diesem Grund nur eine relativ geringe Festigkeit und Bruchzähigkeit auf und werden daher hauptsächlich in Bereichen eingesetzt, in denen ihre hohe Sauerstoffionenleitfähigkeit oder ihre thermischen Eigenschaften gefordert sind.

Typische Anwendungsgebiete für FSZ sind daher Sauerstoffsonden, Brennstoffzellen (engl.: solid oxide fuel cell, SOFC) oder thermische Schutzschichten (engl.: thermal barrier coating, TBC)[5]. Darüber hinaus kommt FSZ aufgrund seiner hohen Härte und diamantähnlichen optischen Eigenschaften oft als Schmuckstein zum Einsatz, seit es auch in Form größerer Einkristalle hergestellt werden kann [6].

Die mechanischen Eigenschaften von PSZ und TZP sind stark von Art und Gehalt des Stabilisators sowie vom Herstellungsprozess abhängig. Im Allgemeinen weisen PSZ-Keramiken höhere Bruchzähigkeiten als TZP-Keramiken auf, wohingegen letztere höhere Festigkeiten besitzen [2]. Im System $ZrO_2-Y_2O_3$, welches den Großteil der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materialien umfasst, wird das optimale Verhältnis von Festigkeit und Zähigkeit bei einem Stabilisatorgehalt von 3 mol. % erreicht [2]. Aus diesem Grund fokussierte sich die Forschung und Entwicklung in vielen Bereichen schnell auf 3Y-TZP, die heute den wichtigsten Vertreter der ZrO_2 -Keramiken darstellen.

Die anfängliche Euphorie um Y-TZP-Keramiken wurde jedoch gedämpft, nachdem ein weiterer Phasenumwandlungsmechanismus Aufmerksamkeit erregte: die Niedertemperaturumwandlung (engl.: low temperature degradation, LTD) [7]. Hierbei wird die tetragonale Phase durch chemische Reaktion mit Wasser an der Oberfläche der Keramik destabilisiert, wodurch es ebenfalls zur Umwandlung in die stabile monokline Phase kommt. Dieser Prozess geht einher mit der Bildung von Mikrorissen und dem Verlust der vorteilhaften mechanischen Eigenschaften und Stabilität bis hin zum Bauteilversagen [7, 8]. Auf tragische Weise wurde dies anhand des katastrophalen Versagens von >200 Hüftgelenksimplantaten aus einer Charge in den Jahren 2000-2002 deutlich [9].

Dank intensiver Forschung und der kontinuierlichen Weiterentwicklung der Keramiken konnten zumindest einige der früher limitierenden Probleme in Bezug auf die Herstellung und Anwendung inzwischen weitgehend gelöst werden, wodurch Y-TZP wieder verstärkt in den Fokus von Herstellern und Anwendern gerückt sind. So finden sich Y-TZP Keramiken heute unter anderem in Pumpenteilen, Ventilen, Lagern, Messer- und Scherenklingen oder in Kupplungen für Glasfaserleitungen [2]. Im Bereich der Biokeramik konnte das Vertrauen von Patienten und Chirurgen jedoch noch nicht vollständig zurückgewonnen werden [10, 11]. Hier haben sich inzwischen Komposite aus Al_2O_3 und ZrO_2 , so genanntes ZTA (engl.: zirconia toughened alumina) oder ATZ (engl.: alumina toughened zirconia) als Alternative zu TZP etabliert [11]. Im Bereich der dentalen Restauration und Prothetik erfahren Y-TZP dagegen besonders in den letzten Jahren wieder starkes Interesse. Dies ist auch an der zuletzt stark gestiegenen Anzahl der Publikationen aus diesem Bereich zu erkennen. So verzeichnet z.B. die Online-Datenbank Web of Science >2500 Publikationen unter den Stichworten „zirconia“ und „dental“ seit dem Jahr 2010.

Inzwischen existieren einige Ansätze um die Niedertemperaturumwandlung unter Anwendungsbedingungen zu minimieren [2]. Eine Möglichkeit stellt die Zugabe von seltenen Erden als zusätzlichem Dotierstoff dar [12]. Auch Oberflächenbehandlungen [13] oder Reduzierung der Korngröße [14, 15] bieten weitere mögliche Ansätze. Allen gemein ist jedoch, dass sie mit hohen Materialkosten oder höherem Herstellungsaufwand verbunden sind. Zudem erfordert die Optimierung der Alterungsbeständigkeit im Allgemeinen eine Reduktion der Umwandelbarkeit der tetragonalen Phase, was jedoch gleichzeitig eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften zur Folge hat. Somit muss je nach

Anwendungsgebiet ein Kompromiss zwischen Festigkeit, Bruchzähigkeit und Alterungsbeständigkeit gefunden werden.

Der Gesamtprozess der Niedertemperaturumwandlung - insbesondere die Startphase - ist trotz zahlreicher Studien zu diesem Thema noch immer nicht vollständig verstanden. Es herrscht jedoch weitgehend Einigkeit, dass Spannungen eine entscheidende Rolle für die Initiierung der Phasenumwandlung spielen [16-22]. Insbesondere bei tribologischen Anwendungen, zu denen letztendlich auch die meisten Einsatzbereiche von Biokeramiken zählen, sind daher Wechselwirkungen zwischen der Umwandlungsverstärkung und der Niedertemperaturdegradation zu erwarten. Zum einen kann durch Zug-[23, 24], Druck oder Scherspannungen, insbesondere infolge hoher punktueller Belastungen [25], die Phasenumwandlung induziert werden, wodurch potentielle Angriffspunkte für die Niedertemperaturumwandlung entstehen. Zum anderen können einmal umgewandelte Bereiche nicht mehr zur Umwandlungsverstärkung beitragen und beschleunigen durch Oberflächenaufrauung und Mikrorissbildung [8, 17, 20, 26-28] zusätzlich Ermüdung und Verschleiß der Keramik [28].

Trotz dieser offensichtlichen Zusammenhänge existieren noch kaum systematische Studien [29], die den kombinierten Einfluss von spannungsinduzierter und chemisch induzierter Phasenumwandlung untersuchen. Es herrscht somit ein Mangel an Daten, auf deren Basis erst eine verlässliche Abschätzung der Zuverlässigkeit und Lebensdauer von TZP unter tribologischen Anwendungsbedingungen möglich wäre. Die Folge ist, dass bisher hohe Sicherheitskoeffizienten angewandt werden müssen um die Langzeitstabilität und geforderte Lebensdauer zu gewährleisten. Dies wiederum wirkt sich negativ auf die Herstellungskosten und Konkurrenzfähigkeit von TZP-Bauteilen aus. Um das volle Anwendungspotential von Y-TZP ausschöpfen zu können sind darum systematische Untersuchungen notwendig, welche die wesentlichen Einflussgrößen der Degradation nicht nur isoliert betrachten, sondern auch ihre Wirkung in Kombination berücksichtigen.

Im Rahmen des DFG-Projektes Ni-299-24-1 „Einfluss der Umwandlungsverstärkung von Zirkonoxidkeramiken auf das tribologische Verhalten bei hoher mechanischer Belastung unter Wasserschmierung“ soll diese Arbeit dazu beitragen, das Verständnis der Degradation von Y-TZP unter realen Anwendungsbedingungen zu erweitern. Dazu sollen anhand neuartiger experimenteller Studien zunächst einige grundlegende Erkenntnisse über Art und Betrag von externen Spannungen gewonnen werden, durch die in tetragonalen ZrO₂-Keramiken Phasenumwandlung induziert wird. Auf Basis dieser Ergebnisse und anhand weiterer experimenteller Studien sollen mögliche Wechselwirkungen zwischen spannungsinduzierter und chemisch induzierter Phasenumwandlung in tribologischen Anwendungen unter Wasserschmierung diskutiert werden. Besonderes Augenmerk wird dabei auf dem Einfluss von Spannungen auf die Startphase und Kinetik der Niedertemperaturumwandlung liegen.

Ziel dieser Arbeit soll sein, neue Erkenntnisse zum Einfluss externer Spannungen auf die Phasenumwandlung von tetragonalem ZrO₂ in Y-TZP Keramiken zu liefern. Dadurch soll ein besseres Verständnis der grundlegenden Mechanismen der Niedertemperaturdegradation im Allgemeinen und konkret eine verbesserte Beurteilung der Zuverlässigkeit und Lebensdauer von Y-TZP Komponenten in tribologischen Anwendungen erreicht werden.

2 Phasenumwandlungen in ZrO₂-Keramiken

2.1 Phasenstabilität und Stabilisierung in ZrO₂-Keramiken

Wie bereits Eingangs beschrieben liegt reines Zirconiumdioxid bei Raumtemperatur in einer monoklinen Kristallstruktur vor. Dabei handelt es sich um eine verzerrte Fluoritstruktur der Raumgruppe P2₁/c [3, 4, 30]. Weiter existieren eine Fluorit-ähnliche tetragonale (P4₂/nmc)[31], sowie eine kubische Phase mit idealer Fluoritstruktur (Fm $\bar{3}$ m)[32] bei hohen Temperaturen. Beim Aufheizen bzw. Abkühlen treten im unären ZrO₂-System die Phasenumwandlungen gemäß Abbildung 1 auf:

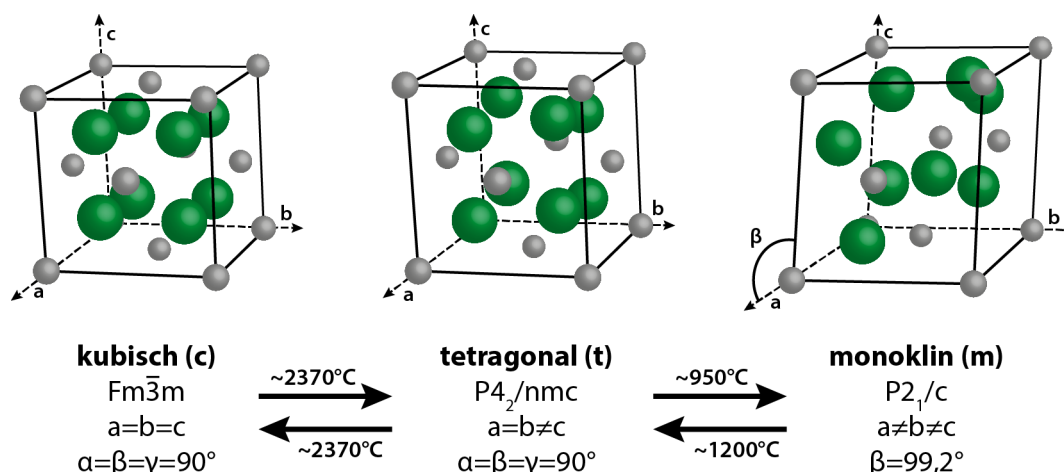


Abbildung 1: Gitterstruktur und Umwandlungstemperaturen der bei Normaldruck stabilen, reinen ZrO₂ Phasen. Abbildung modifiziert nach [33], ergänzt mit Daten aus [34].

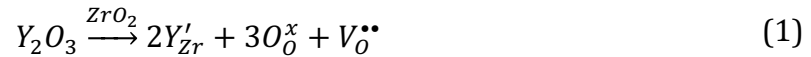
Von zentraler Bedeutung ist die Umwandlung von der tetragonalen in die monokline ZrO₂-Phase: sie ist eine martensitische, d.h. reversible und athermische Phasenumwandlung, welche mit einer Volumenänderung von 4-5% und gleichzeitiger Scherdeformation von 14-15% einhergeht [1, 35, 36]. Damit bildet sie die Basis für die Umwandlungsverstärkung in ZrO₂-Keramiken, welche in Kapitel 2.2 ausführlich beschrieben werden wird.

Neben monokliner, tetragonaler und kubischer Phase existieren im System ZrO₂ zwei orthorhombische Hochdruckphasen, die jedoch in der Regel nicht relevant für die Anwendung von TZP sind [34, 37-40]. Auch die Existenz einer rhomboedrischen ZrO₂-Phase wurde wiederholt proklamiert [41-44], jedoch nur auf der Basis von Röntgenbeugungsmessungen (engl.: X-ray diffraction, XRD) an mechanisch bearbeiteten Oberflächen. Kondoh [45] bezweifelte nach einer umfassenden Analyse der publizierten Arbeiten die Existenz der rhomboedrischen ZrO₂-Phase und identifizierte Gitterverzerrungen der tetragonalen Phase als Ursache für die Beobachtungen, die das Vorhandensein einer rhomboedrischen Struktur andeuten.

Aufgrund der t-m-Phasenumwandlung sind gesinterte Bauteile aus reinem ZrO₂ bei Raumtemperatur nicht stabil, sondern zerfallen beim Abkühlen. Durch die Zugabe von Dotierstoffen wie Y₂O₃, CaO, MgO, CeO₂ oder auch Sc₂O₃, TiO₂, Yb₂O₃, Er₂O₃, Nd₂O₃ und Sm₂O₃ kann jedoch die tetragonale oder kubische Phase bei Raumtemperatur stabilisiert werden.

Der Mechanismus der Stabilisierung basiert auf der Substitution von Zr⁴⁺-Ionen im ZrO₂-Gitter durch aliovalente Ionen wie Y³⁺ [34]. Dabei entstehen bedingt durch

den Ladungsausgleich Sauerstoffleerstellen, wie in Gleichung (1) nach der Kröger-Vink-Notation formuliert [36, 46].



Im Fall der kubischen Phase wird die Stabilisierung vermutlich allein durch Sauerstoffleerstellen bewerkstelligt. Dies legen experimentelle Studien an nicht-stöchiometrischem ZrO₂ nahe [47, 48]. Auch Struktursimulationen von Fabris et al. [49] bestätigen die Bildung von Sauerstoffleerstellen als Stabilisierungsmechanismus in kubischem und tetragonalem ZrO₂. Die Tatsache, dass die tetragonale Phase auch durch Gleichwertige Zr-Substituenten wie Ce⁴⁺ oder Ti⁴⁺ stabilisiert werden kann zeigt jedoch, dass auch andere wirksame Stabilisierungsmechanismen existieren müssen [34, 50]. Im System Y₂O₃-ZrO₂ scheinen jedoch Sauerstoffleerstellen als primärer Stabilisierungsmechanismus zu wirken [34]. Laut Gleichung (1) entsteht bei Zugabe von einem Mol Y₂O₃ rechnerisch ein Mol Sauerstoffleerstellen.

Abbildung 2 zeigt die ZrO₂-reiche Seite des Phasendiagramms im System ZrO₂-Y₂O₃ nach Scott [51], welches auf Daten aus systematischen Hochtemperatur XRD-Experimenten basiert und bis heute häufig als Basis für Herstellung von Y-TZP Keramiken herangezogen wird.

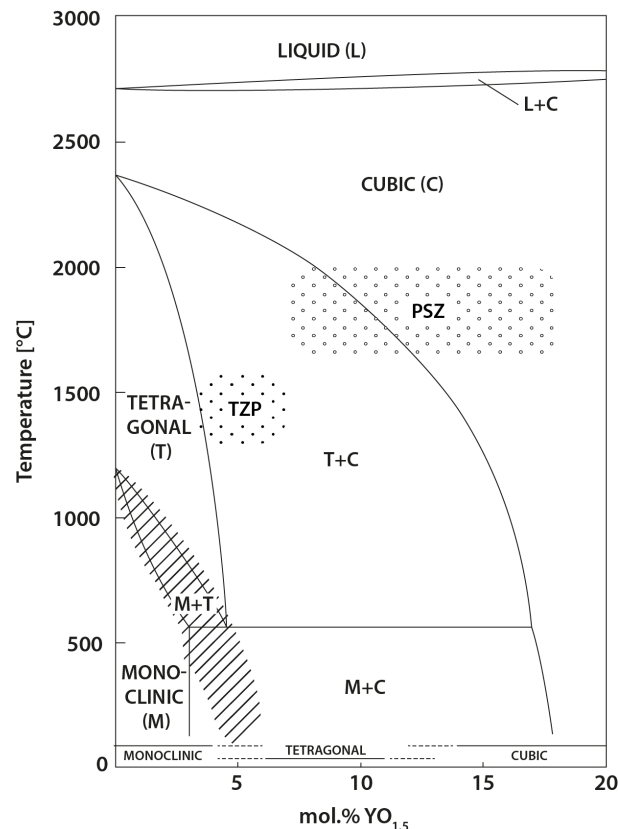


Abbildung 2: ZrO₂ reicher Abschnitt des ZrO₂-Y₂O₃ Phasendiagramms bei Normaldruck nach Scott [51]. Der schraffierte Bereich kennzeichnet die metastabile Erweiterung des t+m Phasenfelds. Die gepunkteten Felder zeigen typische Zusammensetzungen für TZP bzw. PSZ-Keramiken an (modifiziert nach [52]). Nicht equilibrierte, homogene Phasenzusammensetzungen sind im unteren Bereich durch Linien dargestellt.

Wie aus dem Phasendiagramm in Abbildung 2 ersichtlich, wird das Stabilitätsfeld der tetragonalen Phase durch die Zugabe des Stabilisators nicht bis hinab auf Raumtemperatur erweitert. Sie liegt lediglich metastabil vor, da die martensitische Phasenumwandlung in die stabile monokline Phase kinetisch gehemmt ist. Erst durch einen gewissen Grad der Unterkühlung, welcher durch die so genannte Martensitstarttemperatur (M_S) definiert ist, kann die Umwandlung induziert werden. M_S ist dabei insbesondere von der Korngröße der tetragonalen Phase abhängig und hat großen Einfluss auf ihre Umwandelbarkeit [53], was in Kapitel 2.2 ausführlicher erläutert werden wird. Für übliche Y-TZP Keramiken liegt M_S in der Regel weit unterhalb der Raumtemperatur.

Obwohl das System ZrO₂-Y₂O₃ in den letzten Jahrzehnten intensiv untersucht wurde [54-68] ist die genaue Lage vieler Phasengrenzen noch immer nicht abschließend geklärt [55]. Hauptgrund dafür ist, dass die t-m und c-t Phasenumwandlungen im System ZrO₂-Y₂O₃ kinetisch gehemmt sind und somit häufig signifikante Abweichungen zwischen thermodynamisch berechneten (Gleichgewichts-) und experimentell bestimmten Stabilitätsfeldern bestehen. Dies lässt sich insbesondere auf die geringe Diffusivität der Kationen zurückführen [67], weshalb manchen Autoren zufolge erst Daten oberhalb von ca. 1400 K als Gleichgewichtsdaten angesehen werden können [67-69]. In Abbildung 3 sind zwei aktualisierte Phasendiagramme des Y₂O₃-ZrO₂-Systems abgebildet. Im linken Teil der Abbildung findet sich eine Zusammenstellung experimentell und theoretisch bestimmter Phasengrenzen nach Chen et al. [55], im rechten Teil eines der aktuellsten Phasendiagramme nach Fabrichnaya et al. [70] bzw. Lipkin et al. [71] mit den ungefähren metastabilen t-m (M_S) und c-t Phasengrenzen.

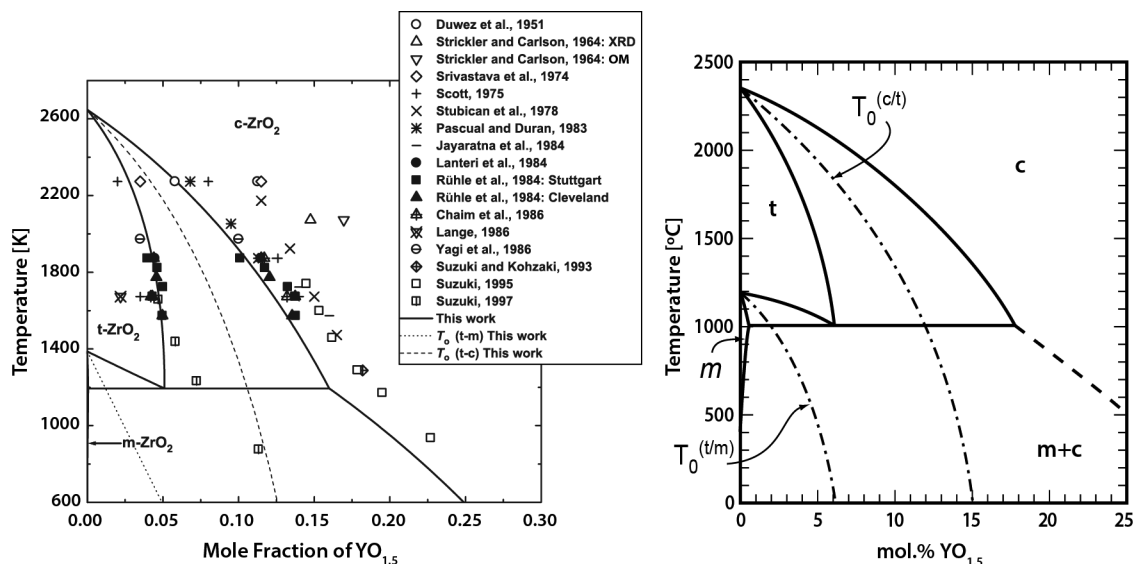


Abbildung 3: Links: Zusammenstellung experimentell und rechnerisch bestimmter Phasengrenzen nach Chen et al. [55]. Rechts: aktualisiertes Phasendiagramm nach Fabrichnaya et al. [70] und Lipkin et al. [71]. Gestrichelte Linien bezeichnen jeweils die retrograden Umwandlungsreaktionen t-m bzw. c-t. Man beachte die unterschiedliche Skalierung und Einheit der Temperaturachsen.

In den meisten publizierten Y₂O₃-ZrO₂ Phasendiagrammen ist nicht verzeichnet, dass im 2-Phasenfeld zwischen der kubischen und tetragonalen Phase Zwischenphasen auftreten. Diese können jedoch eine entscheidende Bedeutung für die Herstellung und Anwendung von Y-TZP-Keramiken haben. Das inzwischen meistakzeptierte Modell beschreibt dabei insgesamt drei tetragonale Phasen, die als t, t' und t'' bezeichnet werden [34, 71]. Die t-Phase ist die reguläre tetragonale Phase deren Y₂O₃-Löslichkeit durch die Phasengrenze zum 2-Phasenfeld (t+c) begrenzt wird. Die t'-Phase ist eine Hypersolvusphase, die größere Mengen Y₂O₃ in ihr Kristallgitter einbauen kann und eine spezielle Domänenstruktur aufweist [72]. Unterhalb des Solvus liegt sie metastabil vor und zersetzt sich daher langsam in die t- und c-Phase [71, 73].

Die ebenfalls Y₂O₃ reiche t''-Phase zeichnet sich durch einen gegenüber der t- und t'-Phase weiter erhöhten Stabilisatorgehalt und ein Verhältnis der Gitterkonstanten c/a_f von ≈ 1 aus. Im Unterschied zur kubischen Phase sind jedoch die Positionen der Sauerstoffatome entlang der c-Achse versetzt [34, 64, 65]. Die t''-Phase bildet sich vor allem beim Abkühlen aus der c-Phase, sofern der Stabilisatorgehalt nicht ausreichend ist um die kubische Modifikation zu stabilisieren (Überschreitung der $T_0^{c/t}$ Linie in Abbildung 3 rechts).

Sowohl t' als auch t'' Phase sind gegenüber der durch Spannungen oder chemisch induzierten t-m Phasenumwandlung bei Niedertemperatur beständig, weshalb sie die Transformierbarkeit der Gesamtkeramik herabsetzen. Da die Transformierbarkeit entscheidenden Einfluss auf die Umwandlungsverstärkung aber auch auf die Resistenz gegenüber der Niedertemperaturumwandlung hat, muss die Entmischung in die einzelnen Phasen bei der Herstellung beachtet und die Herstellungsbedingungen, insbesondere die Sintertemperatur entsprechend angepasst werden.

2.2 Spannungsinduzierte Phasenumwandlung und Umwandlungsverstärkung

Wie im vorangehenden Kapitel erläutert ist die Phasenumwandlung der metastabilen tetragonalen (t) Phase in die stabile monokline kinetisch gehemmt und erfordert deshalb eine Triebkraft um abzulaufen. Neben Unterkühlung auf die Martensitstarttemperatur M_s kann diese Triebkraft durch chemische Prozesse (siehe Kapitel 2.3) oder durch Spannungen aufgebracht werden. Im letzteren Fall spricht man von spannungsinduzierter Phasenumwandlung, wobei sowohl interne (Eigenspannungen) als auch externe Spannungen Auslöser für die Phasenumwandlung sein können. In ZrO₂-Keramiken ist dies die Grundlage für den Mechanismus der Umwandlungsverstärkung [1].

Umwandlungsverstärkung (engl.: phase transformation toughening, PTT) tritt auf, wenn sich tetragonales ZrO₂ im Spannungsfeld um eine Rissspitze in die stabile monokline Phase umwandelt [74]. Durch die Volumenausdehnung (4-5%), die mit der t-m Umwandlung einhergeht, wird in der Umwandlungszone um die Rissspitze Druckspannung induziert, wodurch die lokale Spannungsintensität und somit die Triebkraft für die Rissausbreitung gesenkt wird [36]. Dadurch wird die Bruchzähigkeit des Materials gesteigert. In Abbildung 4 ist das Prinzip der Umwandlungsverstärkung schematisch dargestellt.

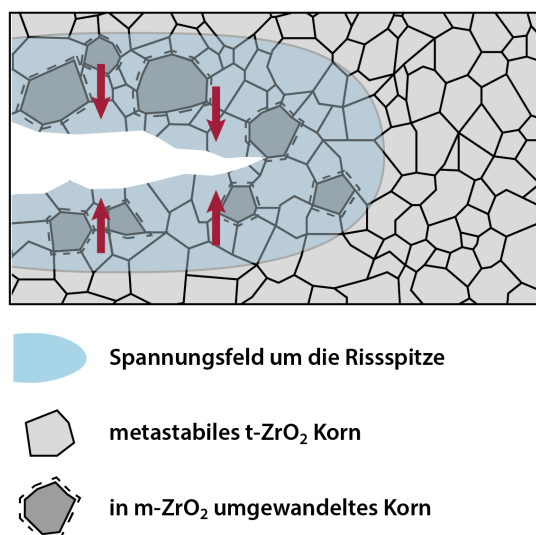


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Prinzips der Umwandlungsverstärkung in ZrO₂-Keramiken.

Für eine möglichst effektive Umwandlungsverstärkung muss die Keramik dahingehend optimiert werden, dass unter Anwendungsbedingungen der Anteil der t-ZrO₂ Phase in der Matrix und deren Transformierbarkeit, also die Fähigkeit sich im Spannungsfeld einer Rissspitze in m-ZrO₂ umzuwandeln, möglichst hoch ist [36].

Die Theorie zur martensitischen Phasenumwandlung im Spannungsfeld um Rissspitzen wurde bereits vielfach in detaillierten Abhandlungen beschrieben und rezensiert [33, 35, 52, 74-78]. Die Bedingung für die Phasenumwandlung aus thermodynamischer Sicht ergibt sich, indem man die Energiebilanz aus allen Faktoren aufstellt, welche die Umwandlung begünstigen oder sie unterdrücken. Da die t-m Phasenumwandlung mit einer Formänderung und Volumenzunahme verbunden ist, wirkt die restriktive elastische Matrix um die Umwandlungszone

dieser entgegen. Die insgesamt zur Phasenumwandlung notwendige Änderung der freien Energie pro Volumeneinheit ergibt sich in einem solchen Fall zu [19, 36]

$$\Delta G_{t \rightarrow m} = \Delta G_{CH} + \Delta U_e + \Delta U_s - \Delta U_l = \Delta G_{CH} + \Delta S - \Delta U_l \quad (2)$$

wobei ΔG_{CH} der Änderung der freien chemischen Energie entspricht, welche mit der t-m Umwandlung einhergeht. ΔU_e bezeichnet die Änderung der freien Energie durch Deformation, ΔU_s die Änderung der Oberflächenenergie und ΔU_l die so genannte Interaktionsenergiedichte (steht im Zusammenhang mit dem Anliegen einer externen Spannung). ΔU_e und ΔU_s werden manchmal zur Vereinfachung als ΔS zusammengefasst [36].

Damit die t-m Phasenumwandlung ablaufen kann, muss $\Delta G_{t \rightarrow m} < 0$ sein. Unter den üblichen Anwendungsbedingungen, bei denen die tetragonale Phase metastabil vorliegt, wird der Term ΔG_{CH} ein negatives Vorzeichen haben, also die Phasenumwandlung begünstigen. Der Betrag von ΔG_{CH} hängt dabei zum einen von der Temperatur, zum anderen vom Stabilisatorgehalt ab. Durch Abkühlen auf Temperaturen nahe M_s wird ΔG_{CH} stärker negativ, wogegen eine höhere Dotierung mit einem Stabilisator wie Y_2O_3 eine Verschiebung in Richtung positiven Werten zur Folge hat.

Der Deformationsenergieterm wird stets ein positives Vorzeichen haben. Er beinhaltet die Gitterdeformation innerhalb eines Kornes, die zur Nukleation der monoklinen Phase während der martensitischen Phasenumwandlung notwendig ist. Dabei wird jedoch auch die umgebende Matrix deformiert, was der Umwandlung wiederum entgegenwirkt. Je höher also der E-Modul der Matrix ist, in der die tetragonalen Körner eingebettet sind, desto geringer ist die Tendenz zur Phasenumwandlung. Ebenso können sich Eigenspannungen in der Matrix, die vornehmlich aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten beim Abkühlen nach dem Sinterprozess entstehen, positiv oder negativ auf den Deformationsenergieterm auswirken[36].

Die Änderung der Oberflächenenergie ist abhängig von der Korngröße und-Form der umwandelnden Partikel. Je geringer Größe und Sphärizität der tetragonalen ZrO₂ Körner, desto höher ist ΔU_s und desto höher ist somit auch die benötigte Energie für die Phasenumwandlung. Dieser Zusammenhang äußert sich auch in der starken Abhängigkeit der Martensitstarttemperatur M_s von der tetragonalen Korngröße in ZrO₂ [79, 80].

Aus dem Ansatz der Energiebalance folgt, dass eingebettete ZrO₂-Körner umwandeln werden, sobald die Interaktions-Energiedichte ΔU_l durch die angelegte Spannung die Summe aus Deformations- und Oberflächenenergieänderung ΔS aufwiegt. Da ΔG_{CH} in einem gegebenen Material nur von der Temperatur abhängt, kann in Bezug auf die spannungsinduzierte Phasenumwandlung eine kritische Umwandlungsspannung definiert werden [36]:

$$\sigma_c = \Delta S \frac{(M_s - T)}{\varepsilon^t} \quad (3)$$

wobei M_s die Martensitstarttemperatur ist, T die absolute Temperatur und ε^t die resultierende Volumenausdehnung in der Umwandlungszone. Aus Gleichung (3)

geht hervor, dass die kritische Umwandlungsspannung abnimmt wenn die absolute Temperatur sich der Martensitstarttemperatur annähert, die Korngröße der t-Phase vergrößert wird oder der Grad der Einspannung durch die Matrix (der E-Modul der Matrix) geringer ist [36, 52].

Um zu verstehen, welche Spannungen geeignet sind um die Phasenumwandlung zu starten muss beachtet werden, dass das Modell in Gleichung (3) nur eine Vereinfachung darstellt. Hier wird die Gitterdeformation zur Nukleation der monoklinen Phase gleichgesetzt mit der resultierenden Ausdehnung in der Transformationszone, wodurch die Scherkomponente bei der Phasenumwandlung außer Acht gelassen wird. Tatsächlich ist es aber wichtig, zwischen der Nukleationsdeformation und der resultierenden Deformation in der Umwandlungszone zu unterscheiden [52, 77]. Die Nukleationsdeformation, also die notwendige Formänderung des Kristallgitters zur Bildung eines monoklinen Keims, beinhaltet eine dilatative und eine deviatorische Komponente. Die Dilatation in Form einer Volumenzunahme hat stets ein positives Vorzeichen und beträgt $\Delta V = 0,045$, weshalb nur Zugspannungen positiv mit dieser Dehnungskomponente interagieren können [77]. Die Scherkomponente ist mit $\gamma = 0,15$ jedoch bedeutend größer und kann je nach Orientierung des umwandelnden Korns bzw. des sich bildenden Martensitkeims quasi beliebige Richtungen annehmen. Sie kann also mit Zug-, Druck- und Scherspannungen wechselwirken und wird daher in der Regel für die Induzierung der Transformation ausschlaggebend sein [77]. Die Nukleationsdeformation wird nicht unbedingt vollständig in die Umwandlungszone übertragen, da ihre Scherkomponente teilweise oder vollständig innerhalb des umwandelnden Korns aufgenommen wird, indem Stapel aus Martensitlamellen mit jeweils gegenläufiger Scherdehnung gebildet werden. Dies wird in der Literatur als Eigenausgleich der Scherdehnung (engl.: self-accommodation) bezeichnet [52, 77].

Letztendlich ist die Interaktion zwischen den Spannungen um die Risspitze mit der Umwandlungsdehnung auch für die Umwandlungsverstärkung verantwortlich, da die hierbei verrichtete Arbeit Energie verbraucht, die sonst zur Rissausbreitung genutzt würde [77]. Andererseits kann die Umwandlungsverstärkung aber auch als Abschirmungsmechanismus (engl.: crack-shielding) betrachtet werden, wobei die aus der Deformation in der Umwandlungszone resultierenden Spannungen weiteres Risswachstum unterdrücken [77].

Die Umwandlungsverstärkung trägt zur Bruchzähigkeit der Keramik bei, indem sie den kritischen Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} erhöht:

$$K_{Ic} = K_0 + \Delta K_c \quad (4)$$

wobei K_0 die Zähigkeit der Matrix und ΔK_c der Beitrag durch den Verstärkungsmechanismus ist [36, 52]. Es existieren mehrere Modelle zur Beschreibung von ΔK_c , die entweder auf energetischen oder mechanischen Betrachtungen basieren jedoch im Prinzip zum selben Ergebnis kommen [36, 52, 77]. Letztendlich kann der Beitrag der Umwandlungsverstärkung zur Zähigkeit durch die folgende Beziehung ausgedrückt werden:

$$\Delta K_c = \frac{\eta \cdot E^* \cdot \varepsilon^t \cdot V_f \cdot \sqrt{h}}{1 - \nu} \quad (5)$$

Dabei ist η ein Faktor, der von der Form der Umwandlungszone und Art der berücksichtigten Spannungen an der Risspitze abhängt, E^* der effektive E-Modul der Matrix, ε^t die Dehnung in der Umwandlungszone, V_f der Volumenanteil umgewandelter Partikel, h die Ausdehnung der Umwandlungszone von der Rissachse (=halbe Gesamthöhe) und ν die Poissonzahl [36, 52, 77, 81, 82]. Die Effektivität der Umwandlungsverstärkung ist also von der Größe und Form der Umwandlungszone, dem Anteil transformierbarer Phase und der Steifigkeit der Matrix abhängig.

Wird die Umwandlungsdehnung als rein dilatativ angesehen und angenommen, dass die Phasenumwandlung schlagartig und vollständig (superkritisch) in der Umwandlungszone abläuft, beträgt der Wert von η 0,214 [81, 82]. Die Größe der Umwandlungszone kann in diesem Fall abgeschätzt werden mit Hilfe von Gleichung (6):

$$h = \frac{\sqrt{3} \cdot (1 + \nu)^2}{12\pi} \left(\frac{K_\infty}{\sigma_c} \right)^2 \quad (6)$$

wobei K_∞ die Spannungsintensität infolge der angelegten Spannung bezeichnet und σ_c die kritische Umwandlungsspannung. Je niedriger also die Umwandlungsspannung ist, desto größer ist die Umwandlungszone, die sich ausbilden kann [36].

Tatsächlich muss aber von einer schrittweisen Bildung einzelner Martensitlamellen und unvollständiger (sub-kritischer) Umwandlung ausgegangen werden. Außerdem muss dem Scherdehnungsanteil der Nukleationsdeformation und gegebenenfalls der resultierenden Scherdehnung in der Umwandlungszone Rechnung getragen werden [52, 77]. Auf diese Weise angepasste Modelle resultieren in Werten für η von 0,38 [83] bis 0,48 [84]. Je stärker die Scherdehnungen in die Modellrechnungen eingehen, desto größer wird der ermittelte Verstärkungsbeitrag durch die Phasenumwandlung. Dies ist in der veränderten Form und Höhe der Umwandlungszone um die Risspitze begründet. Die Abhängigkeit der berechneten Formkontur der Umwandlungszone von der Art der berücksichtigten Dehnungsanteile ist in Abbildung 5 schematisch dargestellt.

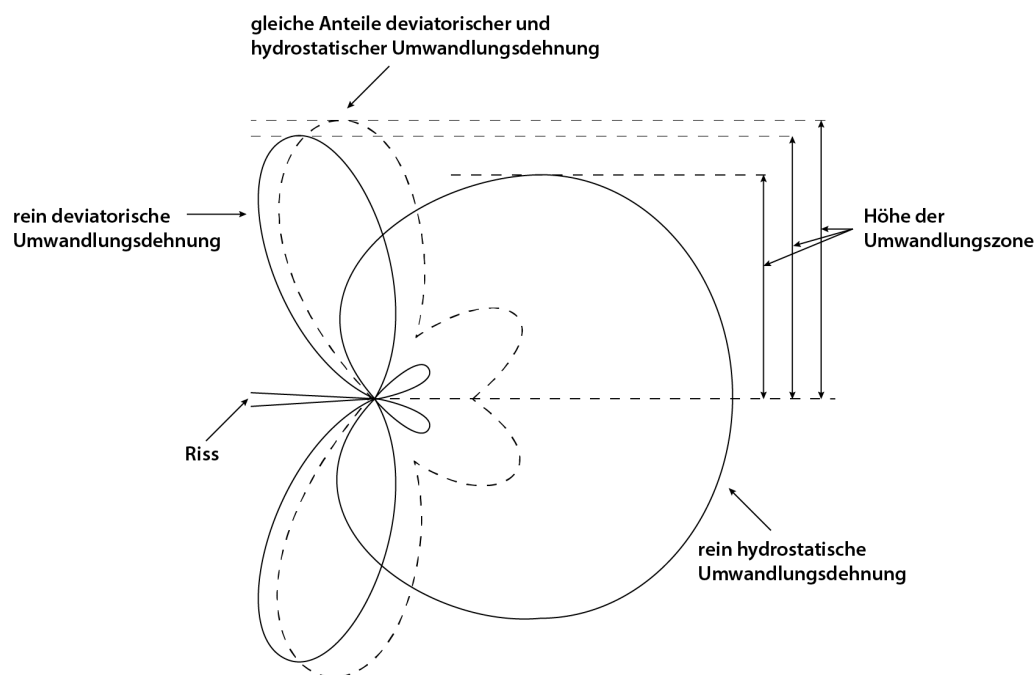


Abbildung 5: Theoretisch berechnete Form der Umwandlungszone um eine Rissspitze in Modus I Belastung für verschiedene Arten der Umwandlungsdeformation im stationären Fall. Modifiziert nach [35].

Die Größe und Form der Umwandlungszone kann mit verschiedenen analytischen Methoden auch direkt untersucht werden, z.B. mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) [74], Ramanspektroskopie [85, 86] und Nomarski-Interferenzkontrastmikroskopie (NIC) [53]. Dabei bestätigt sich die theoretisch vorhergesagte Abhängigkeit der Größe der Umwandlungszone von der Transformierbarkeit der tetragonalen Phase, insbesondere über die Korngröße und Martensitstarttemperatur. Die Form der Umwandlungszonen weicht jedoch meist etwas von der idealen theoretischen Form ab, indem sie häufig feine bandartige Verzweigungen aufweisen, die sich strahlenförmig von der Rissoberfläche ausbreiten [53]. Insbesondere in TZP-Keramiken mit sehr hoher Transformierbarkeit, wie z.B. Ce-TZP, treten diese Deformationsbänder um Rissspitzen und Härteeindrücke, jedoch auch in Folge von Zugbelastung oberhalb der Umwandlungsspannung auf [23].

Für die Umwandlungsverstärkung ist von entscheidender Bedeutung, dass eine effektive Zunahme der Bruchzähigkeit erst durch Rissfortschritt ermöglicht wird. Im Fall eines stationären Risses trägt die Umwandlungszone vor der Rissspitze nicht zur Verstärkung bei, da die dilatative Dehnung im Bereich $\phi \leq \pm 60^\circ$ von der Rissachse die Bruchzähigkeit effektiv verringert und nur der Teil im Bereich $\phi \geq \pm 60^\circ$ sie erhöht (Abbildung 6) [36, 52, 77]. Erst durch die Verlängerung des Risses kann ein größerer Teil der in der Umwandlungszone zurückbleibenden Druckspannungen auf die Rissflanken wirken und damit die weitere Rissöffnung unterdrücken. Die Verstärkung erreicht asymptotisch ihr Maximum gemäß Gleichung (5), wenn die Umwandlungszone voll ausgebildet und der maximale Anteil transformierter Phase erreicht ist [36]. Dieses Verhalten mit den drei charakteristischen Abschnitten wird durch eine Risswiderstandskurve (R-Kurve) beschrieben, wie sie in Abbildung 6 dargestellt ist.

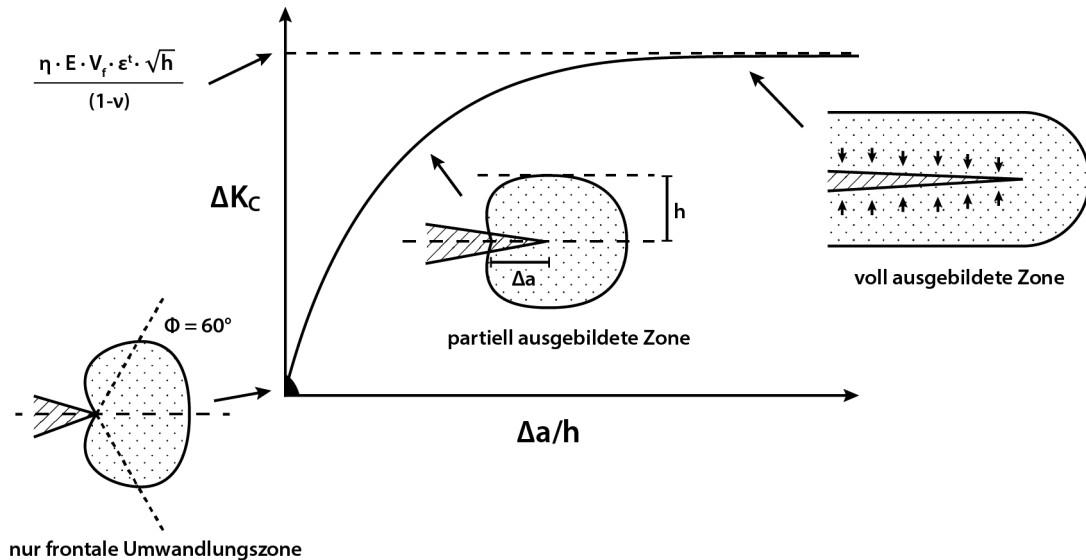


Abbildung 6: Schematische Darstellung des R-Kurven-Verhaltens in umwandlungsverstärkten ZrO₂-Keramiken. Modifiziert nach [36, 87].

Das R-Kurven-Verhalten eröffnet weitreichende Möglichkeiten in der Anwendung von ZrO₂-Keramiken. In vielen Bereichen war der Einsatz keramischer Materialien früher durch die geringe Bruchzähigkeit begrenzt. Die Festigkeit und Zuverlässigkeit solcher Werkstoffe steht gemäß dem Gesetz von Griffith in direktem Bezug zur Bruchzähigkeit [88, 89]:

$$\sigma_f = \frac{K_{IC}}{\sqrt{2\pi c}} \quad (7)$$

mit der Bruchspannung σ_f , der Bruchzähigkeit K_{IC} und der kritischen Fehlergröße c . Letztere wird in spröden Werkstoffen durch die inhärenten Fehler wie Einschlüsse, Poren, etc. bestimmt. Um die Zuverlässigkeit von keramischen Werkstoffen zu erhöhen, wurde in der Vergangenheit insbesondere versucht, die Anzahl und Größe kritischer Fehler durch Optimierung der Herstellungsprozesse zu minimieren [90]. Die Umwandlungsverstärkung bietet hier jedoch durch die Steigerung der Bruchzähigkeit einen weiteren Ansatzpunkt, so dass die Entwicklung von Keramiken mit einer Tendenz zu fehlertolerantem Verhalten möglich ist.

In umwandlungsverstärkten ZrO₂-Keramiken nimmt die Festigkeit mit der Bruchzähigkeit jedoch nicht unaufhörlich zu, wie es durch die Griffith-Gleichung (Gleichung (7)) vorhergesagt wird [2, 90]. Tatsächlich erreicht die Festigkeit bei einer bestimmten Bruchzähigkeit einen Maximalwert und nimmt danach trotz steigender Zähigkeit wieder ab (Abbildung 7). Dieses Verhalten ist darin begründet, dass mit zunehmender Bruchzähigkeit ein Übergang von fehlerkontrolliertem Versagen zu einem umwandlungskontrollierten Versagen stattfindet [91]. Laut Gleichung (5) lässt sich eine höhere Bruchzähigkeit durch einen höheren Volumenanteil umgewandelter Partikel und/oder eine größere Umwandlungszone erreichen. In beiden Fällen steigt damit auch die makroskopische Gesamtdehnung während der Phasenumwandlung. Dies äußert sich in inelastischer Deformation während der Belastung, sobald die kritische Umwandlungsspannung erreicht ist. Man spricht daher bei hochzähen ZrO₂-Keramiken auch von Pseudoplastizität oder Umwandlungsplastizität (eng:

transformation plasticity) [84, 92]. Die Folge ist ein Versagensverhalten das ähnlich wie in plastischen Werkstoffen nicht mehr durch inhärente Fehler, sondern durch die "Fließgrenze" bestimmt ist. Im Endeffekt stellt die Umwandlungszone dabei selbst den kritischen Fehler dar, da die Bruchzähigkeit von monoklinem ZrO₂ sehr gering ist [93] und die Phasenumwandlung in der Regel mit der Bildung von Mikrorissen einhergeht. Obwohl zunächst sehr klein können sich diese Mikrorisse verbinden und somit letztendlich einen Riss kritischer Größe bilden [2]. Daraus folgt, dass die kritische Fehlergröße durch die Größe der Umwandlungszone limitiert ist und nicht mehr durch die herstellungsbedingte intrinsische Fehlerpopulation bestimmt wird [2, 94]. Damit ergibt sich eine sehr hohe Reproduzierbarkeit der Festigkeitswerte, welche sich in hohen Weibull-Moduln ausdrückt.

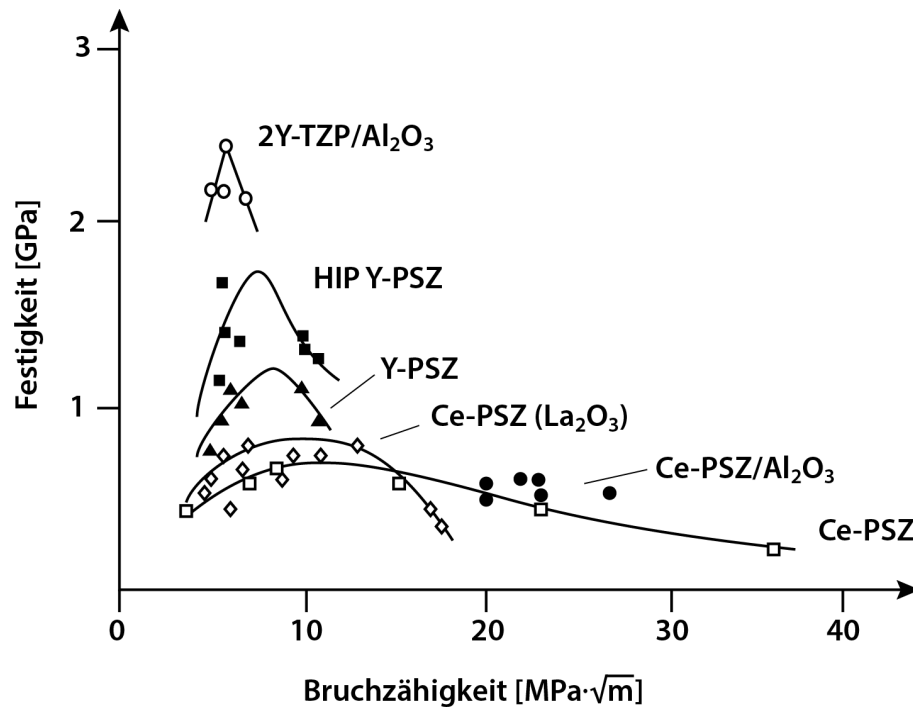


Abbildung 7: Festigkeit σ_c in umwandlungsverstärkten ZrO₂-Keramiken in Abhängigkeit von der Bruchzähigkeit K_{IC} . Modifiziert nach [2] mit Daten von [95].

Neben der Umwandlungsverstärkung treten in ZrO₂ zwei weitere spannungsinduzierte Verstärkungsmechanismen auf: Mikrorissverstärkung und ferroelastische Verstärkung. Diese sind insbesondere dann von Bedeutung, wenn aufgrund erhöhter Temperaturen die Umwandlungsverstärkung nicht oder nur schwach zur Verstärkung beitragen kann [36]. Die Verstärkung durch Mikrorisse steht in engem Bezug zur Umwandlungsverstärkung, da in der Regel die deviatorische und dilatative Dehnung infolge der t-m Phasenumwandlung Auslöser für die Bildung von Mikrorissen ist. Eine Steigerung der Bruchzähigkeit erfolgt dabei durch die Energiedissipation an wachsenden Mikrorissen in der Nähe der Risspitze, wodurch die lokale Spannungsintensität gesenkt wird [36].

Die ferroelastische Verstärkung stellt einen Sonderfall dar, da sie auf Keramiken beschränkt ist, welche die in Kapitel 2.1 beschriebene, nicht transformierbare t'-Phase enthalten. Dieser Verstärkungsmechanismus beruht auf der Reorientierung tetragonaler Domänen im Spannungsfeld um Risspitzen. Dabei ändert sich die Ausrichtung ihrer c-Achsen abhängig von ihrer Orientierung im Spannungsfeld, indem Dehnung in Richtung einer der tetragonalen a-Achsen erfolgt [96]. Die Spannung-Dehnung-Kurve folgt dabei einer typischen Hysterese, daher wird dieses Verhalten in Analogie zum Ferromagnetismus als Ferroelastizität bezeichnet. Die Steigerung der Bruchzähigkeit ist auch hier letztendlich auf die verrichtete Deformationsarbeit zurückzuführen, welche der Risspitze Energie zur Rissausbreitung entzieht [36].

2.3 Niedertemperaturdegradation (LTD)

Die Niedertemperaturumwandlung oder -degradation (engl.: low temperature degradation, LTD), häufig auch als Alterung bezeichnet, ist definiert als die spontane t-m-Phasenumwandlung, die über einen längeren Zeitraum bei Temperaturen deutlich unterhalb der Gleichgewichtsphasengrenze stattfindet [19]. Sie geht einher mit der Bildung von Mikro- und Makrorissen, einer Aufrauhung der Oberfläche und erhöhtem Verschleiß, wodurch ZrO₂-Körner in die Umgebung abgegeben werden können. Dazu kommt der Verlust der gewünschten ästhetischen und mechanischen Eigenschaften bis hin zum Versagen des keramischen Bauteils [19, 20].

Zum ersten Mal beschrieben wurde das Phänomen der Niedertemperaturumwandlung von Kobayashi et al. im Jahr 1981 [7]. In vielen folgenden experimentellen Studien wurde unter anderem festgestellt, dass die Degradation ein zeitabhängiger Prozess ist, der an der Oberfläche beginnt und ins Volumen voranschreitet. Außerdem zeigte sich, dass die Anwesenheit von Wasser in flüssiger Form oder als Dampf die Umwandlung begünstigt bzw. beschleunigt [97]. Am schnellsten schreitet die Umwandlung im Temperaturbereich von 200-300 °C voran [20, 69].

Der Verlust der positiven mechanischen und ästhetischen Eigenschaften durch LTD ist maßgeblich limitierend für die Anwendung von Y-TZP-Keramiken. Deshalb wurden die zu Grunde liegenden Mechanismen und Auswirkungen seit der Entdeckung in zahlreichen Studien untersucht. Umfangreiche Reviews der Problematik, jedoch mit meist unterschiedlichem Fokus, finden sich unter anderem bei Guo (1999, 2004) [98, 99], Chevalier et al. (1999, 2009) [8, 100], Lawson (1995) [20] und zuletzt Lughì und Sergo (2010) [19].

Die Niedertemperaturdegradation basiert, ebenso wie die Umwandlungsverstärkung, auf der Metastabilität der t-Phase in TZP, wodurch beide Prozesse grundlegend miteinander verbunden sind. Die positiven Effekte der Umwandlungsverstärkung in TZP-Keramiken können deshalb bisher nicht genutzt werden, ohne dabei auch eine gewisse Sensibilität gegenüber LTD in Kauf zu nehmen [19].

Auch im Fall der Niedertemperaturumwandlung lässt sich der Einfluss entscheidender Parameter auf die Stabilität der tetragonalen Phase veranschaulichen, wenn man die Phasenumwandlung als chemische Reaktion auffasst (vgl. Gleichung (2)) [19, 20, 36, 100]:

$$\Delta G_{t \rightarrow m} = \Delta G_{CH} + \Delta G_e + \Delta G_s \quad (8)$$

Wie im vorangehenden Kapitel bereits beschrieben, ist die chemische Energieänderung ΔG_{CH} von Art und Gehalt des Stabilisators sowie von der Temperatur abhängig. Die Deformationsenergie ΔG_e ist der Energieanteil, welcher zur Bewerkstelligung der Formänderung während der t-m-Phasenumwandlung aufgebracht werden muss. In diesem Term verbirgt sich damit auch der Einfluss von extern anliegenden Spannungen und Eigenspannungen der Matrix, da diese der Deformation entweder entgegenwirken oder sie unterstützen können. Der letzte Term ΔG_s berücksichtigt die Oberflächenenergieänderung durch die Phasenumwandlung und beinhaltet damit den Einfluss der Korngröße auf die Stabilität der tetragonalen Phase [19].

Die grundlegenden Ansätze zur Unterdrückung der Niedertemperaturumwandlung in TZP basieren folglich auch zum einen auf der Verringerung der Korngröße, zum anderen auf der Verschiebung von ΔG_{CH} in Richtung positiverer Werte durch Erhöhung des Stabilisatorgehalts.

Lughi und Sergio betonen in ihrem Review [19], dass die thermodynamische Betrachtung zeitunabhängig ist: auch wenn nach Gleichung (8) die monokline Phase stabil ist, läuft die Phasenumwandlung erst ab, wenn die dafür nötige Triebkraft groß genug ist. Ist dies unter gegebenen Umweltbedingungen nicht direkt der Fall, kann die Phasenumwandlung nur ablaufen, wenn ein oder mehrere der Terme in Gleichung (8) durch kinetisch gesteuerte Mechanismen verändert werden [19].

Im Allgemeinen wird LTD häufig als ein Prozess beschrieben, welcher von Nukleation und anschließendem Wachstum der monoklinen Phase bestimmt wird. Im Verlauf der intensiven Forschung in den mehr als 3 Jahrzehnten seit der ersten Erwähnung der LTD wurden mehrere Detailmodelle für den Umwandlungsmechanismus vorgeschlagen. Das heute weitgehend akzeptierte Modell beschreibt die Niedertemperaturumwandlung als mehrstufigen Prozess [100, 101]:

1. chemische Adsorption von H₂O an der Oberfläche
2. Reaktion von H₂O mit Zr-O-Zr-Bindungen unter Bildung von OH⁻
3. Eindiffusion von OH⁻-Ionen [98, 99, 102, 103] oder separat von O²⁻ und H⁺ [100, 104] von Korngrenzen in das Korninnere, einhergehend mit einer Gitterdeformation und Akkumulation von Spannungen an Kornecken und Korngrenzen
4. Nukleation der monoklinen Phase durch die lokalen Spannungen, unterstützt durch die Destabilisierung der t-Phase aufgrund der Besetzung von Sauerstoffleerstellen durch OH⁻
5. Wachstum der monoklinen Nuklei und Kompensation der Umwandlungsdeformation innerhalb von Körnern durch die Bildung von ausgleichenden zwillingsverwandten Lamellen [77, 105]
6. autokatalytischer Fortschritt der Umwandlung durch Übertragen der Umwandlungsdehnung auf benachbarte Körner [77, 105]

Noch nicht abschließend geklärt ist die Frage, ob das weitere Wachstum der Umwandlungszone in die Tiefe allein autokatalytisch erfolgt oder ob die Diffusion von Wasser über Korngrenzen und Mikrorisse entscheidend für den Fortschritt der Phasenumwandlung ist. Beobachtungen von Keuper et al. [106], wonach die Wachstumsgeschwindigkeit der umgewandelten Zone bei 37 °C in trockener Luft und in Wasser nahezu identisch ist, legen jedoch nahe, dass die Umwandlung in erster Linie autokatalytisch voranschreitet. Muñoz-Tabares et al. [105] konnten zudem feststellen, dass die Degradation selbst unter Vakuum langsam weiter fortschreitet, wenn sie einmal durch den Kontakt mit Wasserdampf gestartet wurde.

Die Kinetik des Gesamtprozesses wurde in der Vergangenheit meistens anhand des monoklinen Phasenanteils beschrieben, welcher mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) analysiert und anhand einer von Garvie und Nicholson [107] entwickelten und

von Toraya [108] kalibrierten Formel quantifiziert wurde. Die so erhaltenen Daten wurden häufig mit einer Mehl-Avrami-Johnson-Funktion [109] beschrieben, die oft für zeitabhängige isotherme Phasenumwandlungsprozesse verwendet wird [8, 19, 101, 110-113]. In manchen Fällen eignet sich ein logarithmisches Zeitgesetz jedoch besser zur Beschreibung der Daten [106, 114, 115]. Die MAJ- oder $\ln(t)$ -Gleichungen ergeben zwar in der Regel eine relativ gute Übereinstimmung mit dem zeitlichen Verlauf der bestimmten monoklinen Phasenanteile, jedoch impliziert der Kurvenverlauf, dass die Phasenumwandlung sich nach einiger Zeit verlangsamt und eine Sättigungsgrenze erreicht, nach der keine weitere Phasenumwandlung mehr stattfindet. Dies steht jedoch klar im Widerspruch zu Beobachtungen von Autoren, welche die Phasenumwandlung mit direkten Methoden an Querschnitten gealterter Proben untersucht haben [20, 22, 101, 105, 106, 114, 116, 117]: hier konnte kein Sättigungsphänomen festgestellt werden. Stattdessen zeigt sich, dass die umgewandelte Zone eine scharfe Begrenzung zum unaffektierten Material aufweist und mit der Zeit linear ungehemmt in die Tiefe wächst [22, 101, 106, 114, 116, 117]. Die scheinbar widersprüchlichen Beobachtungen aus oberflächlichen Analysen mit XRD lassen sich mit der geringen Eindringtiefe dieser Methode erklären, wodurch das analysierte Volumen variable Anteile von umgewandeltem und nicht-umgewandeltem Material enthält [106, 114, 115]. Da außerdem der detektierte Signalanteil absorptionsbedingt exponentiell mit der Tiefe abnimmt, resultiert eine verzerrte Darstellung des monoklinen Anteils im Analysevolumen mit der Zeit. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache lässt sich der logarithmische Zeitverlauf der mit XRD bestimmten monoklinen Anteile jedoch in ein lineares Schichtwachstum übersetzen, so dass (für ein bekanntes Material und Messsystem) den XRD-Daten jeweils entsprechende Schichtdicken der umgewandelten Zone zugeordnet werden können [106, 114, 115].

Die Langzeitkinetik der Niedertemperaturumwandlung kann also letztendlich nur direkt studiert werden, indem an Querpräparaten das tatsächliche Wachstum der umgewandelten Schicht mit der Zeit beobachtet wird. Dafür stellten sich in der Vergangenheit insbesondere die Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit Rückstreuelektronen (engl.: back scattered electrons, BSE) [101, 116] oder in Kombination mit FIB-Schnitten (engl.: focused ion beam) [106, 114, 115], Rückstreuelektronenbeugung (engl.: electron backscatter diffraction, EBSD) [106, 114] oder die Ramanspektroskopie [22, 105, 106, 114] als geeignete Methoden heraus. Allen gemein ist jedoch, dass sie für die Schichtdickenanalyse eine zerstörende und meist sehr aufwendige Probenpräparation erfordern. Oberflächliche XRD-Analysen sind daher weiterhin von Bedeutung, da sie eine vergleichsweise schnelle und einfache Beobachtung der Niedertemperaturdegradation im Anfangsstadium ermöglichen.

Die insgesamt lineare Kinetik steht in Widerspruch zu der Hypothese, dass die weitere Ausbreitung der Umwandlungszone durch die Diffusion von Wasser durch den bereits umgewandelten Bereich kontrolliert ist. Ebenso die Beobachtung, dass durch die Umwandlung gebildete Mikrorisse vornehmlich parallel zur Oberfläche verlaufen und somit keine einfache Wegbarkeit für Wasser darstellen [105, 114].

Es erscheint daher wahrscheinlich, dass die Kinetik der Phasenumwandlung durch den autokatalytischen Fortschritt dominiert ist. Ein detailliertes Modell zur autokatalytischen Umwandlung, sowohl innerhalb einzelner Körner als auch kornübergreifend, wurde von Muñoz-Tabares et al. auf Basis von XRD- und TEM-Beobachtungen formuliert [105] und ist in Abbildung 8 dargestellt. Demnach wächst

ein oberflächlich gebildeter monokliner Nukleus in Form einer Lamelle zunächst innerhalb des tetragonalen Mutterkorns, bis eine Wachstumsbarriere in Form einer Korngrenze erreicht ist. Die dabei entstandenen korninternen Spannungen werden durch die Bildung von selbstanpassenden Varianten in Form von weiteren Lamellen abgebaut, deren Umwandlungsdehnung gleich groß aber gegensätzlich orientiert ist (self-accommodating variants) [52, 77, 105]. Die Orientierungsbeziehung zwischen Lamellen und Mutterkorn wird dabei so sein, dass die Umwandlungsdehnung durch eine Anhebung der Oberfläche kompensiert werden kann [105]. Da die Scherkomponente der Umwandlungsdehnung parallel zur Wachstumsrichtung der Lamellen orientiert ist, werden beim Erreichen der Korngrenze Zugspannungen erzeugt, die zur Bildung eines Mikrorisses führen können (Abbildung 8a). Auch im Nachbarkorn werden jedoch Spannungen induziert, so dass es dort erneut zur Nukleation der monoklinen Phase in Form einer neuen Lamelle kommt (Abbildung 8b). Durch eine ähnliche Orientierung der beiden Körner zueinander wird der transgranulare Fortschritt der Umwandlung begünstigt [105]. Die Umwandlungsdehnung hat dann ebenfalls ungefähr dieselbe Richtung wie im zuerst umgewandelten Korn, [52, 77, 91] so dass durch den autokatalytischen Fortschritt insgesamt eine Vorzugsorientierung der monoklinen Phase entsteht [118].

Anhand dieser Betrachtung wird bereits die Bedeutung mikroskopischer Spannungen auf die Nukleation und den Fortschritt der t-m-Phasenumwandlung deutlich. Jedoch ist auch ein Einfluss makroskopischer Spannungen zu erwarten, die entweder in Form von Eigenspannungen oder externen Spannungen vorliegen können [19]. Wie bereits im vorangehenden Kapitel diskutiert wird die tetragonale Phase gemäß Gleichung (8) bzw. (2) durch äußerlich anliegende Spannungen destabilisiert, so dass die Phasenumwandlung einfacher erfolgen kann. Insbesondere durch Zugspannungen, die sowohl mit der deviatorischen als auch der dilatativen Komponente der Umwandlungsdehnung interagieren können, ist eine begünstigende Wirkung auf die Phasenumwandlung zu erwarten. Gerade in Bezug auf die autokatalytische Umwandlung ist anzunehmen, dass Zugspannungen eine entscheidende Rolle spielen. Da durch die Bildung selbstanpassender Varianten nur die Scherdehnung kompensiert werden kann, ist die resultierende Gesamtdehnung dilatativ. Somit entstehen in der umgewandelten Zone Druckspannungen, wodurch die darunterliegende Kornlage unter Zug gesetzt wird [19]. Dies kann mittels Piezospektroskopie auch experimentell nachgewiesen werden, wobei die ermittelten Zugspannungen Beträge von mehreren 100 MPa erreichen [22, 86, 119]. Spannungen in dieser Höhe sollten die Phasenumwandlung deutlich begünstigen und somit entscheidend für den autokatalytischen Umwandlungsfortschritt sein.

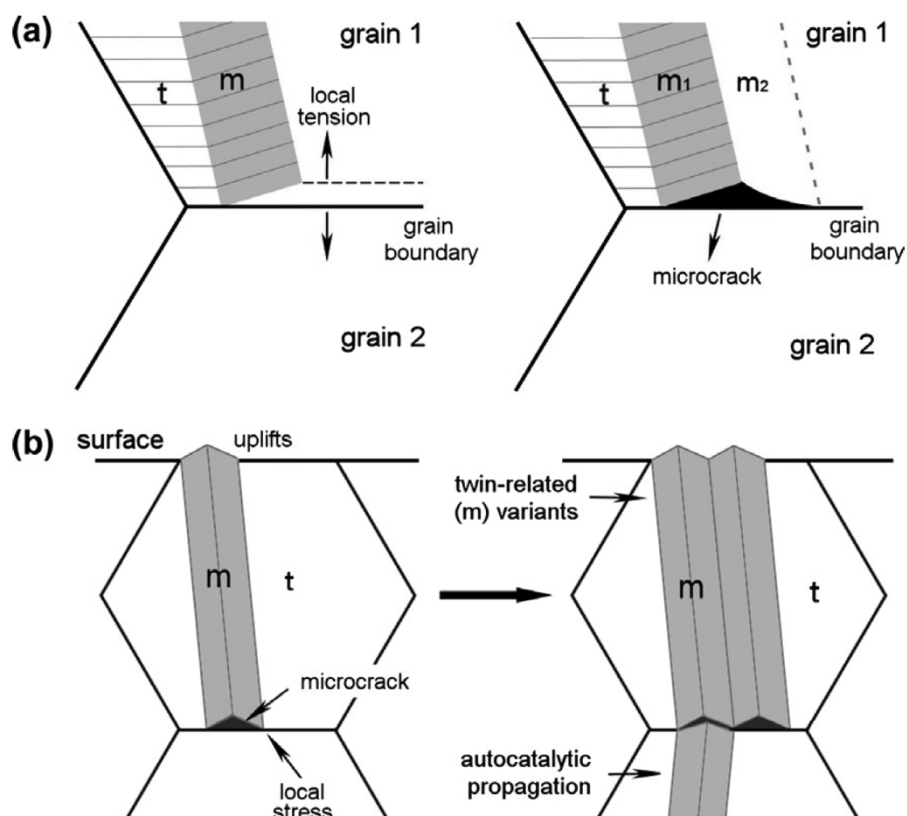


Abbildung 8: Mechanismus der Mikrorissbildung und des fortschreitenden Wachstums der monoklinen Phase während der Niedertemperaturumwandlung. Abbildung aus Muñoz-Tabares et al. [105].

In der Praxis müssen zusätzlich dazu auch externe Spannungen bedacht werden. Ob in technischen Bereichen oder in Biokeramiken - es sind zahlreiche Szenarien vorstellbar, in denen TZP-Keramiken dem kombinierten Einfluss von wasserhaltigen Umgebungen und zyklisch oder statisch auftretenden Spannungen ausgesetzt sind. So können z.B. in einer freistehenden Dentalbrücke aus Y-TZP durch reguläre Kaubelastung Zugspannungen von einigen 100 MPa auftreten [19]. Wie oben diskutiert, könnte durch solche Spannungen sowohl die Nukleation als auch der Fortschritt der Phasenumwandlung deutlich beschleunigt werden. Erstaunlicherweise sind diese Zusammenhänge jedoch bisher noch kaum systematisch untersucht worden.

Tatsächlich existiert nach Kenntnis des Autors lediglich eine experimentelle Arbeit, die direkt den Einfluss extern angelegter Spannungen auf die Niedertemperaturumwandlung in TZP-Keramiken untersucht hat [29]. Die angelegten Zug- bzw. Druckspannungen (erzeugt durch ein Biegemoment unter 3-Punkt-Belastung) betragen dabei jedoch lediglich 100 MPa [29]. Sonst beobachtete Sergio [120] Phasenumwandlung in Laminaten aus Al₂O₃, 3-YTZP und einer Mischung der beiden (60A/40Z) bei Raumtemperatur nach 6 Jahren und führte dies zum Teil auf Zug-Eigenspannungen zurück, die nach dem Sinterprozess piezospektroskopisch bestimmt wurden und bis zu 400 MPa betragen [121]. Da diese Beobachtung allerdings lediglich zufällig erfolgte [120], wurde die Phasenumwandlung lediglich zum Startzeitpunkt und nach 6-jähriger Lagerung bei Raumtemperatur und Luftfeuchtigkeit dokumentiert.

Dem Mangel an experimentellen Daten zum Einfluss von Spannungen auf die Nukleation und den Fortschritt der t-m Phasenumwandlung im Rahmen der Niedertemperaturdegradation von Y-TZP Keramiken soll im Rahmen dieser Arbeit mit systematischen Untersuchungen begegnet werden. Dafür soll zum einen die Nukleation der monoklinen Phase unter Zugspannung in-situ mittels ortsaufgelöster Röntgendiffraktometrie (μ -XRD) studiert werden, zum anderen sollen Alterungsexperimente an unter Spannung stehenden TZP-Proben zeigen, in wie fern die Kinetik der Niedertemperaturumwandlung durch uniaxiale Druck- und Zugspannungen beeinflusst wird.

3 Analytische und experimentelle Methoden

3.1 Experimentelle Methoden

3.1.1 Hydrothermale Alterung im Autoklaven

Unter Laborbedingungen (ca. 20 °C, 1 bar) ist die Niedertemperaturumwandlung ein sehr langsamer Prozess (vgl. Kapitel 2.3). Um die LTD-Kinetik dennoch in realistischen Zeiträumen untersuchen zu können sind deshalb Alterungsverfahren nötig, die zu einer beschleunigten Umwandlung führen. Üblicherweise kommen dafür Autoklavensysteme zum Einsatz, wie sie auch im medizinischen Bereich zur Sterilisation von chirurgischem Besteck oder anderen Gerätschaften genutzt werden. Da auch Implantate und Werkzeuge aus ZrO₂ in der Regel auf diese Weise sterilisiert werden, ergibt sich damit sogleich ein Bezug zu realen Anwendungsbedingungen.

Handelsübliche Autoklaven sind in ihren Druck-Temperatur-Bedingungen an die Dampfdruckkurve des Wassers gebunden (Phasengrenze flüssig/gasförmig). Dies gilt auch für den hier verwendeten Autoklav Systec DX-23 (Systec GmbH, Wettenberg). Für die verwendeten Auslagerungstemperaturen von 105 °C, 121 °C und 134 °C ergeben sich damit entsprechend Dampfdrücke von ca. 1,2 bar, 2,1 bar und 3 bar. Je nach Temperatur betragen die Auslagerungszeiten zwischen 2 h und 168 h.

Um eine weitere Degradation der Proben durch Luftfeuchtigkeit nach dem Versuch zu unterbinden, wurden die Proben nach der Entnahme aus dem Autoklaven stets in trockener Umgebung gelagert. Dies wurde in einem Exsikkator über Silicagel realisiert, wobei die Proben entweder in versiegelten Plastiktütchen oder direkt mit Silicagel in kleinen Probendöschen verpackt waren.

3.1.2 Biegeversuche mit in-situ-Phasenanalyse

Biegeversuche mit in-situ Phasenanalyse durch ortsaufgelöste Röntgendiffraktometrie (μ -XRD) wurden mit einem speziellen Biegemodul (Kammrath & Weiss GmbH, Dortmund) durchgeführt, das durch seine kompakte Bauform auf der Probenbühne des in Kapitel 3.2.4 beschriebenen D8 Discover-Mikrodiffraktometers platziert werden kann (Abbildung 9). Die Belastungseinrichtung ist so konstruiert, dass die unter Zugspannung stehende Seite der eingespannten Biegeprobe oben liegt und ihre Höhe während der Belastung konstant bleibt (gilt für 4-Punkt Biegung nur eingeschränkt). Somit ist sie für Röntgenmessungen oder andere Oberflächenanalysen zugänglich. Im Gegensatz zur Standardausführung verfügt das für diese Experimente speziell angepasste Biegemodul über geteilte Biegebacken, wodurch erst XRD-Messungen mit flachen Einfalls- und Ausfallswinkeln ermöglicht werden (Abbildung 10).

Durch austauschbare oder verstellbare Auflagereinsätze (Abbildung 10) kann die Belastungsart zwischen 3-Punkt- und 4-Punkt-Biegung variiert und der innere Lagerabstand variiert werden. Die maximal mögliche Belastung beträgt 5000 N, wodurch in einer quaderförmigen Biegeprobe mit 3x4 mm Querschnitt Zugspannungen weit oberhalb der Biegefestigkeit von ZrO₂ erzeugt werden können.

Die Kraftmessung im Biegemodul erfolgt über eine Kraftmesszelle unterhalb des Amboss mit den unteren Lagern. Die Wegmessung wird mit einem Messstift und

einer Tauchspule bewerkstelligt. Die Steuerung der mechanischen Belastungseinheit, sowie gegebenenfalls die Aufzeichnung von Kraft- und Wegmesswerten erfolgte über die mitgelieferte Software DDS.

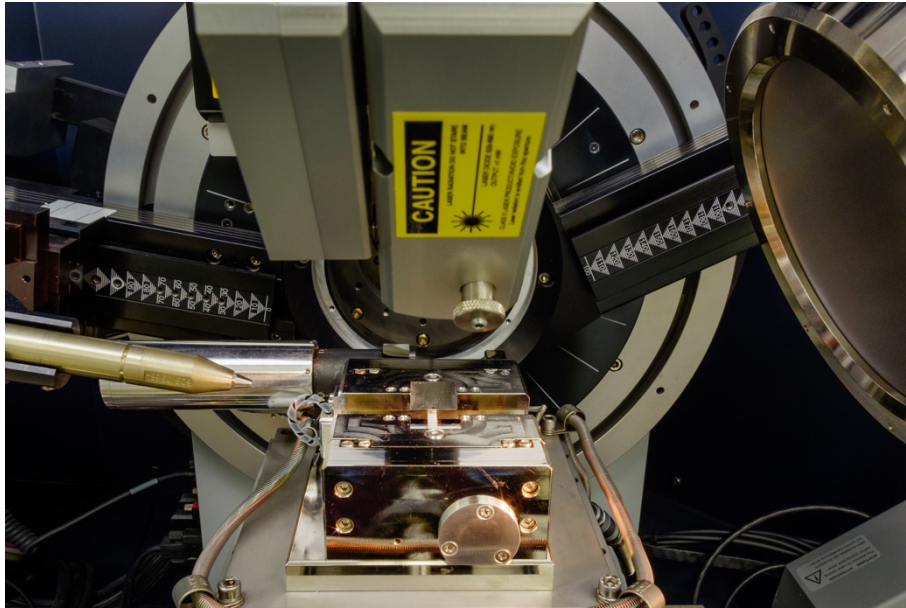


Abbildung 9: Das 5 kN Biegemodul im D8 Discover Röntgendiffraktometer.

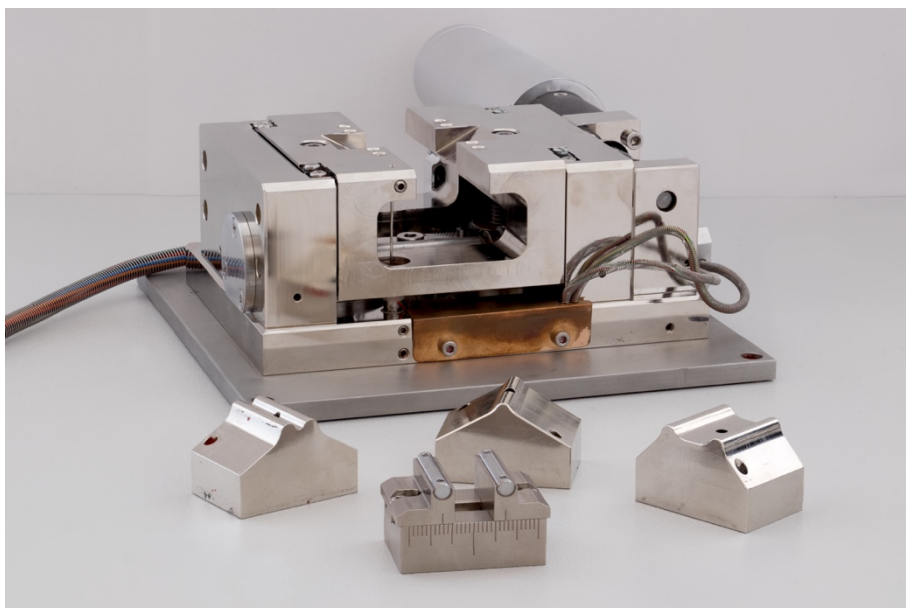


Abbildung 10: Detailansicht des 5 kN-Biegemoduls (Kammrath und Weiss GmbH, Dortmund) mit den verschiedenen Ambossen für 3-Punkt und 4-Punkt-Biegung. Hinten zu sehen die nach oben offene Biegebacke mit den Einschnitten zur Messung mit flachen Einfallswinkeln.

Mit diesem Aufbau war es möglich, definierte einachsige Zugspannungen in TZP Biegeproben einzustellen und bei Bedarf auch über lange Zeit konstant zu halten. Aus der theoretischen Betrachtung des Spannungszustands eines quaderförmigen Biegestabs unter 4-Punkt-Belastung folgt für eine Randfaser in der Mitte der Zugspannungsseite:

$$\sigma_{Zug} = \frac{3 \cdot (s_1 - s_2) \cdot F}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (9)$$

bzw. im Fall von 3-Punkt-Belastung

$$\sigma_{Zug} = \frac{3 \cdot s_1 \cdot F}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (10)$$

wobei F der aufgebrachten Kraft, s_1 dem äußeren und s_2 dem inneren Lagerabstand, b der Breite und h der Höhe des Biegebalkens entspricht.

Vernachlässigt man den geringen Einfluss durch Reibungseffekte an den Lagerrollen und zusätzliche Linienspannungen direkt gegenüber den Lagern, resultieren für die beiden oben beschriebenen Fälle die in Abbildung 11 dargestellten theoretischen Verteilungen der maximalen Zugspannungen.

Durch die Biegebelastung werden jedoch nicht ausschließlich Zug- und Druckspannungen induziert, sondern auch Schubspannungen. Zum einen treten diese in Längsrichtung, infolge der über die Balkenlänge ungleich verteilten Normalspannungen auf [122], was jedoch nur im Fall von 3-Punkt-Biegung auch den Bereich nahe der maximalen Zugspannungszone betrifft. Bei 4-Punkt-Belastung sind die Normalspannungen zwischen den inneren Auflagern konstant, so dass in diesem Bereich keine nennenswerten Schubspannungen auftreten. Zum anderen können Schubspannungen infolge von Querkräften auftreten [123]. Der Betrag dieser beiden Schubspannungskomponenten muss aufgrund der Symmetrie des Spannungstensors gleich groß sein [123]. Die Verteilung der Schubspannungen im Querschnitt hat über die Höhe des Balkens einen parabolischen Verlauf, wobei die Spannungen in der neutralen Achse ihren Maximalwert annehmen und auf der Ober- und Unterseite jeweils null sind [122, 123].

Die Röntgenmessungen auf den belasteten ZrO_2 -Biegebalken wurden stets mit einem Einfallswinkel von 10° in der Mitte der Zugseite des Balkens durchgeführt, wo laut der in Abbildung 11 dargestellten theoretischen Spannungsverteilungen die jeweils höchsten Zugspannungen anliegen. Dadurch ergab sich eine oberflächensensitive Analyse mit einer Informationstiefe von wenigen μm . Die verwendete Monokapillaroptik resultierte in einer Messfleckgröße von ca. $300 \mu\text{m}$ Breite und wenigen mm Länge. Die verwendete Belastungs- und Messgeometrie war somit nicht für die Untersuchung des Einflusses von Schubspannungen auf die Phasenumwandlung geeignet, da diese nur im Inneren des Biegebalkens auftreten. Somit sind die Bereiche unter Schubbelastung nicht für die Phasenanalyse mit Röntgendiffraktometrie zugänglich.

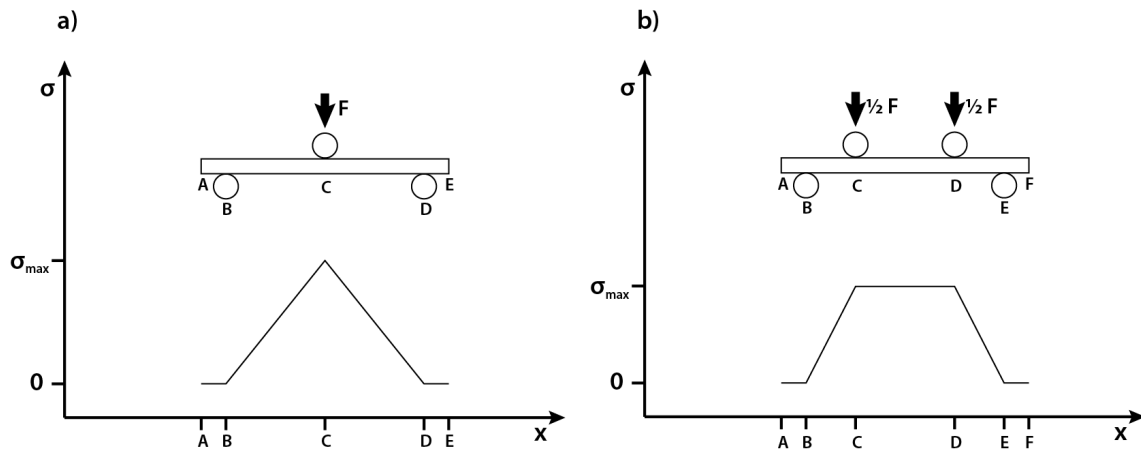


Abbildung 11: Vereinfachte Darstellung der Verteilung der maximalen Randfaserspannungen in einem quaderförmigen Biegebalken unter a) 3-Punkt- und b) 4-Punkt-Biegung. Die Zug- bzw. Druckspannungen treten nur zwischen den äußeren Lagern auf, die überstehenden Bereiche des Balkens können als spannungsfrei betrachtet werden.

In-situ Biegeversuche wurden sowohl in 4-Punkt-, als auch in 3-Punkt-Belastung und generell auf zwei verschiedene Arten durchgeführt: (i) Schrittweise Belastung bis zum Bruch, wobei nach jedem Belastungsschritt ein Diffraktogramm aufgenommen wurde; (ii) Belastung der Biegeprobe auf einen Wert knapp unterhalb der Biegefestigkeit σ_B und anschließend konstante Kräfteinwirkung, wobei jeweils nach definierten Zeitintervallen ein Diffraktogramm aufgenommen wurde. Die Kraft-Zeit-Beziehung für die beiden Experimenttypen sind schematisch in Abbildung 12 dargestellt.

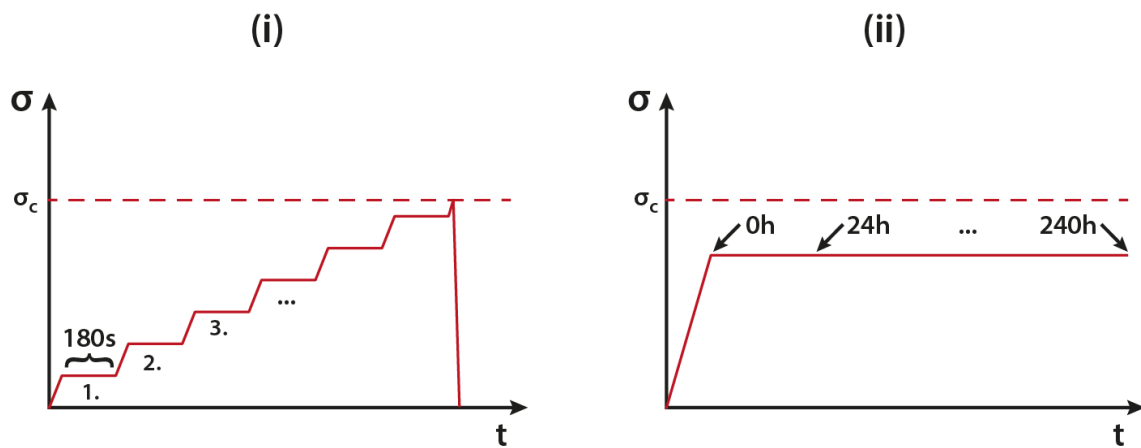


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Kraft-Zeit Kurven für die beiden verschiedenen Versuchsprotokolle bei in-situ Biegeexperimenten.

3.1.3 Hydrothermalalterung unter mechanischer Belastung

Um den kombinierten Einfluss von mechanischer und hydrothermaler Belastung auf die Phasenumwandlung in 3Y-TZP zu untersuchen, wurde der zuvor beschriebene in-situ Biegeaufbau modifiziert. Dazu wurde ein System entwickelt, mit dem heißer Wasserdampf aus einem Autoklaven (Sanoclav) über einen Heizschlauch und eine Düse auf die Zugseite des Biegebalken geblasen werden konnte (Abbildung 13). In einer Serie von umfassenden ex-situ Vorversuchen zeigte sich jedoch, dass das 5 kN-Biegemodul zu empfindlich auf die veränderten Umweltbedingungen reagierte. Trotz intensiver Bemühungen gelang es nicht, die empfindliche Messelektronik ausreichend gegen die Temperatur- und Feuchtigkeitseinflüsse abzuschirmen. Darüber hinaus erschien es nicht möglich, den stetigen hohen Fluss an Wasserdampf, der für die geplanten Experimente nötig gewesen wäre über einen längeren Zeitraum bereit zu stellen und die Kondensation innerhalb des Diffraktometers zu verhindern. Daher musste das ursprüngliche Konzept aufgegeben und ein neues ex-situ-Versuchskonzept entwickelt werden.



Abbildung 13: Erweiterter Versuchsaufbau auf Basis des 5 kN Biegemoduls mit Autoklav, Heizschlauch und Dampf Düse.

Inspiziert durch eine Publikation von Li et al. [29] wurde daher eine neue Versuchseinrichtung erdacht und gebaut, welche in Abbildung 14 schematisch dargestellt ist. Sie basiert auf einer modernisierten Instron 1380 Universalprüfmaschine (DOLI GmbH, München) (s.a. Kapitel 3.2.6) mit einem speziell angepassten Hochtemperatur-4-Punkt Biegeeinsatz aus Keramik ($\text{SiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$).

Der untere Teil des Biegeeinsatzes ist aus SiC gefertigt, die Aufnahme für die oberen (inneren) Lastrollen aus einer Al_2O_3 -Keramik. Die Lastrollen mit 5 mm Durchmesser bestehen ebenfalls aus SiC, der Lagerabstand beträgt 40 bzw. 20 mm. Die Biegeeinrichtung ermöglicht den Belastungsrollen (innere Lager) das Taumeln um zwei horizontale Achsen, parallel und senkrecht zur Längsachse der Biegeprobe.

Eines der unteren Auflager ist ebenfalls taumelnd gelagert, so dass insgesamt eine gewisse Anpassung der Lastlinien an die Biegeprobe möglich ist, um möglichen Abweichungen der Probengeometrie vom idealen Quaderprofil Rechnung tragen zu können.

Um den Biegeeinsatz, der über einen langen Edelstahlzylinder ($D=50\text{ mm}$) an der Kraftmessdose befestigt ist, wurde ein Glasbasin mit Edelstahlboden und verschließbarem Deckel konstruiert, in die jeweils Bohrungen zur Ein- und Ausleitung von heißem deionisiertem Wasser eingebracht wurden. Als Auflage für den unteren Teil des 4-Punkt-Biegeeinsatzes wurde eine 30 mm dicke Si_3N_4 Panzerplatte auf den Edelstahlboden gesetzt.

Die Beheizung während des Versuchs erfolgt über ein externes Wasserbad mit Pumpe, welches über ein System von kommunizierenden Röhren (hier: Silikonschläuche) mit dem Wassertank verbunden ist, so dass ein geschlossener Kreislauf des heißen Wassers entsteht. Die Temperatur des Wassers kann nur im externen Wasserbad eingestellt werden, die Temperatur im eigentlichen Versuchsbehälter ist deshalb nur über die Durchflussmenge einstellbar. Hier zeigte sich jedoch, dass das System auch über lange Zeit ($>150\text{ h}$) die Temperatur stabil hält ($\pm 2\text{ °C}$). Die maximal erreichbare Temperatur mit diesem Aufbau beträgt ca. 90 °C . Trotz des geschlossenen Wasserkreislaufs und Abdichtung des Wassertanks sowie des Heizbades kann Wasserverlust durch Evaporation nicht verhindert werden. Die Laborluft musste deshalb während der Experimente permanent entfeuchtet werden. Der Wasserschwind im Heizbad wurde ausgeglichen, indem mit einer Peristaltikpumpe permanent deionisiertes Wasser aus einem Vorratsbehälter nachgeführt wurde. Die Steuerung der Belastung erfolgt über die Mess- und Steuersoftware Test & Motion (DOLI GmbH, München) der Prüfmaschine. Die theoretisch mögliche Maximallast übersteigt die Biegefestigkeit von ZrO_2 deutlich.

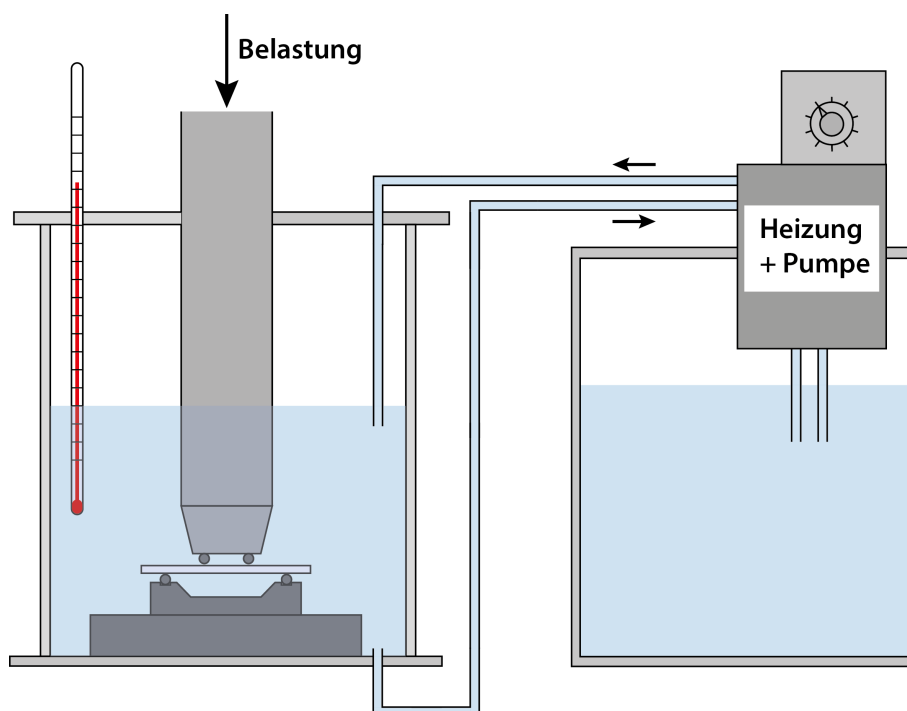


Abbildung 14: Versuchsaufbau zur hydrothermalen Alterung unter 4-Punkt-Biegebelastung.

Für die Biegeexperimente im heißen Wasser betrug die Wassertemperatur 80 °C, da diese sich problemlos auch über lange Zeit gewährleisten ließ und sich der Wasserverlust durch Evaporation in Grenzen hielt. Die Höhe der Belastung wurde jeweils an das verwendete Probenmaterial angepasst und dabei so gewählt, dass ein Bruch während der ersten Belastung und der geplanten Versuchsdauer weitestgehend ausgeschlossen werden konnte. Die Biegeproben wurden stets in das bereits vorgeheizte Wasserbad eingesetzt und umgehend mit der gewünschten Prüfkraft belastet. Die Auslagerung wurde dann nach definierten Zeitintervallen unterbrochen, die Probe entlastet und für die Phasenanalyse mit XRD entnommen. Anschließend wurde die Probe wieder eingesetzt und die Belastung fortgeführt. Dieses Vorgehen hat den entscheidenden Vorteil, dass während eines Experiments die Phasenzusammensetzung zu mehreren Zeitpunkten während der Auslagerung ermittelt werden kann und somit in kürzerer Zeit eine größere Datenbasis erzeugt werden kann. Von Nachteil ist, dass die Proben erst nach Abschluss des Experiments für zeitaufwendigere oder zerstörende Analysen, wie z.B. REM oder Ramanspektroskopie an Querschnitten, zur Verfügung stehen. Außerdem muss ein möglicher Einfluss der zyklischen Be- und Entlastung, sowie der Dauer der Unterbrechung auf die Phasenumwandlung in Betracht gezogen werden. Es wurden deshalb Kontrollexperimente durchgeführt, bei denen die Biegebalken jeweils ohne Unterbrechung für einen bestimmten Zeitraum unter Belastung gealtert wurden. Um eine weitere Degradation der Proben durch Luftfeuchtigkeit nach dem Versuch weitestgehend zu unterbinden, wurden die Proben nach der Entnahme aus dem Autoklaven stets in einem Exsikkator über Silicagel gelagert.

3.1.4 Zyklische Belastung mit einem sphärischen Indenter

Das Verhalten von Y-TZP unter tribologischer Belastung wurde am Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik (IWM) in Freiburg mittels zyklischer Indentation mit einem sphärischen Prüfkörper untersucht. Die Belastung wurde mit einer Frequenz von 25 Hz auf einer servohydraulischen Prüfmaschine (Modell 8501, Instron Structural Testing GmbH, Darmstadt) realisiert. Als Prüfkörper kamen Kugeln aus gesintertem Siliciumcarbid (SSiC, $E = 430 \text{ GPa}$ und $\nu = 0,17$, Wilk Motion, Forchheim) mit einem Durchmesser von 6 mm zum Einsatz. Es wurden Belastungsexperimente sowohl in trockener Umgebung (Raumluft) als auch unter Wassersmierung, mit je $5 \cdot 10^5$, 10^6 und $5 \cdot 10^6$ Zyklen durchgeführt.

Bei der Belastung einer flachen Probenoberfläche mit einem sphärischen Indenter wird ein rotationssymmetrisches Spannungsfeld erzeugt, das mit Hilfe des Hertz'schen Kontaktmodells [124, 125] beschrieben werden kann. Die Verteilung der Schub- und Zugspannungen im Volumen und an der Probenoberfläche wurde am Fraunhofer IWM mit Hilfe der FEM-Software Abaqus für eine Maximallast von 500 N simuliert und ist in Abbildung 15 dargestellt.

Das typische Versagensverhalten von Y-TZP Keramiken unter einer zunehmenden statischen Belastung dieser Art ist gekennzeichnet von quasiplastischer Deformation und kreis- bzw. kegelförmiger Rissbildung [126]. Die Maximalkraft von $P_{\max} = 500 \text{ N}$ wurde daher so gewählt, dass in allen Experimenten plastische Deformation sowie Rissinitiierung durch den ersten Kontakt ausgeschlossen werden können. Um einen stabilen Kontakt zwischen Kugel und

Probenplatte zu gewährleisten wurde beim Entlasten jeweils eine Minimalkraft von $P_{\min} = 50 \text{ N}$ beibehalten.

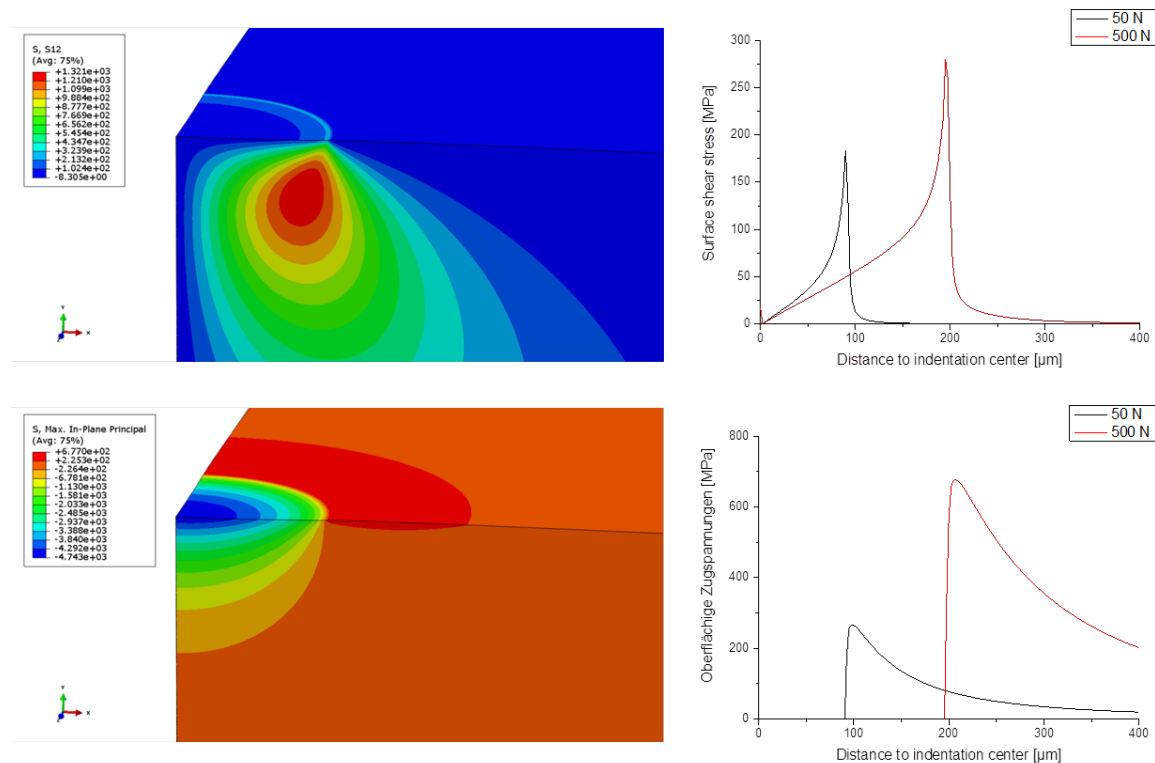


Abbildung 15: FEM-Simulation der Schubspannungen (oben) und Zugspannungen (unten) in Y-TZP während der statischen Belastung mit einem sphärischen Indenter. Simulation mit Abaqus, durchgeführt von R. Raga am Fraunhofer IWM Freiburg.

Gemäß der Hertz'schen Theorie resultiert der Lastwechsel zwischen P_{\min} und P_{\max} in einer kontinuierlichen Variation des Kontaktradius [124, 125]. Da Probekörper und Indenter unterschiedliche E-Moduln aufweisen kommt es dabei zu einer Gleitbewegung im Bereich zwischen dem minimalen und maximalen Kontaktradius [127]. Daraus resultieren auf der Probenplatte letztendlich zwei verschieden beanspruchte Bereiche: (i) eine kreisförmige Zone, die in ständigem Kontakt mit dem Indenter ist (stick zone) und (ii) eine ringförmige Zone, in der Gleitreibung auftritt (micro-slip zone)[128]. Abbildung 16 zeigt den schematischen Aufbau eines zyklischen Indentationsversuchs (a), sowie die Geometrie der beiden Zonen im Kontaktbereich (b).

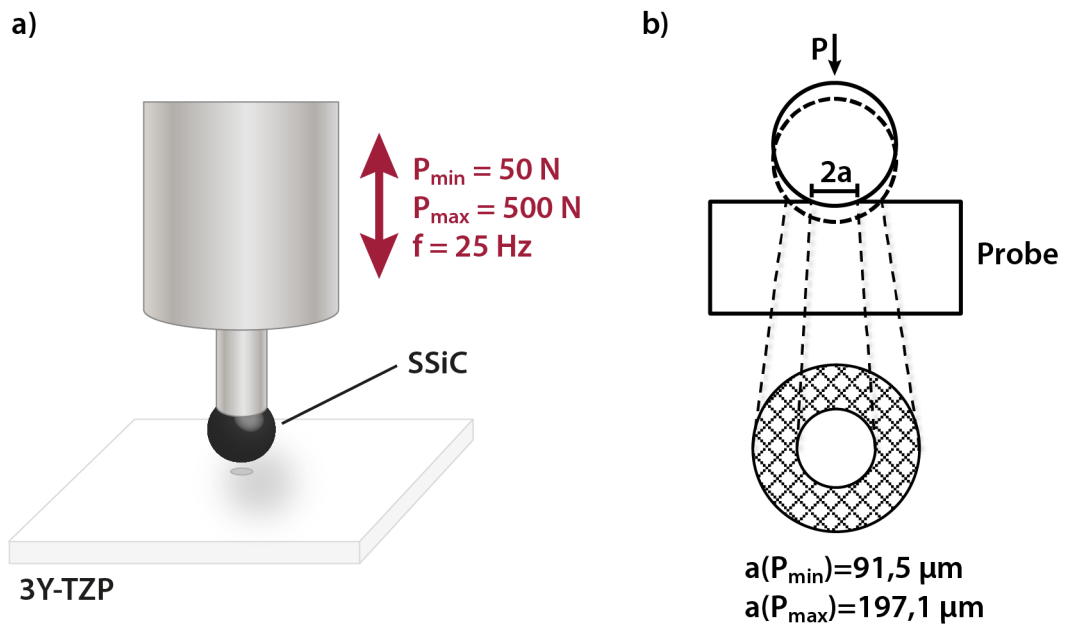


Abbildung 16: a) Schematischer Aufbau eines zyklischen Indentationsversuchs mit einem sphärischen Indenter. b) Resultierende Eindruckgeometrie auf der Probenplatte.

3.2 Analytische Methoden

3.2.1 Optische Mikroskopie

Mikroskopische Übersichtsaufnahmen und Bilder von Oberflächenunebenheiten wurden an einem Olympus BH-2 Mikroskop mit Auflichteinheit angefertigt. Für die Abbildung von Oberflächentopographien kamen die in Tabelle 1 gelisteten Objektive mit zuschaltbaren Nomarski-Prismen zum Einsatz (Nomarski-Differentialinterferenzkontrast, NDIC). Die digitalen Mikroskopbilder wurden mit einer Tucsens 5 Megapixel CCD-Kamera, welche über einen 1,67-fach vergrößernden Tubus adaptiert war und der zugehörigen Software TS View 7 aufgenommen (Fuzhou Tucsens Photonics Co. Ltd., Fuzhou, China).

Tabelle 1: Liste der verwendeten Objektive für die Nomarski-Interferenzkontrastmikroskopie

Objektiv	Numerische Apertur (N.A.)	Effektive Vergrößerung
IC 5	0,13	8,35
IC 10	0,25	16,7
IC 20	0,40	33,4
IC 50	0,70	83,5

3.2.2 Laser Scanning Mikroskopie (LSM)

Zur Oberflächencharakterisierung im Bereich geringer bis mittlerer Vergrößerungen (5x-100x) und zur Vermessung von Härteeindrücken kam ein Keyence VK-X-130 Laserscanningmikroskop zum Einsatz (Keyence Deutschland GmbH, Neu-Isenburg). Die verwendeten Objektive sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2: Liste der für die Laserscanningmikroskopie verwendeten Objektive

Objektiv	Numerische Apertur (N.A.)	Arbeitsabstand
CF plan 5x ULWD	0,13	22,5
CF plan 10x	0,46	3,1
CF plan 50x	0,80	0,54
CF plan 100x	0,73	4,7

3.2.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Focused Ion Beam (FIB)

Hochauflösende Oberflächenaufnahmen, insbesondere zur Gefügecharakterisierung, wurden mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops mit Wolfram-Glühkathode (Leo Model 1450 VP REM, Carl Zeiss Microscopy GmbH, Jena) am Institut für Geowissenschaften (AG Mikropaläontologie) angefertigt. Alle Bilder wurden mit Hilfe des Sekundärelektronendetektors (SE) aufgenommen.

Oberflächenbilder und Querschnittaufnahmen von zyklisch belasteten Proben wurden an einem FIB-REM mit Feldemissions-Elektronenquelle (Auriga 60, Carl Zeiss Microscopy GmbH, Jena) realisiert. Alle Bilder wurden mit dem SE-Detektor aufgenommen. Für die Querschnittsaufnahmen wurden mit Hilfe der FIB-Einheit trapezförmige Gräben mit einer senkrechten Flanke aus den Probenoberflächen präpariert. Die Gräben hatten an der senkrecht stehenden Seite jeweils eine Breite von 25-30 μm und waren ca. 12 μm tief. Je untersuchtem Kugeleindruck wurde ein solcher Graben in der micro-slip-zone (vgl. Kapitel 3.1.4) und als Referenz einer in einem unbeanspruchten Bereich der Probe präpariert.

Die SE-Bilder der Querschnittsfläche wurden aufgenommen, während die Fläche mit dem Ionenstrahl bei sehr geringem Strahlstrom abgerastert wurde. Dadurch entsteht der typische Tunnelkontrast (engl.: ion channeling contrast. ICC), der durch das Eindringen der Ga^+ -Ionen in das Kristallgitter der ZrO_2 -Körner entsteht [129]. Je nach Orientierung des abgerasterten Kornes können die Ionen mehr oder weniger tief in das Kristallgitter eindringen, wodurch sich die Sekundärelektronenausbeute mehr oder weniger stark verringert und somit ein orientierungsabhängiger Kontrast entsteht [129]. Dadurch tritt nicht nur das Korngefüge deutlicher hervor, sondern auch die typischen Lamellenstrukturen, die bei der Phasenumwandlung der tetragonalen in die monokline Phase entstehen. Auf diese Weise lassen sich umgewandelte Bereiche unterhalb der Oberfläche im SE-Bild nachweisen.

Ein typisches Beispiel für einen auf oben beschriebene Weise präparierten Querschnitt, sowie die Strahlgeometrie bei der FIB-REM-Untersuchung ist in Abbildung 17 dargestellt.

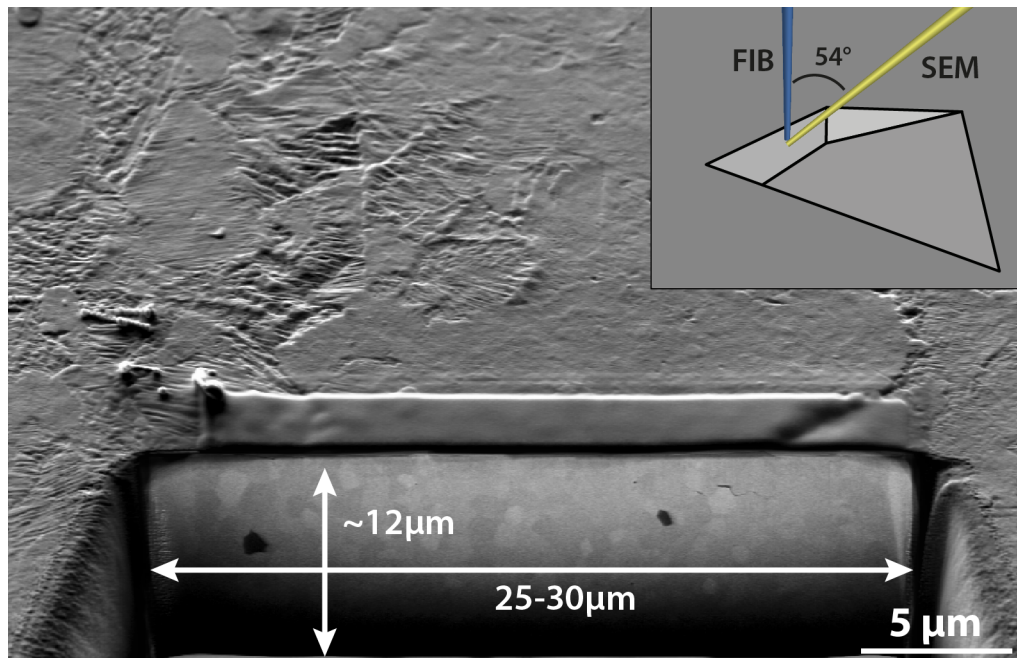


Abbildung 17: Beispiel eines mit FIB präparierten Querschnitts zur Untersuchung der Schädigung und Phasenumwandlung unter der Oberfläche nach zyklischer Belastung. Die Strahlgeometrie während dieser Art der Untersuchung ist oben rechts dargestellt.

3.2.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Zur Analyse des oberflächennahen Phasenbestandes von TZP-Proben vor und nach Auslagerungsversuchen, sowie in-situ auf der Zugseite von Biegebalken während Belastungsexperimenten kam die Röntgenbeugung (engl.: X-ray diffraction, XRD) zum Einsatz. Der Großteil der Messungen wurden mit einem Bruker D8 Discover Mikrodiffraktometer mit Flächendetektor (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe) durchgeführt (μ -XRD²) [130]. Der primärseitige Aufbau beinhaltete dabei eine mit 30 kV/30 mA betriebene Röntgenröhre mit Cobaltanode im Punktfokus, einem HOPG-Primärmonochromator für Co-K α -Strahlung, sowie einer 500 μ m Monokapillaroptik mit einer finalen Lochblende von 300 μ m Durchmesser. Daraus resultierte ein Primärstrahl mit Wellenlängen von 0,178900 nm (K α 1) und 0,179283 nm (K α 2) bei einem Durchmesser von ca. 300 μ m. Der Einfallswinkel betrug bei allen Messungen 10°. Zur Detektion der charakteristischen Peaks der relevanten ZrO₂-Phasen wurde der 2D-Detektor (Bruker Vântec 500) mit einer Winkelerfassung von rund 40° in 2 θ und χ auf eine feste Winkelposition von 25° gesetzt. Daraus ergab sich ein 2 θ -Messbereich von ca. 15-55°. Die Messzeiten pro Diffraktogramm betragen zwischen 60 und 180 s.

Messungen mit höherer Winkelauflösung über einen erweiterten 2 θ -Messbereich wurden an einem D8 Advance Diffraktometer (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe) in θ - θ -Geometrie durchgeführt. Die Röntgenröhre mit Kupferanode wurde bei 40 kV/30 mA im Strichfokus betrieben. Primärstrahlseitig kamen ein Göbelspiegel und eine 0,1 mm Divergenzblende zum Einsatz, womit sich ein paralleler Röntgenstrahl mit Wellenlängen von 0,154059 nm (K α 1) bzw. 0,154443 nm (K α 2) ergab. Auf der Sekundärseite kam ein 1D-Detektor mit einer Winkelerfassung von ca. 12° 2 θ zum Einsatz (Bruker Vântec 1).

Die erhaltenen Diffraktogramme wurden in der Software DIFFRAC^{PLUS} EVA 10 (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe) ausgewertet. Die Indizierung der registrierten Peaks erfolgte dabei mittels Strukturkarten aus der ICDD-PDF2-Datenbank (Release 2004).

Um den Phasenumwandlungsprozess quantitativ zu beschreiben und einen Vergleich zwischen den verschiedenen Probenmaterialien und Versuchsbedingungen zu ermöglichen, wurde der monokline Phasenanteil v_m anhand der gemessenen Diffraktogramme bestimmt. Dazu wurden zunächst die Intensitätsverhältnisse der intensivsten Peaks von monoklinem und tetragonalem ZrO₂ nach der Methode von Garvie und Nicholson [107] nach Gleichung (11) bestimmt:

$$X_m = \frac{I_m^{111} + I_m^{\bar{1}\bar{1}1}}{I_m^{111} + I_m^{\bar{1}\bar{1}1} + I_t^{101}} \quad (11)$$

mit dem Intensitätsverhältnis X_m und I_p^{hkl} , der integrierten Intensität des Röntgenreflexes mit den Indizes hkl der Phase P. Die integralen Intensitäten wurde mit Hilfe des Peakflächenwerkzeugs von DIFFRAC^{PLUS} EVA 10 bestimmt. Um letztendlich auf den Volumenanteil monokliner Phase zu schließen, wurde die Korrekturfunktion von Toraya [108] verwendet:

$$v_m = \frac{1,311 \cdot X_m}{1 + 0,311 \cdot X_m} \quad (12)$$

Streng genommen gilt diese Kalibration nur für den idealen Fall einer homogenen Pulvermischung, d.h. die monokline Phase muss gleichmäßig im gesamten analysierten Volumen verteilt sein. In den hier vorliegenden Fällen einer begrenzten Umwandlungszone in einem Bereich hoher Spannung bzw. einer transformierten Oberflächenlage mit endlicher Dicke, die jeweils nur zum Teil im analysierten Volumen liegen, muss entsprechend ein gewisser Fehler bei der Quantifizierung angenommen werden. Außerdem muss berücksichtigt werden, dass das analysierte Probenvolumen vom verwendeten Messaufbau (u.a. Messgeometrie, verwendete Wellenlänge, Primärstrahlintensität) abhängig ist [114]. Die mit dieser Methode generierten Zahlenwerte sind daher nicht als Absolutwerte anzusehen. Sie sollen lediglich den Fortschritt der Phasenumwandlung in der Initialphase beschreiben und den internen Vergleich zwischen verschiedenen Versuchsbedingungen, Probenmaterialien und Messpositionen innerhalb einzelner Proben ermöglichen.

Die Diffraktogramme der Langzeitmessungen im θ - θ -Diffraktometer an den Ausgangsmaterialien wurden für eine Rietveldverfeinerung mit TOPAS 4 (Bruker AXS) herangezogen, um eine Quantifizierung der Phasenanteile im Ausgangsmaterial zu erhalten. Wie in Kapitel 2.1 beschrieben kommt es beim Sintern und anschließendem Abkühlen einer Y-TZP Keramik mit 3 mol. % Y_2O_3 (entsprechend ca. 5,8 mol. % $YO_{1,5}$) zur Separation der Ausgangszusammensetzung in mehrere Phasen. Die gesinterte Keramik besteht dann bei Raumtemperatur aus bis zu fünf Phasen, wovon vier (t, t', t'' und c) starke Reflexüberlappungen im Diffraktogramm aufweisen und somit röntgenographisch nur schwer voneinander zu unterscheiden sind. Erst bei höheren Beugungswinkeln, besonders im Bereich zwischen 58 - $63^\circ 2\theta$, kommt es zur Aufspaltung der Reflexe, wodurch eine Unterscheidung zum Teil möglich wird. Zusätzlich erschwert wird die Quantifizierung dadurch, dass lediglich für die kubische, monokline und eine tetragonale (t) Phase Einträge in gängigen Strukturdatenbanken (ICSD¹, COD²) existieren. Die monokline Phase wird dort jedoch nur als reine ZrO_2 -Phase (Baddeleyit) geführt, im Fall der Phasenumwandlung aus einer stabilisierten tetragonalen Phase sollte jedoch auch der in der monoklinen Struktur verbleibende Stabilisator berücksichtigt werden.

Für die Quantifizierung wurden daher eigene Strukturdaten auf Basis von Literaturdaten erstellt. Ausgangspunkt dafür waren die vorhandenen Strukturen der monoklinen, tetragonalen und kubischen Phase aus der ICSD (m+t) bzw. COD-Datenbank (c). Die chemische Zusammensetzung der zu erwartenden Phasen wurde mit Hilfe des Phasendiagramms nach Fabrichnaya [70] (Abbildung 3) ermittelt, wobei eine Sintertemperatur von $1550^\circ C$ angenommen wurde. Die Gitterkonstanten der einzelnen Phasen wurden darauf aufbauend mit Hilfe der Gleichungen von Krogstadt et al. [131], bzw. für die monokline Phase nach Toraya [132] berechnet. Dabei wurde der jeweils höchste und niedrigste zu erwartende Stabilisatorgehalt als Grenze für die Gitterkonstanten festgelegt. Die verwendeten Temperaturfaktoren entstammen einer

¹ Inorganic Crystal Structure Database, http://www2.fiz-karlsruhe.de/icsd_home.html

² Crystallography Open Database, <http://www.crystallography.net/cod/index.php>

Arbeit von Howard und Hill [133]. Die so erhaltenen Parameter für die einzelnen Phasen sind in Tabelle 3 gegeben.

Für die Rietveldverfeinerung wurde zunächst das instrumenteneigene Peakprofil mit einem Fundamentalparameteransatz anhand eines Korundstandards angepasst. Anschließend wurden die erstellten Strukturdaten geladen und die Verfeinerung anhand der gemessenen Diffraktogramme vorgenommen. Es wurden dabei sowohl Fits unter Berücksichtigung aller Phasen, als auch mit nur den streng genommen zu erwartenden drei Phasen m, t und t'' durchgeführt.

Tabelle 3: Berechnete Strukturdaten für die relevanten Phasen in Y-TZP Keramiken

	monoklin P2 ₁ /c	tetragonal P4 ₂ /nmc	t' P4 ₂ /nmc	t'' P4 ₂ /nmc	kubisch Fm $\bar{3}$ m
Stabilisatorgehalt					
mol. % YO _{1,5}	4,8	4,8	5,5	13,2	13,2
min	0	4	4,8	8,5	8,5
max	6	6	8,5	15	15
Besetzungsdichte					
occ Zr ⁴⁺	0,952	0,952	0,945	0,868	0,868
occ Y ³⁺	0,048	0,048	0,055	0,132	0,132
occ O ²⁻	1	0,976	0,973	0,934	0,934
Gitterkonstanten					
a [Å]	5,1651	3,6051	3,6070	3,6281	5,1380
min	5,1471	3,6029	3,6051	3,6152	5,1307
max	5,1697	3,6084	3,6152	3,6330	5,1408
b [Å]	5,2129				
min	5,2111				
max	5,2133				
c [Å]	5,3244	5,1796	5,1770	5,1479	
min	5,3144	5,1751	5,1657	5,1412	
max	5,3269	5,1826	5,1796	5,1657	
β [°]	99,0096				
min	98,9578				
max	99,2170				
Tetragonalität (c/a_{pc})¹⁾		1,0159	1,0149	1,0033	

¹⁾ bezieht sich auf die pseudokubische Elementarzelle $a_{pc} = \frac{a_t}{\sqrt{2}}$

3.2.5 Ramanspektroskopie

Als ergänzende Methode zur oberflächlichen Phasenanalyse kam die Ramanspektroskopie zum Einsatz. Ramanspektren wurden an einem Renishaw InVia Reflex Ramanmikroskop (Renishaw plc., Gloucestershire, England) aufgenommen. Die Anregung erfolgte dabei mit einem Laser der Wellenlänge 532 nm, die Aufzeichnung der Spektren über ein Gitter mit 1800 l/mm und einen gekühlten CCD-Detektor. Zur Ausblendung der Rayleigh-Strahlung wurde ein Kantenfilter mit einer Absorptionskante bei ca. 130 cm^{-1} eingesetzt. Tabelle 4 zeigt eine Auflistung der Objektive, welche für die Ramananalysen zur Verfügung standen.

Tabelle 4: Liste der verwendeten Objektive für Ramanspektroskopie

Objektiv	Numerische Apertur (n.a.)	Strahldurchmesser [μm]
HI Plan 4x	0,10	6,5
N Plan EPI 20x	0,40	1,6
N Plan EPI 50x	0,75	0,9

Der Durchmesser eines Laserstrahls der Wellenlänge λ nach der Fokussierung durch ein Objektiv mit der numerischen Apertur N.A. ist gegeben durch die Beziehung Nakashima and Harima (1997) [134]

$$D = 1,22 \frac{\lambda}{N.A.} \quad (13)$$

Da TZP optisch transluzent sind, dringt das einfallende Laserlicht des Primärstrahls relativ weit in die Probe ein. Damit stammt das detektierte Ramansignal ebenfalls nicht ausschließlich aus dem Fokusbereich an der Probenoberfläche, sondern enthält auch Anteile aus tieferen Bereichen. Laut einer experimentellen Bestimmung von Presser et al. [135] beträgt die Analysetiefe in ZrO_2 ca. 25-50 μm , abhängig von der verwendeten Laserwellenlänge und der Numerischen Apertur des Objektivs.

Ramanspektroskopische Messungen wurden in der Regel als Mapping-Messungen durchgeführt. Dabei wird mit Hilfe des automatischen X-Y-Objekttisches ein zuvor festgelegtes Punktraster abgefahren, wobei an jedem Rasterpunkt ein Spektrum aufgenommen wird. In der resultierenden Karte wird jedem Rasterpunkt gemäß eines festzulegenden Kriteriums ein Falschfarbenwert zugeordnet, so dass letztendlich ein farbiges Bild als Ergebnis ausgegeben wird.

Als Kriterium wurde hier die Quantifizierungsmethode der monoklinen Phase nach Clarke und Adar [85] herangezogen, die auf dem Ansatz von Garvie und Nicholson [107] für die XRD-Quantifizierung basiert. Dabei werden die integralen Intensitäten ausgewählter ZrO_2 -Banden der monoklinen und tetragonalen Phase nach Gleichung (14) ins Verhältnis gesetzt, um den Anteil der monoklinen Phase im Analysevolumen zu bestimmen.

$$X_m = \frac{I_m^{181} + I_m^{192}}{F \cdot (I_t^{148} + I_t^{264}) + I_m^{181} + I_m^{192}} \quad (14)$$

Dabei bezeichnet I_p^{RS} die integrale Intensität der Bande mit dem Ramanshiftwert RS der Phase p. F ist ein empirischer Faktor, welcher von Clarke und Adar [85] mit 0,97 angegeben wird.

3.2.6 Festigkeitsbestimmung, Härtemessung, Bruchzähigkeitsberechnung

Zur Bestimmung der Biegefestigkeit wurden jeweils zehn Biegebalken im Zustand wie erhalten auf einer Instron 4502 Universalprüfmaschine gebrochen. Die Tests wurden soweit möglich nach den Vorgaben der ASTM-Norm C 1161 – 02c [136] durchgeführt. Daher kam ein 1/4-Punkt Biegeeinsetz mit 40/20 mm Auflagerabstand zum Einsatz. Die Proben wurden mit Hilfe einer speziellen Justagelehre in der Belastungseinrichtung zentriert und mit einer konstanten Belastungsgeschwindigkeit von 0,5 mm/min bis zum Bruch belastet und die Maximalkraft F_c aufgezeichnet. Die Berechnung der Biegefestigkeit σ_B erfolgte nach Gleichung (15):

$$\sigma_B = \frac{3 \cdot F_c \cdot L}{4 \cdot b \cdot h^2} \quad (15)$$

Wobei L dem äußeren Lagerabstand (hier 40 mm), b der Breite und h der Höhe der Probe entspricht [136].

Härtemessungen nach Vickers wurden an einer modernisierten Instron 1380 Universalprüfmaschine (DOLI GmbH, München) durchgeführt. Die Messprozedur erfolgte soweit möglich nach ASTM C 1327-03 [137]. Für jedes Probenmaterial wurden jeweils fünf Indentationen an jeweils zwei zufällig ausgewählten Probekörpern mit einer Prüfkraft von 100 N durchgeführt. Die Diagonalen der Härteeindrücke, sowie die Länge der Palmqvist-Risse wurden mit Hilfe des in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Mikroskops vermessen. Die Härte nach Vickers wurde anschließend nach Gleichung (16) berechnet:

$$H_V = 0,0018544 \left(\frac{F}{d^2} \right) \quad (16)$$

wobei F die Prüfkraft und d der Mittelwert der Diagonalen des Eindrucks ist. Die Berechnung der Bruchzähigkeit erfolgte nach der IF-Methode (engl.: indentation fracture toughness) von Anstis et al. [138], modifiziert nach Munz und Fett [139] entsprechend Gleichung (17), wobei c der Risslänge der Palmqvistrisse und a der halben Eindruckdiagonalen entspricht.

$$K_{Ic} = 0,032 \cdot H_V \cdot a^{0,5} \cdot \left(\frac{H_V}{E} \right)^{0,5} \cdot \left(\frac{c}{a} \right)^{-1,5} \quad (17)$$

Der große Vorteil der direkten Bestimmung der Bruchzähigkeit aus der Risslänge nach Härteeindrücken ist die schnelle, einfache und materialsparende

experimentelle Durchführbarkeit dieser Methode. Es existieren jedoch zahlreiche verschiedene Modelle für die zugrundeliegende Theorie der Rissbildung während bzw. nach dem Härteeindruck und darauf basierend auch zahlreiche Auswertungsansätze zur Berechnung der Bruchzähigkeit [138-145]. Abhängig vom geprüften Material zeigen sie mehr oder weniger gute Übereinstimmung mit anderen Prüfmethoden. Die IF Methode eignet sich deshalb generell nur zum qualitativen Vergleich der Zähigkeit ähnlicher Werkstoffe und ist keineswegs allgemeingültig [146, 147].

3.2.7 Resonanzfrequenzdämpfungsanalyse (RFDA)

Die Bestimmung der Elastizitätsmoduln der gelieferten Probenmaterialien erfolgte mittels Resonanzfrequenzdämpfungsanalyse (RFDA). Die experimentelle Vorgehensweise folgte der entsprechenden Norm ASTM E 1876 [148]. Dabei kam ein RFDA-System 23 der Firma IMCE (Genk, Belgien) zum Einsatz. Die TZP Biegebalken wurden vor der RFDA-Messung mit einer Präzisionswaage (Sartorius BP211D) gewogen. Zur Messung der Probenlänge wurde ein manueller Messschieber mit Noniusskala verwendet (MEBA), die Breite und Höhe wurden dagegen mit einer Mikrometerschraube (Mitutoyo Absolute) bestimmt. Bei der Wägung und Vermessung wurde jeweils der Mittelwert aus mindestens drei Einzelmessungen gebildet.

Die RFDA-Messung wurde im Biegeschwingungsmodus durchgeführt. Dazu wurden die Probenbalken mit Nylonfäden horizontal im Messgestell eingespannt. Um Schwingungsdämpfung durch das Messgestell zu vermeiden wurde die Lage der Einspannfäden dabei so gewählt, dass die Proben an den Knotenpunkten der Biegeschwingung eingespannt waren. Die Biegeschwingung wurde durch manuellen Anschlag mit einem Impulshammer angeregt und das Dämpfungsspektrum mit Hilfe des mitgelieferten Mikrophons und Verstärkers aufgezeichnet. Für jeden Probekörper wurde die Messung 5-fach durchgeführt, wobei die Position des Impulsanschlags sowie des Mikrophons variiert wurde. Die Berechnung des E-Moduls aus der Biegeschwingungsfrequenz sowie des Messfehlers erfolgte direkt in der Analysesoftware. Für jede Probe wurde anschließend der Mittelwert aus den fünf Einzelmessungen gebildet. Als Fehler ist jeweils die Standardabweichung angegeben, sofern der systematische Messfehler laut Fehlerfortpflanzungsrechnung nicht größer war.

4 Probenmaterialien

Als Probenmaterial kamen verschiedene gängige Y-TZP Varianten zum Einsatz, die in der Regel in Form verschiedener Keramikkomponenten kommerziell erhältlich sind. Im Fall der hartbearbeiteten Biegeproben von FCT Hartbearbeitungs GmbH bzw. FCT Ingenieurkeramik GmbH wurden die Probekörper größtenteils direkt auf Bestellung angefertigt. Die Materialien von Maxon Motor und VITA Zahnfabrik wurden jeweils auf Basis einer Forschungs Kooperation zur Verfügung gestellt. Die in Kapitel 4.4 beschriebenen Spezialwerkstoffe sind nicht kommerziell erhältlich. Sie wurden vom IFKB Stuttgart ebenfalls auf Basis einer Forschungs Kooperation bereitgestellt. Die erhaltenen Probenmaterialien wurden in Bezug auf ihre mechanischen Eigenschaften und den Phasenbestand charakterisiert, da meist keine vollständigen Werkstoffdaten vom Hersteller verfügbar waren oder diese sich auf spezielle Endbearbeitungszustände bezogen. Auch waren zum Teil die Methoden der Werkstoffprüfung nicht angegeben, was eine Einschätzung der Herstellerangaben zusätzlich erschwert.

4.1 Spritzgegossene 3Y-TZP Biegeproben

Quaderförmige Biegeproben mit Abmessungen von ca. 3x4x50 mm wurden bei der Maxon Motor GmbH (Sexau) im Spritzgussverfahren aus dem Precursor BASF Catamold® TZP-A als Grünkörper geformt und anschließend gesintert. Eine weitere mechanische Bearbeitung nach dem Sintervorgang fand nicht statt. Die Biegebalken erhielten die interne Probenkennzeichnung "MX2" um sie von einer früher erhaltenen Charge ähnlicher Proben ("MX1") zu unterscheiden. Die wichtigsten Werkstoffeigenschaften des Probenmaterials sind in Tabelle 5 aufgelistet. Mit Ausnahme der chemischen Zusammensetzung handelt es sich hierbei um Ergebnisse eigener Analysen.

Tabelle 5: Materialeigenschaften der Maxon Y-TZP Biegeproben

Chemische Eigenschaften		
chemische Zusammensetzung ⁽¹⁾ [Gew. %]	ZrO ₂ +HfO ₂	>94.4
	Y ₂ O ₃	5.0 – 5.3
	Al ₂ O ₃	0.2 – 0.3
Phasenbestand (Rietveld) [Gew. %]	tetragonal (t)	75
	nicht transformierbar (t'+t''+c)	25
	monoklin (m)	0
Mechanische Eigenschaften		
E-Modul (RFDA) [GPa]	(200 ⁽¹⁾)	225±8
Härte (Vickers) [GPa]	(13,5 ⁽¹⁾)	13,7±0,4
Bruchzähigkeit (Anstis) [MPa·m ^{0,5}]	(6-9 ⁽¹⁾)	4,6±0,4
Biegefestigkeit (4, 40) [MPa]	(as-fired: 600-800 ⁽¹⁾)	481±15
Sonstiges		
Dichte (Archimedes) [g/cm ³]	(≥6,06 ⁽¹⁾)	6,04

⁽¹⁾ Angabe laut Rohmaterialhersteller (BASF, Catamold TZP-A)

Beim Vergleich der bestimmten mechanischen Eigenschaften mit den Herstellerangaben fallen insbesondere der etwas erhöhte E-Modul und die sehr geringe Biegefestigkeit auf. Beide Abweichungen können auf Tatsache zurückgeführt werden, dass die Biegeproben im Spritzgussverfahren hergestellt wurden und nach dem Sintern keine weitere Endbearbeitung erfuhren. Dadurch ergaben sich teils merkliche Abweichungen von der idealen Quadergeometrie. Da die Abmessungen der Probekörper bei der E-Modul-Berechnung zum Teil mit der dritten oder vierten Potenz eingehen, ist ein entsprechend großer Fehler durch die geometrischen Abweichungen zu erwarten [148].

Außerdem wiesen die Proben mehrere zum Teil scharfkantige Eindruckstellen auf, die vermutlich durch die Einspritzöffnung und die Auswurfwerkzeuge der Spritzgussanlage verursacht wurden. Da die Festigkeit spröder Werkstoffe gemäß Gleichung (7) vom größten inhärenten Fehler abhängt, war sie in diesem Fall durch die vorhandenen Eindruckstellen limitiert. Eine fraktografische Analyse einiger Proben im Nachgang der Festigkeitsprüfung ergab, dass der Bruchausgang in allen Fällen entweder an der Einspritzstelle oder an einem Abdruck des Auswurfwerkzeuges lag, je nachdem, welche der beiden großen Flächen unter Zugspannung stand. Die systematische Abweichung der Festigkeit dadurch war jedoch gering ($465 \pm 14,6$ MPa und 497 ± 18 MPa). Dennoch wurde bei späteren Langzeitexperimenten die Konfiguration mit entsprechend höherer Biegefestigkeit gewählt.

An einem Teil der vorhandenen Biegestäbe wurden die großen Flächen auf einer Topfschleifmaschine flachgeschliffen, um die Planheit und Seitenparallelität der spritzgegossenen Proben zu erhöhen. Die so präparierten Proben erhielten in der Bezeichnung das Suffix "G". Einige der flachgeschliffenen Proben wurden anschließend maschinell geläppt, um die Schleifspuren zu entfernen und eine homogene, spiegelglatte Oberfläche zu erhalten. Auf diese Weise bearbeitete Proben wurden mit dem Suffix "P" bezeichnet.

Zur Bestimmung des Phasenbestandes im Ausgangsmaterial wurde eine Röntgenbeugungsmessung mit hoher Winkelauflösung durchgeführt. Da die kubische ZrO_2 Phase und die beiden tetragonalen Zwischenphasen (t' und t'') mit der Röntgenbeugung nur schwer von der t -Phase zu unterscheiden sind [34], wurde insgesamt ein Winkelbereich von $20-70^\circ 2\theta$ gescannt, um ggf. im Bereich höherer Beugungswinkel eine Aufspaltung der Reflexe der einzelnen Phasen zu erfassen. Abbildung 18 zeigt ein Diffraktogramm des MX2-Probenmaterials wie vom Hersteller geliefert.

Die Quantifizierung der Phasenanteile wurde nach der in Kapitel 3.2.4 beschriebenen Prozedur durchgeführt. Dabei wurden in der Software TOPAS 4 mehrere Anpassungen mit unterschiedlicher Phasenanzahl berechnet. Abbildung 19 zeigt den Vergleich zwischen einem Fit mit allen fünf Phasen und einem mit nur den drei laut Phasendiagramm streng genommen zu erwartenden Phasen. Das 5-Phasenmodell liefert hier die sichtbar bessere Übereinstimmung mit dem gemessenen Diffraktogramm, was sich auch im geringeren R_{wp} -Wert von 8,63 gegenüber 9,63 für das 3-Phasenmodell äußert. Dennoch eignet sich auch das 5-Phasenmodell nicht perfekt zur Beschreibung des gemessenen Diffraktogramms, was nahelegt, dass die aus dem Phasendiagramm berechneten Phasenzusammensetzungen die Realität nur mit Einschränkungen abbilden. Streng genommen sollte eine vollständige Mischbarkeit zwischen t' - und t'' -Phase gegeben sein, jedoch würde eine solch hohe Variabilität in der Phasenzusammensetzung in der

Verfeinerung vermutlich zu unrealistischen Dimensionen der Elementarzelle führen. Daher wurde hier ein restriktiveres Modell gewählt, auch wenn es nicht zu einem perfekten Fit führt. Da die hier durchgeführte quantitative Phasenanalyse ohnehin in erster Linie der Unterscheidung von transformierbaren und nicht-transformierbaren Phasen dienen sollte, wurden die nicht-umwandelbaren Phasen t' , t'' und c letztendlich zusammengefasst.

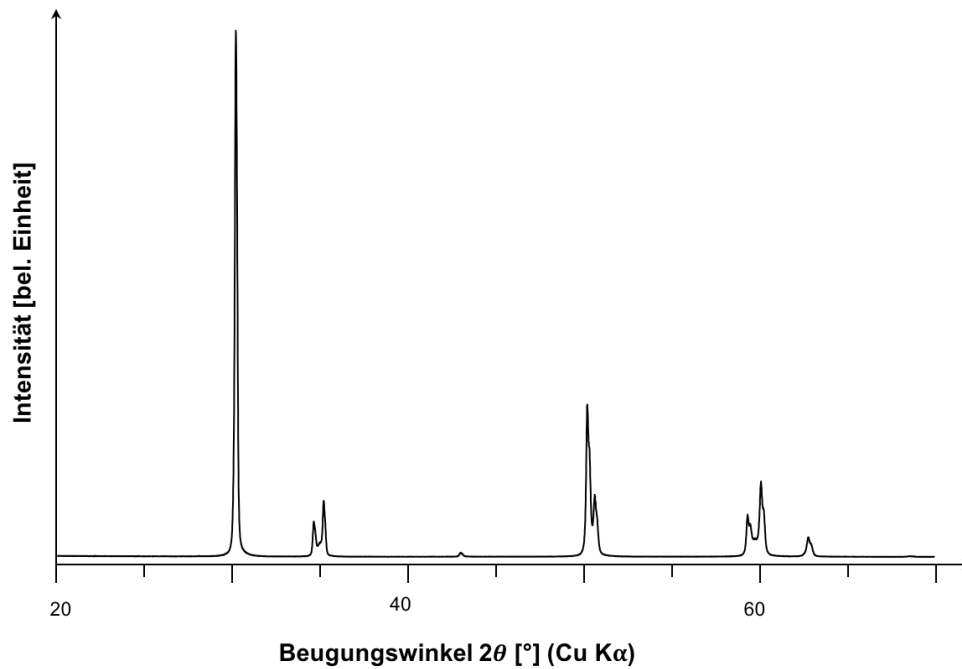


Abbildung 18: Diffraktogramm von 20-70° 2θ des MX2 Y-TZP wie vom Hersteller erhalten (spritzgegossen, gesintert). Die Messung erfolgte im θ - θ -Diffraktometer mit Cu-K α -Strahlung und einer Schrittweite von 0,008°.

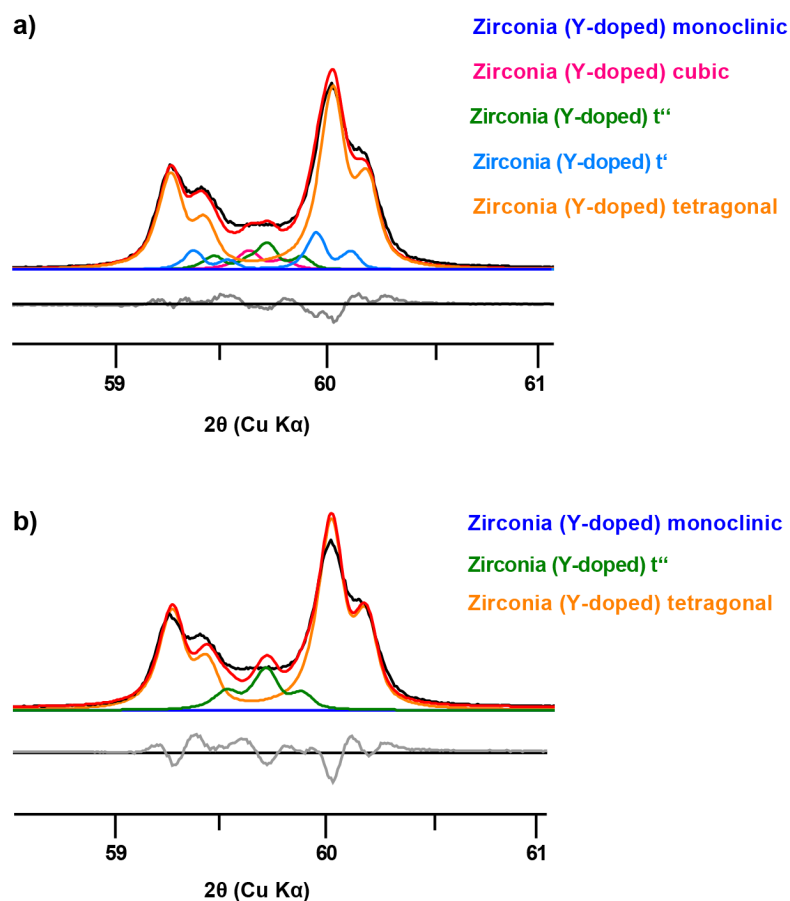


Abbildung 19: Vergleich der Rietveldverfeinerung mit a) fünf Phasen und b) drei Phasen im Winkelbereich 59 - 61° 2θ am Beispiel einer Messung des MX2 Ausgangsmaterials. Die schwarze Linie stellt das gemessene, die rote hingegen das berechnete Diffraktogramm dar.

4.2 Hartbearbeitete Y-TZP-E Biegeproben (3Y-TZP)

Hartbearbeitete Y-TZP Proben wurden von FCT Ingenieurkeramik GmbH in verschiedenen Geometrien bezogen. Quaderförmige Biegebalken wurden nach den Anforderungen der DIN EN 843-1[149] aus gepressten und gesinterten Platten mechanisch herausgearbeitet. Die Bestellung und Lieferung der Biegeproben erfolgte in zwei Abschnitten: eine erste Charge von zehn Biegebalken wurde im Februar 2014 geliefert und war in erster Linie für Biegeexperimente mit in-situ XRD vorgesehen. Die Lieferung einer zweiten Charge von fünfzig Biegeproben erfolgte im Januar 2016. Die Proben erhielten jeweils eine entsprechende interne Kennzeichnung "FCT1" bzw. "FCT2" um sie der entsprechenden Charge zuzuordnen. Die relevanten Materialeigenschaften - aus eigenen Analysen oder vom Hersteller zur Verfügung gestellt - sind in Tabelle 6 gegeben. Da aus der ersten Lieferung nur wenige Proben zur Verfügung standen, wurde die mechanische Materialcharakterisierung nur an Probenmaterial der zweiten Liefercharge durchgeführt.

Für tribologische Experimente kamen Platten mit Maßen von $50 \times 50 \times 4$ mm zum Einsatz. Die flachgeschliffenen Platten wurden nach Erhalt am Fraunhofer IWM in einem mehrstufigen Prozess mit verschiedenen Diamantsuspensionen poliert. Zusätzlich zum regulär erhältlichen Y-TZP-E wurden außerdem Proben aus einer

heißisostatisch (HIP) gepressten Variante des Materials verwendet, welche im Weiteren als HY-TZP-E bezeichnet wird. Diese unterscheidet sich von Y-TZP-E hauptsächlich durch ihre etwas feinkörnigere Mikrostruktur, was in einer etwas niedrigeren Umwandelbarkeit der tetragonalen Phase und damit auch leicht geringeren Bruchzähigkeit resultiert.

Tabelle 6: Materialeigenschaften von Y-TZP-E (FCT Ingenieurkeramik)

Chemische Eigenschaften		
chemische Zusammensetzung ⁽¹⁾ [Gew. %]	ZrO ₂ +HfO ₂	>93,9
	Y ₂ O ₃	5,2±0,5
	Al ₂ O ₃	≤0,4
Phasenbestand (Rietveld) ⁽²⁾ [Gew. %]	tetragonal (t)	73
	nicht transformierbar (t'+t''+c)	27
	monoklin (m)	0
Mechanische Eigenschaften		
E-Modul (RFDA) [GPa]	(200 ⁽¹⁾)	240±4,2
Härte (Vickers) [GPa]	(12 ⁽¹⁾)	13,0±0,3
Bruchzähigkeit (Anstis) [MPa·m ^{0,5}]	(>9 ⁽¹⁾)	5,6±0,4
Biegefestigkeit (4P) [MPa]	(>900 ⁽¹⁾)	696±194
Sonstiges		
Dichte (Archimedes) [g/cm ³]	(6,05 ⁽¹⁾)	6,06

⁽¹⁾ Angabe laut Hersteller

⁽²⁾ Analyse an regeneriertem Probenmaterial

Mit Ausnahme der Härte wichen die mechanischen Eigenschaften teils deutlich von den Herstellerangaben ab. In Bezug auf die Bruchzähigkeit kann dies gegebenenfalls auf die verwendete Methode zurückgeführt werden, welche von Herstellerseite jedoch nicht angegeben war. Für die vergleichsweise geringe Festigkeit findet sich jedoch keine einfache Erklärung. Fraktografische Untersuchungen an drei Biegeproben brachten keine eindeutigen Erkenntnisse. Eine mögliche Erklärung wäre die Schleifbearbeitung mit einer abgenutzten Schleifscheibe beim Hersteller, wodurch größere Fehler in das Material eingebracht worden sein könnten. Es wurde daher versucht, durch nachträgliches Polieren der Biegeproben auf der Zugseite solche Fehler zu entfernen. Die Proben wiesen jedoch eine zu hohe Oberflächenrauigkeit auf, so dass es ohne Zugang zu einer Flachsleifmaschine nicht möglich war, eine annehmbare Güte der Oberflächen zu erhalten. Auch dies legt nahe, dass die Fehlerursache hauptsächlich in der Oberflächenbearbeitung zu suchen ist. Für die merkliche Abweichung des E-Moduls und der Dichte von den Herstellerangaben ist keine naheliegende Erklärung zu finden, da die Probengeometrie beinahe perfekt der geforderten Quaderform entspricht und alle Messwerte eine hohe Reproduzierbarkeit aufwiesen.

In der XRD-Messung des Ausgangsmaterials (Abbildung 20) zeigten sich bereits geringe Intensitäten der monoklinen 111- und $\bar{1}11$ -Reflexe und eine starke Asymmetrie der tetragonalen Reflexe. Auch zeigten die tetragonalen 002- und 110-Reflexe inverse Intensitätsverhältnisse, was auf ferroelastische

Domänenreorientierung schließen lässt [96]. Beide Beobachtungen können auf die Hartbearbeitung der Biegeproben durch Schleifen zurückgeführt werden. Ein Teil der Biegeproben wurde daher einem Regenerationsbrand bei 1050 °C mit 15 min Haltezeit unterzogen. Das nach dem Regenerationsbrand aufgezeichnete Diffraktogramm ist in Abbildung 21 gegeben. Die monoklinen Phasenanteile konnten erfolgreich rückumgewandelt werden, ebenso ist die Asymmetrie der tetragonalen Peaks nicht mehr zu erkennen. Die inversen Intensitätsverhältnisse der tetragonalen Phase sind jedoch nach wie vor vorhanden. Zur Unterscheidung der regenerierten und nicht regenerierten Proben, werden diese im Folgenden mit den Kürzeln "FCT2_AN" für die regenerierten, bzw. "FCT2_AR" für die wie erhaltenen, nicht-regenerierten Proben bezeichnet.

Die quantitative Phasenanalyse wurde an der Messung der FCT2_AN-Proben durchgeführt, da die starke Peakasymmetrie von FCT2-AR keine vernünftige Anpassung des Diffraktogramms zuließ. Hier zeigte sich nahezu kein Unterschied im R_{wp} -Wert zwischen dem 5-Phasenmodell (12,508) und dem 3-Phasenmodell (12,735). In beiden Fällen ergab sich ein Anteil der umwandelbaren t-Phase von ca. 75%. Generell problematisch war das inverse Intensitätsverhältnis bestimmter tetragonalen Reflexe, weshalb die Anpassung eine deutlich schlechtere Genauigkeit lieferte als bei den anderen Probenmaterialien. Durch Modellierung einer Vorzugsorientierung der tetragonalen Phasen mit Hilfe einer Kugelflächenfunktion konnte der Fit zwar deutlich verbessert werden, jedoch führte dies zu einer starken Überschätzung des Anteils der t-Phase, weshalb davon letztendlich Abstand genommen wurde.

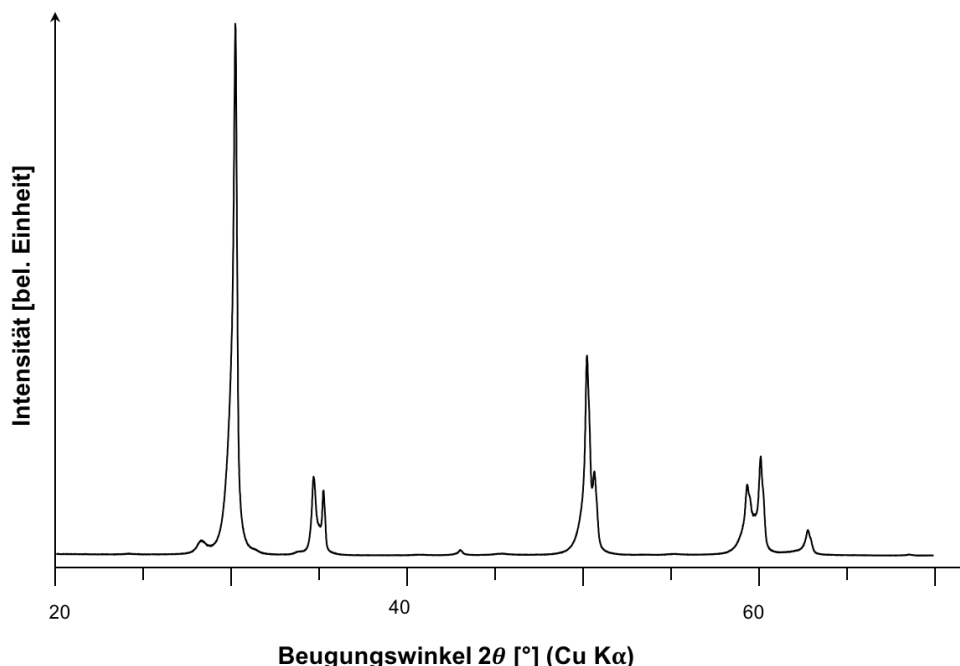


Abbildung 20: Diffraktogramm von 20-70° 2θ der hartbearbeiteten Y-TZP-E-Biegeproben im gelieferten Zustand (FCT2_AR). Gemessen im θ - θ -Diffraktometer mit Cu-K α -Strahlung und einer Schrittweite von 0,008°.

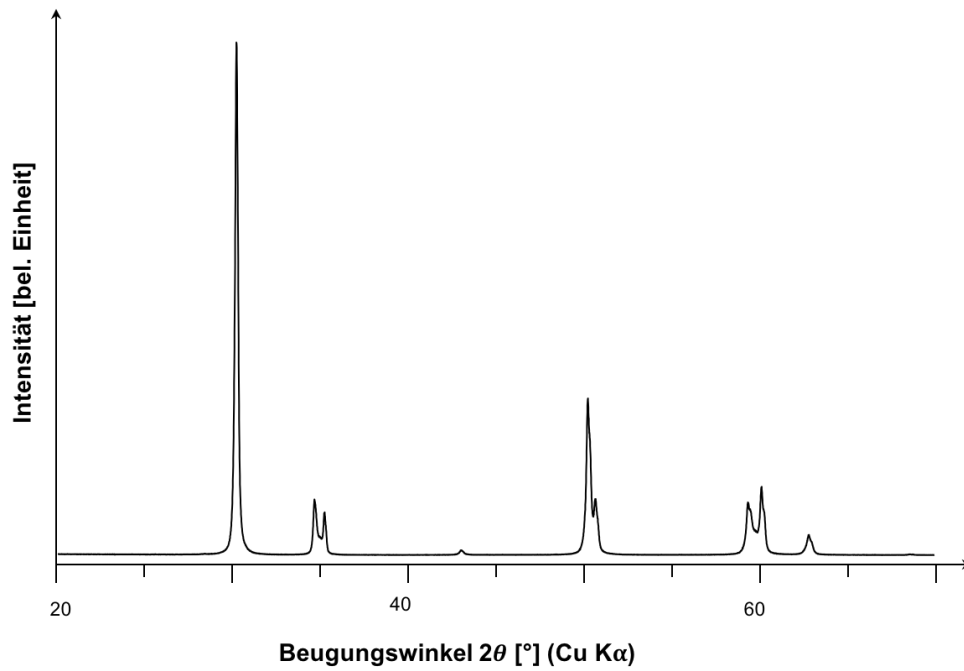


Abbildung 21: XRD-Messung der hartbearbeiteten Y-TZP-E-Biegeproben (FCT2_AN) nach dem Regenerationsbrand (15 min, 1050 °C). Gemessen im θ - θ -Diffraktometer mit Cu-K α -Strahlung und einer Schrittweite von 0,008°.

4.3 Weißbearbeitetes und drucklos gesintertes 3Y-TZP ("VYZ")

Proben aus VITA YZ T (VITA Zahnfabrik H. Rauter GmbH, Bad Säckingen), im Folgenden mit der Abkürzung "VYZ" bezeichnet, standen in verschiedenen Geometrien zur Verfügung: zum einen als vorgesinterte Blöcke (Weißlinge) mit Maßen von ca. 40x19x19 mm, aus denen nach Bedarf Plättchen mit verschiedenen Geometrien präpariert werden konnten, zum anderen als fertig präparierte und gesinterte quaderförmige Biegestäbe mit Abmessungen von ca. 3x4x45 mm.

Die mechanische Bearbeitung (sägen, schleifen) der nach Bedarf hergestellten Plättchen fand stets vor dem Sintern statt. Für die Sinterung stand eigens ein spezieller Ofen mit voreingestelltem Sinterprogramm zur Verfügung (VITA Zyrcomat), welches eine 90-minütige Aufheizphase auf 1530 °C und eine Haltezeit von 2 h beinhaltete. Anschließend kühlte der Ofen ohne weitere Temperaturregelung auf Raumtemperatur ab. Die fertig präparierten Biegestäbe wurden beim Hersteller mit demselben Programm gesintert und ebenfalls nur vor dem Sinterprozess (im Weißlingszustand) mechanisch bearbeitet. Zwar können dank dieser Vorgehensweise oberflächliche Phasenumwandlung oder hohe Eigenspannungen durch die mechanische Bearbeitung vermieden werden, jedoch lässt sich nicht ausschließen, dass die Biegestäbe sich beim Sintern leicht verziehen und somit unter Umständen die geometrischen Anforderungen für Biegeversuche nicht voll erfüllt sind. Die Vermessung der gesinterten Biegestäbe ergab jedoch lediglich Abweichungen innerhalb der Messgenauigkeit. Tabelle 7 zeigt die wichtigsten Materialeigenschaften des Probenmaterials laut Hersteller oder auf Basis eigener Analysen.

Tabelle 7: Materialeigenschaften von Vita YZ T (VITA Zahnfabrik)

Chemische Eigenschaften		
chemische Zusammensetzung ⁽¹⁾ [Gew. %]	ZrO ₂ +HfO ₂	>94,3
	Y ₂ O ₃	4,95-5,35
	Al ₂ O ₃	0,15-0,35
Phasenbestand (Rietveld) [Gew. %]	tetragonal (t)	78
	tetragonal (t', t'')	21
	monoklin (m)	0
Mechanische Eigenschaften		
E-Modul (RFDA) [GPa]	(210 ⁽²⁾)	209±3,4
Härte (Vickers) [GPa]	(12 ⁽²⁾)	12,7±0,5
Bruchzähigkeit (Anstis) [MPa·m ^{0.5}]	(7,0, SEVNB ⁽²⁾)	4,6±0,3
Biegefestigkeit (4P) [MPa]	(1200, 3P ⁽²⁾)	907±128
Sonstiges		
Dichte (Archimedes) [g/cm ³]	(6,05 ⁽²⁾)	6,04

⁽¹⁾ Angabe laut Rohmaterialhersteller (Tosoh TZ-3YSB-C)

⁽²⁾ Angabe laut techn.-wissenschaftl. Dokumentation VITA F&E

Die ermittelten mechanischen Materialgrößen liegen sämtlich im erwarteten Bereich. Auch die Biegefestigkeit ist angesichts der verwendeten Geometrie (4P, 40 mm Auflager) vergleichbar mit der Herstellerangabe. Erwähnenswert ist, dass die hier getesteten Biegebalken obwohl sie nach dem Sintervorgang nicht endbearbeitet wurden dennoch die geforderte Festigkeit aufweisen. Die eventuelle Verformung beim Sintern scheint sich somit nicht auf die mechanischen Eigenschaften auszuwirken.

Abbildung 22 zeigt ein Diffraktogramm des unbehandelten Ausgangsmaterials im Winkelbereich $20-70^\circ 2\theta$. Bei der Langzeitmessung im θ - θ -Diffraktometer konnten im Ausgangsmaterial geringste monokline Anteile festgestellt werden, die in Messungen mit dem Mikrodiffraktometer nicht nachweisbar waren. Die Quantifizierung ergab jedoch einen Anteil der monoklinen Phase von <1 Gew. %, sofern die typische Textur in dieser Phase berücksichtigt wurde. Die Anpassung mit dem 5-Phasenmodell ergab zwar auch hier einen geringeren R_{wp} -Wert, jedoch sehr geringe Werte für die umwandelbare t-Phase von nur ca. 62 Gew. %, was anhand früherer Arbeiten an demselben Material [106, 114] jedoch als unrealistisch angesehen werden kann. Plausiblere Werte lieferte in diesem Fall das 3-Phasenmodell, weshalb es hier dem 5-Phasenmodell vorgezogen wurde.

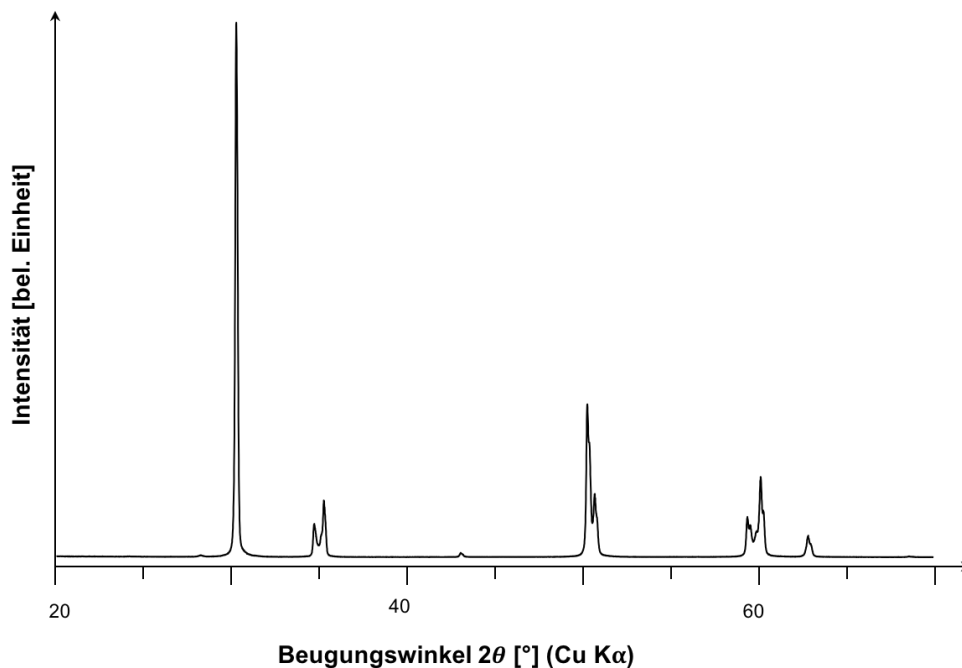


Abbildung 22: Diffraktogramm von $20-70^\circ 2\theta$ des VYZ-Materials wie vom Hersteller erhalten (weißbearbeitet, gesintert). Die Messung erfolgte im θ - θ -Diffraktometer mit Cu- $K\alpha$ -Strahlung und einer Schrittweite von $0,008^\circ$.

4.4 Spezielle TZP-Keramiken mit hoher Bruchzähigkeit

Einige zusätzliche Biegeproben aus spezielleren TZP-Keramiken wurden vom IFKB der Universität Stuttgart zur Verfügung gestellt. Dabei handelte es sich zum einen um drucklos gesinterte (PLS) Y-Ce-kostabilisierte TZPs mit verschiedenen Y_2O_3/CeO_2 Verhältnissen, zum anderen um heißisostatisch gepresste (HIP) 2Y-TZP Proben, sowie Yb-Nd-kostabilisierte TZP-Proben. Die Biegestäbe aus 2Y-TZP und Yb-Nd-TZP wiesen eine dunkelgrau-schwarze Färbung auf, was auf reduzierende Bedingungen während des Pressvorgangs zurückzuführen ist. Tabelle 8 zeigt eine Auflistung der verschiedenen Materialien und ihrer wichtigsten Eigenschaften sofern bekannt. Eigene Analysen der Materialeigenschaften wurden aufgrund der geringen Probenmenge nicht durchgeführt. Davon ausgenommen war die E-Modul-Bestimmung mit RFDA, da diese zerstörungsfrei erfolgt.

Tabelle 8: Auflistung und Eigenschaften der speziellen TZP-Keramiken (IFKB Stuttgart)

Materialbeschreibung	Stabilisator	E-Modul [GPa]	Bruchzähigkeit ⁽¹⁾
2Y-TZP, HIP	2 mol. % Y_2O_3	205±2,5	ca. 10 MPa·m ^{0,5}
Y-Ce-TZP, PLS	1 mol. % Y_2O_3 6,5-7,5 mol. % CeO_2	194±2	ca. 7-12 MPa·m ^{0,5}
YbNd-TZP, HIP	1,5 mol. % Yb_2O_3 , 1,5 mol. % Nd_2O_3	203±1,5	ca. 13,5 MPa·m ^{0,5}

⁽¹⁾ Bestimmt am IFKB Stuttgart nach der Methode von Niihara [143] bzw. Evans (Y-Ce-TZP) [140]

5 Ergebnisse

5.1 Grundlegende Untersuchungen zur Niedertemperaturumwandlung

Zur Bestimmung der LTD-Kinetik ohne den Einfluss von Spannungen wurden jeweils Proben der verschiedenen zu untersuchenden Materialien mit Hilfe des in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Aufbaus autoklaviert. Der Fortschritt der Phasenumwandlung wurde anschließend, wie in Kapitel 3.2.4 beschrieben, anhand von μ -XRD² Messungen analysiert und der Anteil monokliner Phase in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit nach der Methode von Garvie & Nicholson [107] bzw. Toraya [108] bestimmt.

5.1.1 Spritzgegossene 3Y-TZP Biegeproben (MX2)

Abbildung 23 zeigt die Diffraktogramme der Biegebalken nach Auslagerung im Autoklaven bei 134 °C und 3 bar für 2, 4, 6, 12, 24, 48, 72 und 96 h. Vor der Auslagerung sind lediglich die charakteristischen Peaks der tetragonalen Phase zu erkennen. Mit zunehmender Alterungszeit nimmt auch die Reflexintensität der monoklinen Phase zu. Die monoklinen Reflexintensitäten, insbesondere das Verhältnis $I_m^{\bar{1}11}/I_m^{111}$, stimmen nicht mit den idealen Verhältnissen einer untexturierten polykristallinen Probe überein (Abbildung 24), was auf eine Vorzugsorientierung der monoklinen Phase schließen lässt. Die Ergebnisse der Quantifizierung anhand der Intensitätsverhältnisse nach Gleichung (12) sind in Abbildung 25 dargestellt.

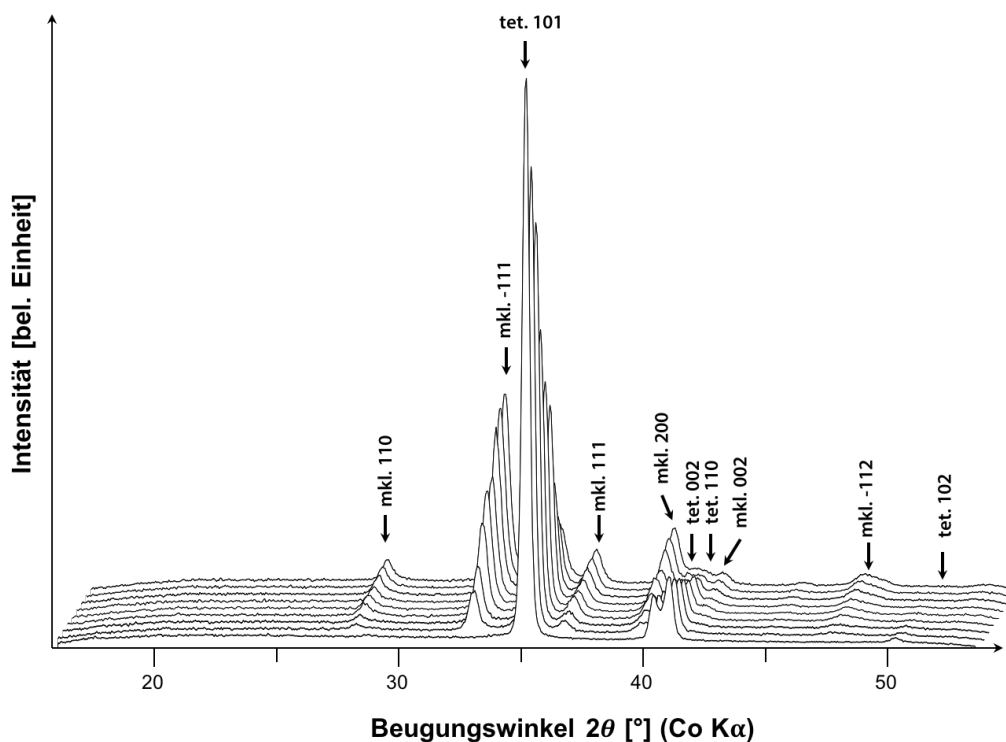


Abbildung 23: Diffraktogramme der autoklavierten MX2-Biegebalken mit zunehmender Auslagerungszeit (0 h bis 96 h bei 134 °C, 3 bar) von vorn nach hinten. Die Messung erfolgte im Mikrodiffraktometer (μ -XRD²) mit Co-K α -Strahlung bei einem festen Einfallswinkel von 10°.

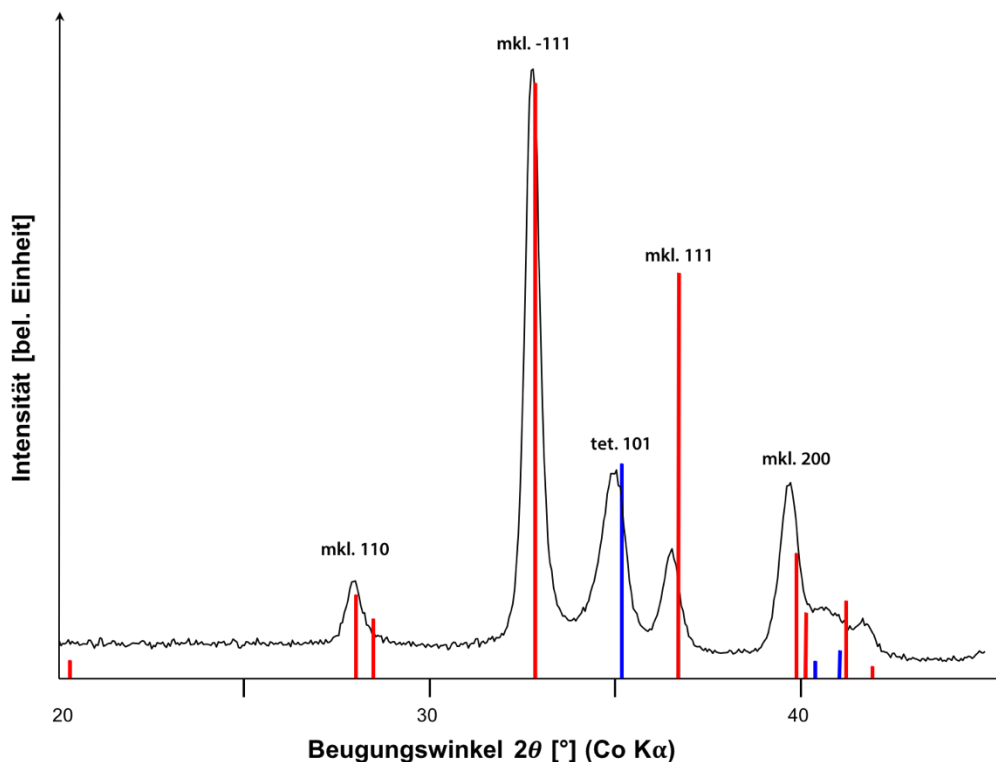


Abbildung 24: Darstellung der idealen Reflexintensitäten der monoklinen Phase (rote Balken) im Vergleich mit einer realen Messung nach 96 h Autoklavierung bei 134 °C und 3 bar. Die idealen Intensitäten einer untexturierten Probe von monoklinem ZrO_2 entstammt der ICDD PDF2:2004 Datenbank (Baddeleyite, PDF-Nr. 00-037-1484).

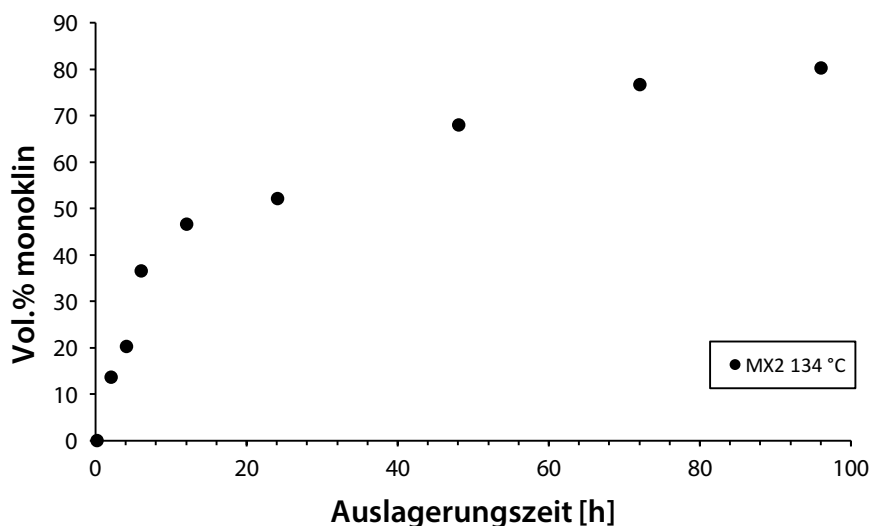


Abbildung 25: Berechneter Volumenanteil der monoklinen Phase an der Probenoberfläche in Abhängigkeit von der Alterungsdauer für die MX2-Y-TZP Biegeproben.

Der Verlauf der Kurve in Abbildung 25 zeigt wie erwartet eine zunächst schnelle, dann langsamere Zunahme der monoklinen Phase mit der Zeit, die sich letztendlich asymptotisch einem Maximalwert von ca. 80 % annähert. Die

Phasenumwandlung beginnt unmittelbar. Eine Inkubationszeit, wie in der Literatur teilweise beschrieben (z.B. [8]), scheint hier nicht zu existieren. Die Kurve folgt eher einem logarithmischen Zeitgesetz, was unter Berücksichtigung der Absorption und begrenzten Analysetiefe bei der Röntgendiffraktion in ein lineares Schichtwachstum übersetzt werden kann [114] (vgl. Kapitel 2.3). Eine sigmoidale Funktion, wie die häufig verwendete Mehl-Avrami-Johnson Gleichung (vgl. Kapitel 2.3), würde hier zu einer deutlich schlechteren Übereinstimmung führen. Das asymptotische Maximum des monoklinen Anteils bei ca. 80 Vol. % repräsentiert dabei den Anteil umwandelbarer tetragonaler Phase in der Ausgangskeramik. Umgekehrt kann damit auch auf den nicht umwandlungsfähigen Anteil von kubischem bzw. t' - und t'' -ZrO₂ geschlossen werden. Der nicht umwandelbare Phasenanteil (t'') stimmt auch ungefähr mit den bestimmten Anteilen aus der Rietveld-Quantifizierung des Ausgangsmaterials überein.

5.1.2 Hartbearbeitete 3Y-TZP Biegeproben (FCT2)

In Abschnitte zersägte Biegebalken wurden für 2, 4, 6, 12, 24, 48, 72 und 96 h autoklaviert. Da die Y-TZP-E Keramik durch die Hartbearbeitung bereits im gelieferten Zustand geringe monokline Phasenanteile enthielt, wurde eine zweite Versuchsreihe durchgeführt, bei der die Proben vor dem Alterungsprozess einem Regenerationsbrand unterzogen wurden. Die Diffraktogramme der nicht regenerierten Proben nach der Auslagerung im Autoklaven sind in Abbildung 26 dargestellt, die der regenerierten Proben in Abbildung 27.

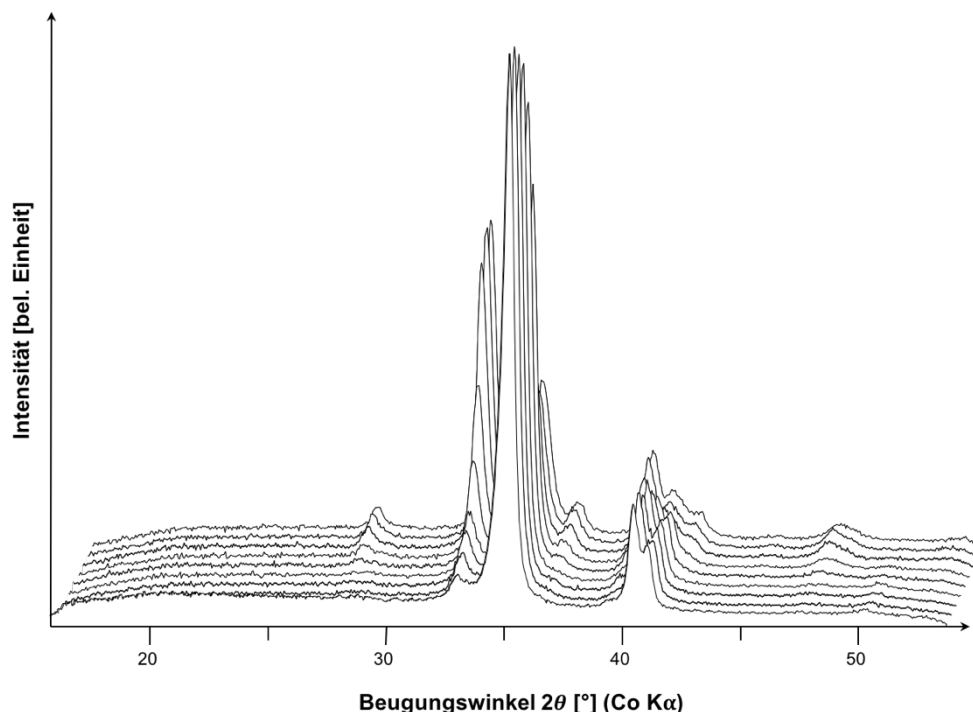


Abbildung 26: Diffraktogramme der nicht regenerierten FCT2_AR (Y-TZP-E) Proben (Originalzustand bei Lieferung) mit zunehmender Alterungszeit (0 h bis 96 h bei 134 °C, 3 bar) von vorn nach hinten. Die Messung erfolgte im Mikrodiffraktometer (μ -XRD²) mit Co-K α -Strahlung bei einem festen Einfallswinkel von 10°.

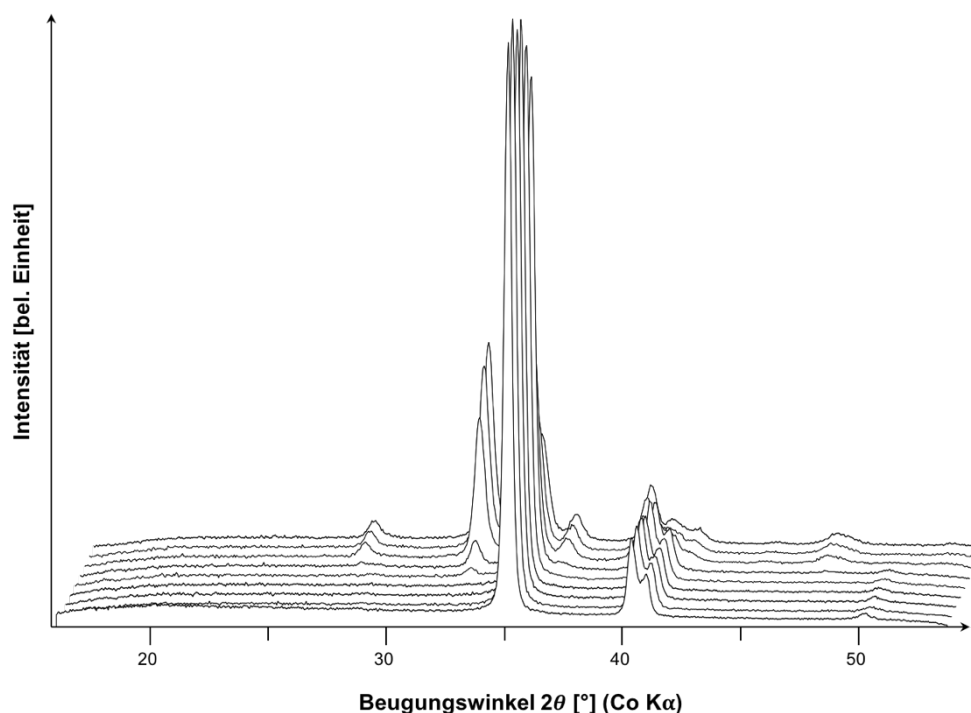


Abbildung 27: Diffraktogramme der regenerierten FCT2_AN (Y-TZP-E) Proben (15 min, 1050 °C) mit zunehmender Alterungszeit (0 h bis 96 h bei 134 °C, 3 bar) von vorn nach hinten. Die Messung erfolgte im Mikrodiffraktometer (μ -XRD²) mit Co-K α -Strahlung bei einem festen Einfallswinkel von 10°.

In beiden Fällen ist eine Zunahme der monoklinen bei gleichzeitiger Abnahme der tetragonalen Reflexintensitäten mit der Zeit festzustellen. Bei FCT2_AR Proben beginnt die Zunahme der monoklinen Phase sofort, ausgehend von den schon bereits vorhandenen geringen umgewandelten Anteilen. Bei FCT2_AN ist dagegen zu Beginn keine Zunahme der monoklinen Reflexintensitäten feststellbar. Erstmals im Diffraktogramm nach 12 h Autoklavierung ist eine geringe Intensität des monoklinen Hauptreflexes bei 32,8° 2θ zu erkennen.

Die Quantifizierung der monoklinen Anteile in den beiden Versuchsreihen, dargestellt in Abbildung 28, bestätigt diese Beobachtung. Auch hier zeigt sich, dass die regenerierten Proben eine deutliche Inkubationsphase aufweisen, welche im Fall der nicht regenerierten Proben fehlt. Für FCT2_AN ergibt sich somit ein sigmoidaler Kurvenverlauf, wie er häufig in der Literatur beschrieben wird, für FCT2_AR dagegen eher ein logarithmisches Zeitgesetz, wie auch im Fall der MX2-Proben zu beobachten. Die scheinbare Sättigungsgrenze der monoklinen Phase von ca. 70 % ist jedoch in beiden Fällen gleich. Dies weist darauf hin, dass die nach der Hartbearbeitung vorhandenen monoklinen Phasenanteile durch den Regenerationsbrand vollständig in transformierbare t-Phase zurückgewandelt werden konnten. Die Ursache für das Auftreten einer Inkubationsphase ist ebenfalls im Regenerationsprozess zu suchen. Eine mögliche Erklärung für das Phänomen könnte sein, dass die monokline Phase sich bei der mechanisch induzierten t-m Umwandlung in Form von Lamellen bildet, was bei der Rückumwandlung in einer kleinen Korngröße der tetragonalen Phase an der Probenoberfläche resultiert. Da eine geringere Korngröße auch eine geringere Umwandelbarkeit mit sich bringt, könnte daraus eine zu Beginn reduzierte Umwandlungsgeschwindigkeit folgen. Hier wären weitere direkte Untersuchungen

an Querpräparaten z.B. mit dem Rasterelektronenmikroskop erforderlich, um genauere Aussagen über den Zustand der oberflächennahen Bereiche nach dem Regenerationsbrand und über das Materialverhalten während der Initialphase der Niedertemperaturumwandlung machen zu können.

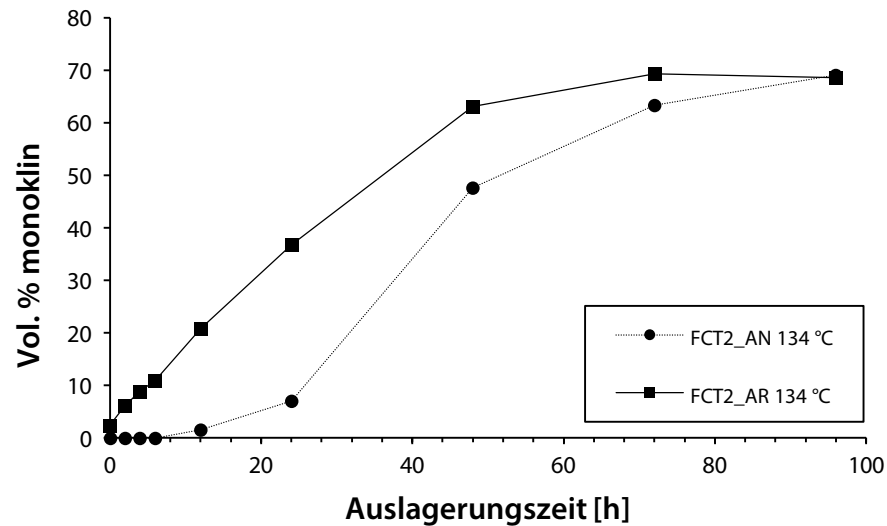


Abbildung 28: Berechneter Volumenanteil der monoklinen Phase an der Probenoberfläche in Abhängigkeit von der Alterungsdauer für die regenerierten (FCT2_AN) und nicht-regenerierten (FCT2_AR) Y-TZPE Biegeproben.

5.1.3 Weißbearbeitete 3Y-TZP Biegeproben (VYZ)

Für die Y-TZP Proben aus VITA InCeram YZ T konnten die Alterungsexperimente im Autoklaven bei mehreren Druck-Temperatur-Bedingungen durchgeführt werden, da hier insgesamt deutlich mehr Probenmaterial zur Verfügung stand. Daher wurde die Kinetik der Phasenumwandlung bei 134 °C und 3 bar, 121 °C und 2,1 bar sowie bei 105 °C und 1,2 bar untersucht. Abbildung 29 zeigt die erhaltenen Diffraktogramme für die Auslagerung bei 134 °C. Die Ergebnisse der Quantifizierung aller Temperaturreihen sind zusammengefasst in Abbildung 30 dargestellt.

Anhand der Kurven in Abbildung 30 zeigt sich zunächst, dass die Phasenumwandlung mit abnehmender Temperatur langsamer abläuft. Die generelle Form der Kurve ändert sich jedoch nicht, auch hier ergibt ein logarithmisches Zeitgesetz die beste Übereinstimmung mit den berechneten Werten. Ebenso ändert sich die scheinbare Sättigungsgrenze von ca. 75 % nicht mit der Temperatur. Bei einer Auslagerungstemperatur von 104 °C ist der maximale monokline Anteil nach 168 h jedoch noch nicht erreicht. Eine Inkubationsphase zu Beginn der Alterung ist auch hier bei keiner Temperaturstufe zu erkennen.

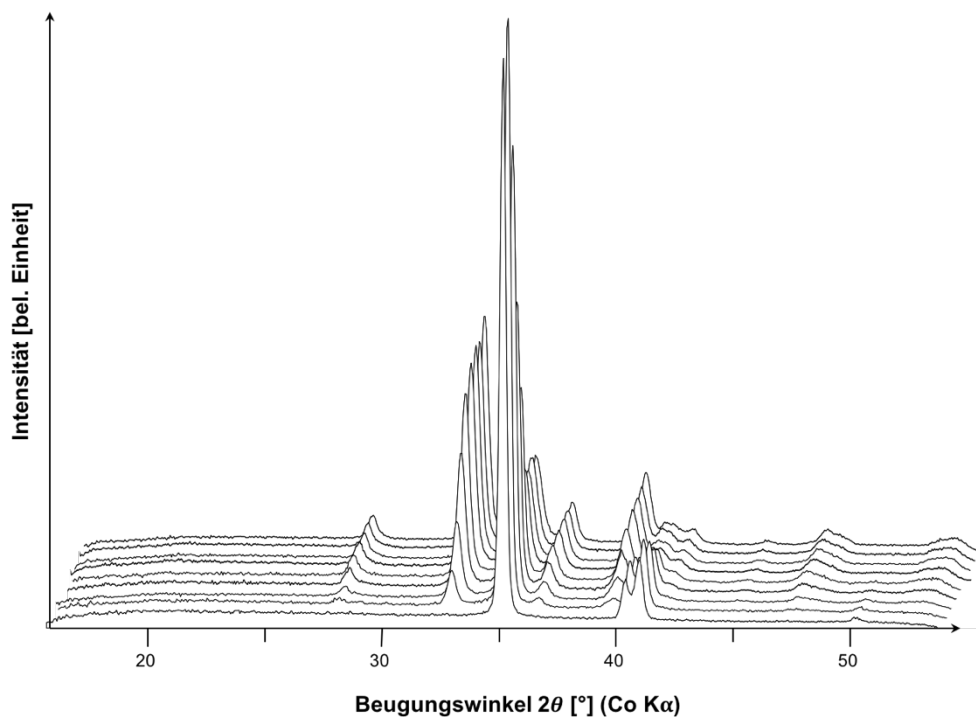


Abbildung 29: Diffraktogramme der VITA InCerem YZ Proben nach Autoklavierung bei 134 °C und 3 bar. Die Messung erfolgte im Mikrodiffraktometer ($\mu\text{-XRD}^2$) mit $\text{Co-K}\alpha$ -Strahlung bei festem Einfallswinkel von 10° .

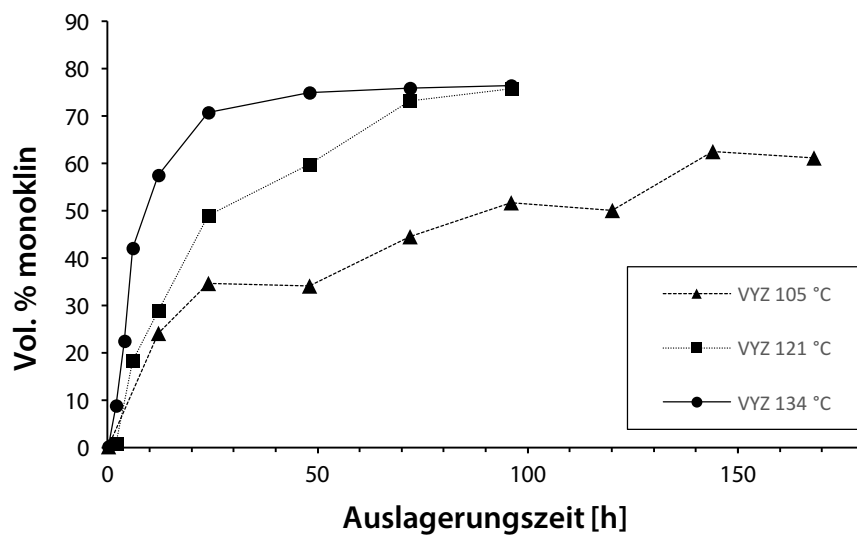


Abbildung 30: Berechneter Volumenanteil der monoklinen Phase an der Probenoberfläche in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit für die bei 134 °C, 121 °C und 105 °C autoklavierten VYZ Proben.

5.1.4 Vergleich der verschiedenen Probenmaterialien

Ein Vergleich der Kurvenverläufe aller autoklavierter Probenmaterialien ist in Abbildung 31 gegeben. Die untersuchten Materialien unterscheiden sich alle hinsichtlich ihres Umwandlungsverhaltens unter hydrothermalen Bedingungen, namentlich der Geschwindigkeit, mit der die Phasenumwandlung fortschreitet. Die höchste Umwandlungsrate weist das Material VYZ auf, gefolgt von MX2 und FCT2_AR. Auch im Vergleich aller Materialien ist die Umwandlungsgeschwindigkeit von FCT2_AN am geringsten. Diese Reihe zeigt außerdem als einzige eine Inkubationszeit zu Beginn des Alterungsprozesses. Bezüglich des maximal gemessenen monoklinen Anteils unterscheiden sich die Materialien ebenfalls: während VYZ und MX2 knapp 80 Vol. % monoklinen Anteil erreichen, scheint der umwandelbare Anteil in den FCT2-Keramiken bei ca. 70 Vol. % zu liegen. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass in FCT2_AN der maximale Anteil womöglich noch nicht vollständig erreicht ist. Diese Werte stimmen weitgehend mit den per Rietveld-Quantifizierung bestimmten Anteilen der transformierbaren t-Phase überein. Die vorhandenen geringen Abweichungen können zum einen auf das idealisierte und womöglich zu restriktive Phasenmodell in der Rietveldanalyse zurückgeführt werden, zum anderen ist auch die Quantifizierungsmethode nach Toraya mit einem Fehler behaftet, der jedoch nicht einfach genauer bestimmt werden kann.

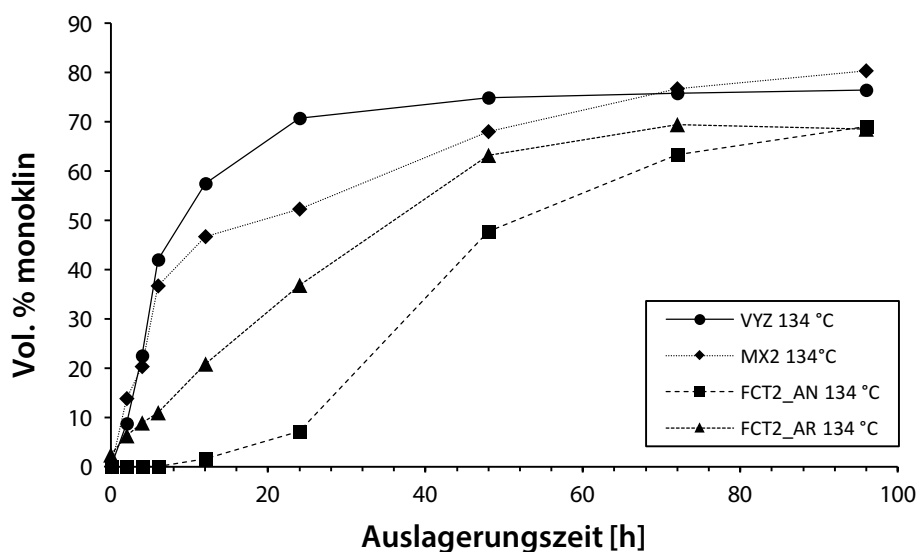


Abbildung 31: Vergleich der quantifizierten XRD-Daten nach Autoklavierung bei 134 °C und 3 bar für die 4 verschiedenen 3Y-TZP Probenmaterialien.

In allen Versuchsreihen außer FCT2_AN kann der monokline Anteil in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit mit einem logarithmischen Zeitgesetz beschrieben werden, jedoch nur in etwa bis zum Erreichen des maximalen umgewandelten Anteils. Da zu diesem Zeitpunkt die Dicke der umgewandelten Schicht die maximale Analysentiefe erreicht hat, kann der weitere Fortschritt des Umwandlungsprozesses nicht mehr mit XRD verfolgt werden. Hier wären dann direkte Untersuchungen an Querpräparaten, z.B. mit REM oder Ramanspektroskopie erforderlich.

5.2 Spannungsinduzierte Phasenumwandlung bei Raumtemperatur

5.2.1 Biegeversuche mit in-situ XRD-Messung an 3Y-TZP-Keramiken

Hauptziel dieses Teils der Arbeit war, ein tieferes Grundverständnis der Mechanismen bei der spannungsinduzierten Phasenumwandlung in tetragonalem ZrO_2 zu erlangen. Zunächst sollte die kritische Zugspannung, die zur Phasenumwandlung in einer bestimmten TZP-Keramik führt, direkt experimentell bestimmt werden. Dazu wurden Biegeexperimente mit in-situ XRD-Messung auf der unter Zugspannung stehenden Seite der Biegeprobe durchgeführt. Der Versuchsaufbau, sowie der typische Ablauf der durchgeführten Experimente wurde bereits in Kapitel 3.1.2 detailliert beschrieben.

Die Biegeexperimente wurden zunächst in 4-Punkt-Geometrie an FCT1-Biegebalken (erste Lieferung der FCT Hartbearbeitungs GmbH) im Anlieferungszustand durchgeführt. Abbildung 32 zeigt die erhaltenen Diffraktogramme eines typischen Experiments, in dem die Last schrittweise bis zum Bruch gesteigert wurde. Jedes Diffraktogramm wurde während der Haltezeit eines Belastungsschritts aufgenommen.

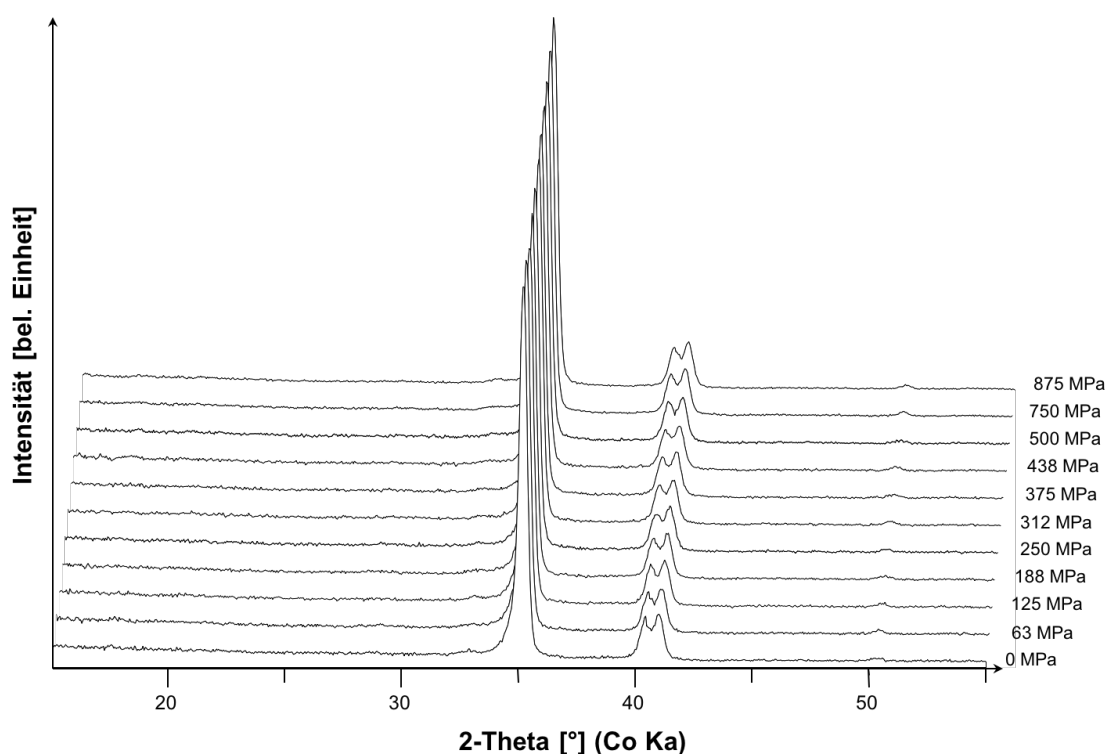


Abbildung 32: Diffraktogramme der Zugseite eines FCT1-Biegebalkens unter zunehmender, schrittweiser Belastung (von vorn nach hinten). Die Messzeit betrug jeweils 180 s bei einem konstanten Einfallswinkel von 10° .

Wie in Abbildung 32 und auch aus den Analysen des Ausgangsmaterials zu erkennen sind bereits zu Beginn geringe Anteile monokliner Phase nachweisbar. Die Intensität der monoklinen Reflexe nimmt während des Belastungsvorgangs und bis zum Bruch des Biegebalkens jedoch nicht sichtbar zu. Es findet also unter den

eingestellten Versuchsbedingungen keine messbare Phasenumwandlung vor dem Erreichen der kritischen Bruchspannung statt.

Diffraktogramme eines Experiments der zweiten Variante der in-situ Biegeexperimente, bei welcher die Last zu Beginn auf ca. 60 % der vom Hersteller angegebenen Biegefestigkeit eingestellt und dann für die Gesamtdauer des Experiments konstant gehalten wurde sind in Abbildung 33 dargestellt.

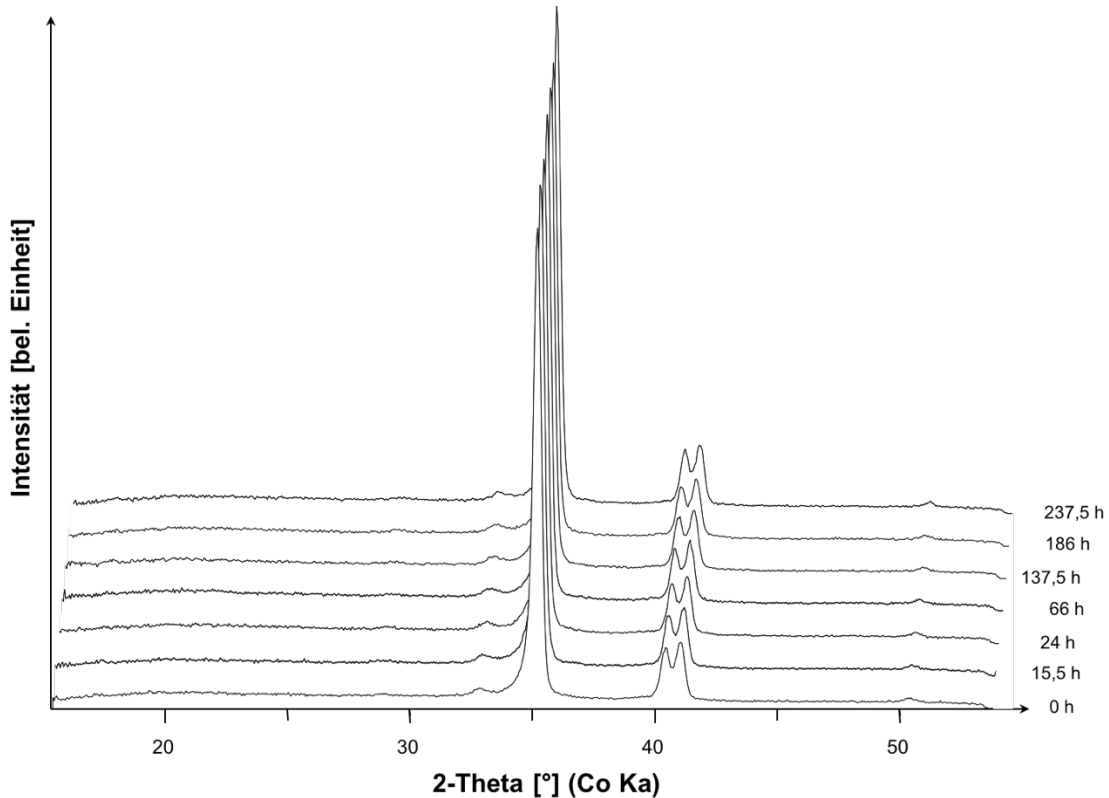


Abbildung 33: Zeitversetzt aufgenommene Diffraktogramme (zunehmende Haltezeit von vorn nach hinten) einer unter konstanter Spannung stehenden FCT1-Biegeprobe (Zugseite). Die Messzeit betrug jeweils 180 s bei einem konstanten Einfallswinkel von 10° . Die Gesamtdauer des Experiments betrug >237 h.

In den Langzeitexperimenten unter Last konnte ebenfalls keine Zunahme des monoklinen Phasenanteils gegenüber dem Ausgangszustand festgestellt werden. In einigen Experimenten kam es nach einiger Zeit zum Bruch, was auf unterkritisches Risswachstum in der Y-TZP Keramik schließen lässt. Allerdings konnten auch hier auf der unter Zugspannung stehenden Fläche keine erhöhten monoklinen Anteile nachgewiesen werden. Die Experimente wurden in der Folge auf 3-Punkt Biegung umgestellt, um den Bereich der höchsten Spannung besser erfassen zu können. Auch auf diese Weise konnte jedoch in keinem Experiment Phasenumwandlung vor Erreichen der kritischen Bruchspannung detektiert werden.

Weitere Experimente mit schrittweiser Laststeigerung wurden an allen zur Verfügung stehenden Y-TZP-Materialien mit demselben Ergebnis durchgeführt. Eine Serie von VYZ-Biegebalken wurde vor dem Biegeversuch einem erneuten Brennprozess unterzogen, um die Korngröße des tetragonalen ZrO_2 zu erhöhen und somit die Transformierbarkeit zu steigern. Die Proben durchliefen dazu ein- bis dreimal das in Abschnitt 4.3 beschriebene Sinterprogramm im VITA Zyrcomat. Einige

kleinere Stücke von Biegebalken dienten dabei als Referenz und wurden für die Korngrößenanalyse im REM verwendet. Es wurden dabei mittlere Korndurchmesser von $0,9\pm 0,3\ \mu\text{m}$, $1,0\pm 0,4\ \mu\text{m}$ und $1,1\pm 0,4\ \mu\text{m}$ für einfaches, zweifaches und dreifaches Nachsintern ermittelt, was eine messbare Erhöhung im Vergleich zum Ausgangsmaterial mit $0,7\pm 0,3\ \mu\text{m}$ darstellt. Auch die auf diese Weise behandelten Proben zeigten jedoch kein anderes Versagensverhalten im 3-Punkt Biegeversuch und so konnte ebenfalls keine Phasenumwandlung im in-situ Experiment nachgewiesen werden.

XRD-Messungen auf den Bruchflächen (Abbildung 34) der im Experiment gebrochenen Proben offenbarten jedoch in allen Fällen signifikante monokline Phasenanteile. Wie durch die Theorie zur spannungsinduzierten Phasenumwandlung bzw. zur Umwandlungsverstärkung vorhergesagt, findet also während der Rissausbreitung Phasenumwandlung der tetragonalen in die monokline Phase statt. Messungen auf der Zugseite der gebrochenen Proben, auch direkt an der Bruchkante, ergaben dennoch keine nachweisbare Zunahme der monoklinen Phase. Dies lässt sich nur dadurch erklären, dass die Umwandlungszone insgesamt zu klein ist, um mit μ -XRD erfasst werden zu können. Auch der gemessene monokline Anteil auf den Bruchflächen von ca. 27-43 Vol. % deutet eine sehr dünne Umwandlungszone an, da aufgrund der Eindringtiefe der Röntgenstrahlung auch der darunterliegende, nicht-umgewandelte Bereich miterfasst wird.

Wie bereits in Kapitel 2.3 erläutert, kann einem mit XRD bestimmten Anteil der monoklinen Phase eine Schichtdicke der umgewandelten Zone zugeordnet werden, sofern eine gültige Kalibrierung für das verwendete Probenmaterial und den verwendeten Messaufbau vorhanden ist [106]. Unter der Annahme, dass während der spannungsinduzierten Phasenumwandlung der Gesamtanteil umwandelbarer t-Phase in die monokline Phase umgewandelt wird und dass die Messbedingungen als identisch angesehen werden können, existiert mit den Daten von Keuper et al. [106] eine solche Kalibrierung für die VYZ-Proben. Durch Regression der dort publizierten Werte mit einer Exponentialfunktion und Einsetzen der monoklinen Volumenanteile aus den Bruchflächenmessungen der VYZ-Biegebalken erhält man für die Umwandlungszone Schichtdicken von ca. 0,4-1 μm . Die Dicke der Umwandlungszone nimmt also nachweisbar mit der Korngröße zu, erreicht aber je Rissflanke höchstens eine Mächtigkeit von etwa einer vollständig umgewandelten Kornlage.

Unter der Annahme, dass die Kalibration von Keuper et al. [106] auch auf die MX2 und FCT2_AR Proben übertragbar ist, lassen sich auf dieselbe Weise Schichtdicken von 0,4 μm (MX2) und 0,8 μm (FCT2_AR) berechnen. Selbst wenn dabei ein relativ großer Fehler angenommen werden muss wird deutlich, dass die Dicke der umgewandelten Zone in allen Fällen im einstelligen μm -Bereich liegt und somit im Verhältnis zum Durchmesser des Röntgenstrahls sehr klein ist. Selbst wenn also Phasenumwandlung bereits vor dem Bruch erfolgen sollte, wird die Menge der gebildeten monoklinen Phase höchstwahrscheinlich unterhalb der Nachweisgrenze der μ -XRD liegen. Damit erscheint eine Bestimmung der kritischen Umwandlungsspannung in 3Y-TZP mit Hilfe des hier verwendeten Versuchsaufbaus nicht möglich.

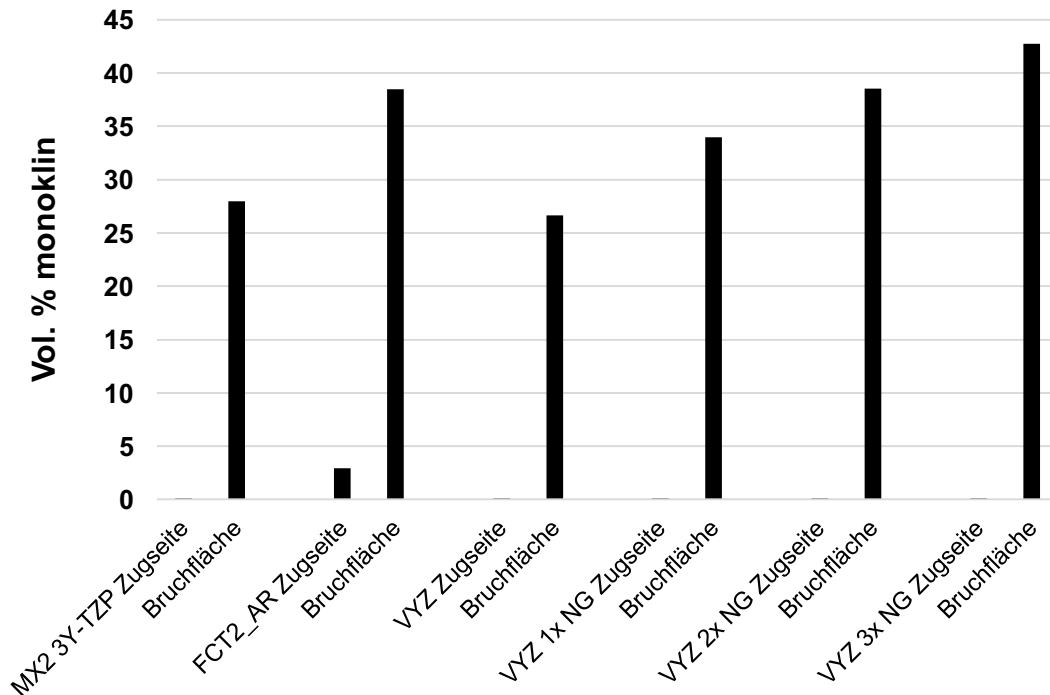


Abbildung 34: Monokline Phasenanteile auf den Bruchflächen der verschiedenen 3Y-TZP Materialien nach dem Bruch im in-situ-Biegeversuch. Es ist jeweils der Vergleich zwischen Bruchfläche und einem Messpunkt auf der Zugseite desselben Biegebalkens angegeben.

5.2.1 Biegeversuche mit in-situ XRD an speziellen TZP-Keramiken

Um zu überprüfen ob das Versuchskonzept der Biegeversuche mit in-situ-XRD generell geeignet ist, die spannungsinduzierte Phasenumwandlung in TZP zu analysieren, wurden weitere 3-Punkt Biegeversuche mit schrittweiser Laststeigerung an speziellen, sehr zähen 2Y-, Y-Ce- und Yb-Nd-TZP-Keramiken durchgeführt. Über Gleichung (5) ist die Bruchzähigkeit, genauer gesagt der Beitrag der Umwandlungsverstärkung zur Gesamtbruchzähigkeit mit der Höhe h der Umwandlungszone verknüpft. Unter der vereinfachenden Annahme, dass die Unterschiede zu 3Y-TZP in den übrigen Parametern weniger stark ins Gewicht fallen, kann die sehr hohe Bruchzähigkeit dieser Werkstoffe auf ihre hohe Umwandelbarkeit zurückgeführt werden, die in einer entsprechend großen Umwandlungszone zum Ausdruck kommt. Da laut Gleichung (6) die Höhe der Umwandlungszone von der kritischen Umwandlungsspannung abhängt, sollten die vorliegenden hochzähen Werkstoffe auch eine geringere Umwandlungsspannung aufweisen, als die zuvor untersuchten 3Y-TZP-Keramiken.

Auch an den speziellen hochzähen Werkstoffen war in keinem der durchgeführten Experimente vor dem Versagen Phasenumwandlung in der Mitte der Zugseite des Biegebalkens messbar. Der Bruch trat allerdings in vielen Fällen nicht mittig über der Lagerrolle, also in dem vom Röntgenstrahl erfassten Bereich auf. Ebenso wie an den 3Y-TZP-Proben konnten jedoch auf den Bruchflächen signifikante monokline Anteile gemessen werden. Abbildung 35 zeigt einen Vergleich der Diffraktogramme von Zugseite und Bruchfläche nach dem Experiment mit Yb-Nd-

kostabilisiertem TZP. Die Ergebnisse der Quantifizierung aller Bruchflächenmessungen sind in Abbildung 36 dargestellt.

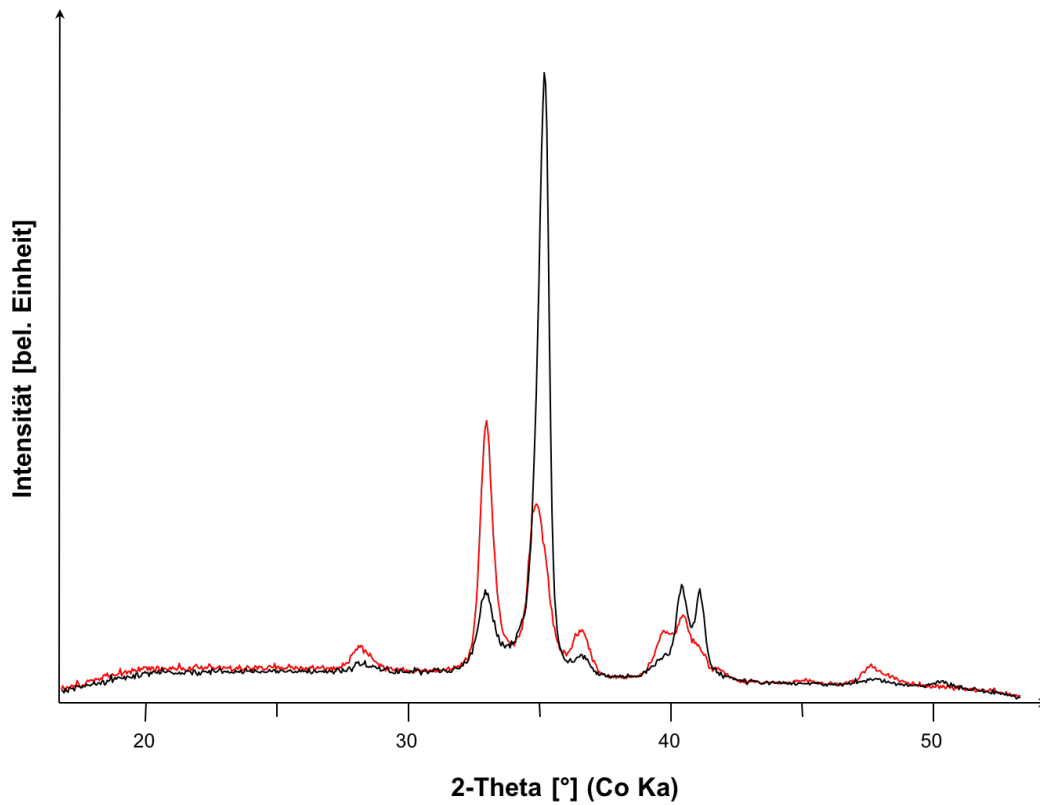


Abbildung 35: μ -XRD Messungen mit 10° Einfallswinkel auf der Zugseite (schwarz) und der Bruchfläche (rot) einer 1,5Yb-1,5Nd-TZP-Probe nach dem Bruch im 3-Punkt Biegeversuch. Die Messzeit betrug 120 s je Diffraktogramm.

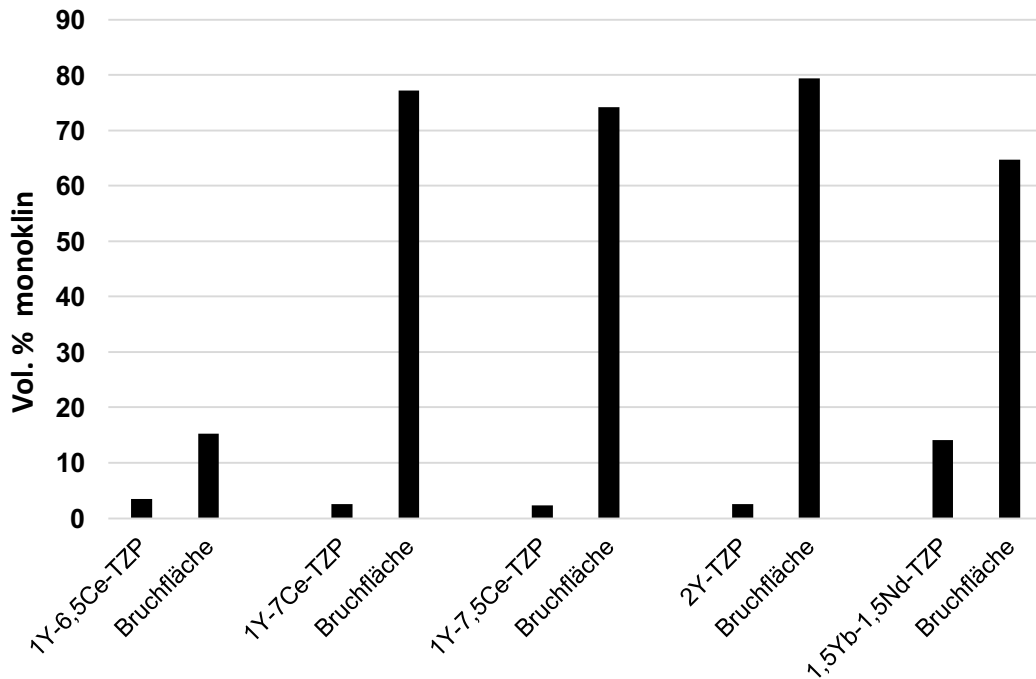


Abbildung 36: Quantifizierungsergebnisse der μ -XRD Messungen auf den Bruchflächen der speziellen TZP-Keramiken.

Es wird schnell ersichtlich, dass die umgewandelten Anteile deutlich höher sind, als bei den 3Y-TZP Keramiken. Da für die hier verwendeten Materialien bisher noch keine Daten zum Umwandlungsgrad in der Umwandlungszone vorliegen, ist eine Schichtdickenabschätzung der umgewandelten Bereiche nicht möglich. Es kann somit hier noch nicht abschließend geklärt werden, ob bzw. in welchen Fällen eine Erfassung der Umwandlungszone mit μ -XRD während ihrer Bildung realistisch ist.

Zwar konnte in den hier durchgeführten Versuchen keine Phasenumwandlung vor dem Bruch nachgewiesen werden, die von Birkby und Stevens [2] bzw. Tsukuma et al. [95] beschriebenen Festigkeit-Zähigkeit-Beziehungen legen jedoch ein umwandlungskontrolliertes Versagensverhalten oberhalb einer Bruchzähigkeit von ca. $10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ nahe. In diesen Bereich fällt auch der Großteil der hier untersuchten Werkstoffe, so dass zumindest in einigen Fällen bereits vor dem Versagen Phasenumwandlung auftreten sollte. Dass dies in den bisher durchgeführten Experimenten nicht gelang, kann möglicherweise dadurch erklärt werden, dass die Bruchausgänge häufig nicht in dem erfassten Messbereich lagen. So könnte die kritische Umwandlungsspannung in der Maximalspannungszone bereits überschritten worden sein, jedoch ohne dass dort eine Nukleation der monoklinen Phase erfolgt ist. In einem außerhalb liegenden Bereich findet dagegen Nukleation statt, so dass sich dort eine Umwandlungszone entsprechender Größe ausbilden kann, die schließlich zum kritischen Fehler wird.

5.3 Niedertemperaturumwandlung unter uniaxialer Spannung

Wie bereits in Kapitel 3.1.3 geschildert, sollte ursprünglich der Versuchsaufbau der in-situ-Biegeversuche so erweitert werden, dass mit Hilfe einer Düse ein Wasserdampfstrahl auf die Zugseite der Probe geleitet werden kann. Dies sollte die Untersuchung des Einflusses von uniaxialer Zugspannung auf die Kinetik der Niedertemperaturumwandlung in-situ ermöglichen. Da sich das Biegemodul in ersten Tests als nicht ausreichend Temperatur- und Feuchtigkeitsresistent erwies und zudem die Hydrothermalalterung im offenen System aufgrund des benötigten Dampfolumens nicht praktikabel war, wurde dieses Konzept verworfen und ein neuer Versuchsaufbau entwickelt, welcher ebenfalls in Kapitel 3.1.3 detailliert beschrieben ist. Die Biegeexperimente im Wasserbad wurden ausschließlich bei 80 °C an 3Y-TZP Biegeproben von MX2, FCT2_AN und VYZ durchgeführt.

5.3.1 Spritzgegossene MX2-Biegeproben

Biegeversuche mit MX2-Proben wurden aufgrund der geringen Biegefestigkeit von lediglich 481 ± 15 MPa nur mit maximalen Belastungen entsprechend 300 MPa Zug- bzw.- Druckspannung durchgeführt. Tabelle 9 zeigt eine Aufstellung der durchgeführten Versuchsläufe mit den relevanten Versuchsparametern.

Tabelle 9: Auflistung der Biegeversuche im Wasserbad mit MX2 Biegeproben

Nr.	Probe	Temperatur [°C]	max. Zugspannung [MPa]	Gesamtdauer [h]	Bruch
1	MX2_B023	80	180	200	-
2	MX2_B024	80	250	119	-
3	MX2_B025	80	350	0,1	nach 7 min unter Last
4	MX2 B031	80	300	95	-
5	MX2_B041G	80	300	0	nach 30 s unter Last

Bei allen aufgelisteten Experimenten handelt es sich um unterbrochene Experimente, das heißt die Proben wurden in gewissen Zeitabständen aus dem Versuchsaufbau entnommen, um die Oberflächen von Zug- und Druckseite mittels μ -XRD zu analysieren. Anschließend wurden die Biegeproben wieder in das Wasserbad eingesetzt und erneut belastet. In zwei Experimenten (Nr. 3 und Nr. 5) kam es schon nach sehr kurzer Zeit unter Belastung zum Bruch der Probe. Die Zeitspanne vom Erreichen der Maximallast bis zum Bruch deutet an, dass unterkritisches Risswachstum zum Versagen der Proben geführt hat. Die gebrochenen Proben wurden nach Abbruch des Experiments nicht weiter ausgewertet. Die Ergebnisse der Röntgenmessungen auf den Probenoberflächen aus den Experimenten 1, 2 und 4, sowie den zugehörigen Referenzproben sind in Abbildung 37 gegeben.

Die Betrachtung der dargestellten Ergebnisse zeigt zunächst, dass die Phasenumwandlung unter den angewandten Bedingungen wie erwartet deutlich langsamer abläuft als während der hydrothermalen Auslagerung im Autoklav bei

134 °C und 3 bar. So wurde z.B. im Experiment Nr.1 ein monokliner Phasenanteil von knapp 25% erst nach 200 h erreicht, wofür im Autoklaven nur ca. 5 h benötigt wurden. Der generelle Verlauf der Kurven ändert sich aber im Vergleich zur Alterung im Autoklaven nicht. In allen drei Versuchsreihen zeigte sich insgesamt nur ein geringer Unterschied zwischen Zug- und Druckseite des Biegebalkens und der spannungsfreien Referenzprobe. Die unter Zugspannung stehende Fläche wies stets zumindest zwischenzeitlich die höchsten monoklinen Anteile auf, bei 250 und 300 MPa zeigte die Druckseite am wenigsten Phasenumwandlung. Dieser Zusammenhang deutet zunächst an, dass unter Zugspannung die Phasenumwandlung etwas schneller abläuft, wogegen Druckspannungen eher einen verlangsamen Effekt zu haben scheinen. Weiter gestützt wird diese Interpretation dadurch, dass laut den Kurvenverläufen in Abbildung 37d die Umwandlungsgeschwindigkeit mit steigender Zugspannung zunimmt. Dieses Verhalten wäre einerseits im Einklang mit den Beobachtungen von Li et al. [29] und würde andererseits auch den theoretischen Erwartungen entsprechen, wonach Spannungen, die positiv mit der Umwandlungsdehnung wechselwirken sich begünstigend auf die Phasenumwandlung auswirken, indem sie die nötige Triebkraft für die Umwandlung reduzieren. Der Umwandlungsdehnung entgegengesetzte Spannungen erhöhen dagegen den Grad der Einschränkung und dadurch entsprechend die nötige Triebkraft für die Phasenumwandlung.

Eine nähere Untersuchung der Verteilung der monoklinen Phasenanteile auf den unter Spannung stehenden Flächen, welche in Abbildung 38 dargestellt ist, ergab jedoch gewisse Schwankungen, welche die Interpretationen aus den ersten Beobachtungen stark relativieren. So zeigte sich, dass in einigen Fällen die überstehenden spannungsfreien Bereiche an den Enden der Biegeproben höhere monokline Phasenanteile aufwiesen, als die Bereiche der maximalen Zug- bzw. Druckspannungen. Die naheliegende Erklärung für dieses Phänomen liegt im Spritzgussprozess, durch den die untersuchten Proben hergestellt wurden. Hierbei treten häufig Dichtegradienten im Grünkörper auf, die dann auch auf das gesinterte Bauteil übertragen werden. Entsprechend ist eine eindeutige Aussage über den Einfluss der Spannungen auf die Phasenumwandlung in diesem Material nicht möglich. Die Versuchsreihe mit den spritzgegossenen MX2-Proben wurde deshalb nicht weitergeführt.

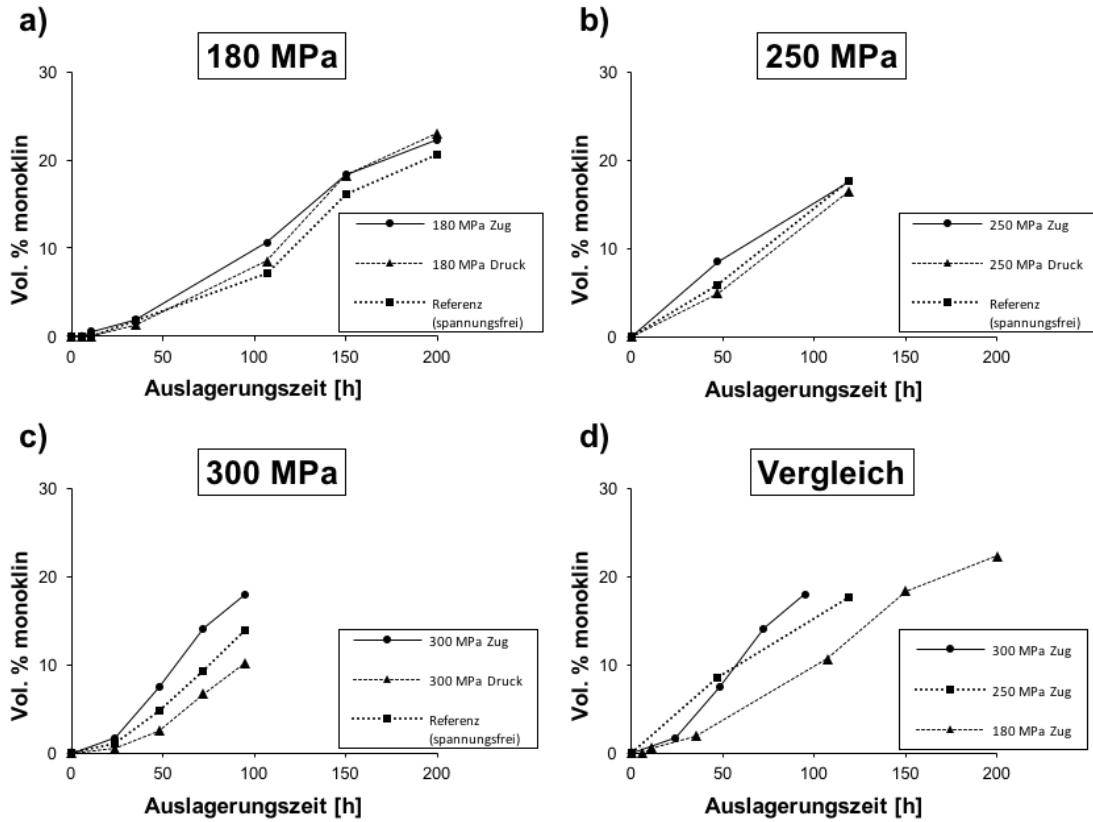


Abbildung 37: Quantifizierte Röntgendaten der Probenoberflächen nach Auslagerung im Wasserbad bei 80 °C und Zug- bzw. Druckspannungen von a) 180 MPa, b) 250 MPa und c) 300 MPa. d) zeigt einen Vergleich der Daten von den Zugseiten aus allen 3 Experimenten.

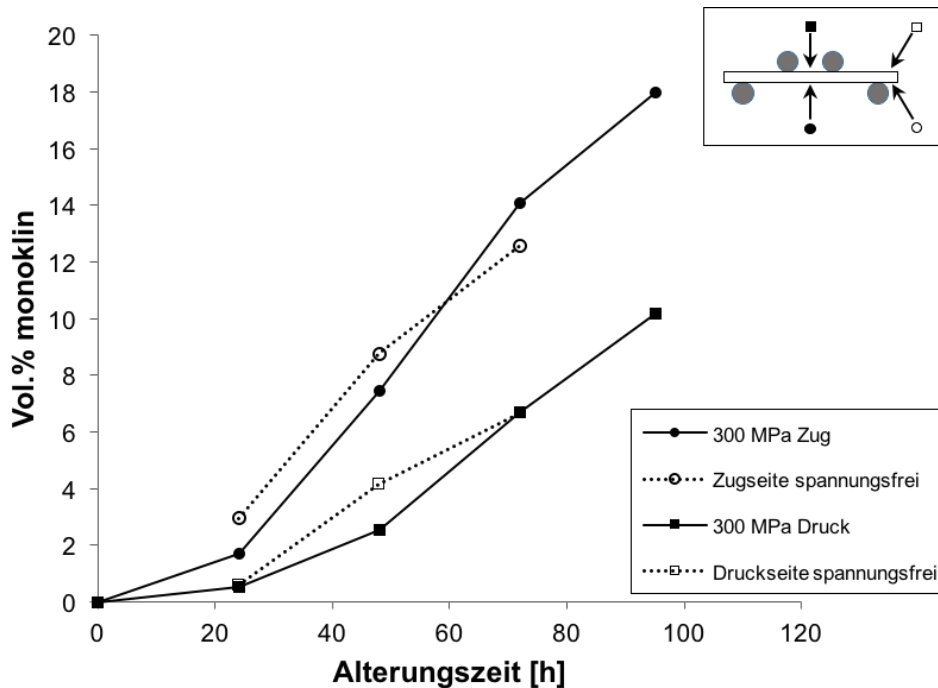


Abbildung 38: Vergleich der quantifizierten Röntgendaten für die Zug- und Druckseite, sowie die entsprechenden spannungsfreien Randbereiche nach Alterung unter 300 MPa Biegespannung.

5.3.2 Hartbearbeitete 3Y-TZP Biegeproben (FCT2)

Für die Alterungsexperimente unter Spannung im Wasserbad wurden ausschließlich regenerierte Biegeproben (FCT2_AN) verwendet. Zum einen sollte verhindert werden, dass durch den Hartbearbeitungsprozess verursachte Druckeigenspannungen die angelegten externen Zugspannungen teilweise überlagern, zum anderen bestand die Befürchtung, dass bereits vorhandene monokline Anteile im Ausgangsmaterial die Interpretation der Startphase der Phasenumwandlung erschweren würden. Eine Aufstellung der durchgeführten Experimente ist in Tabelle 10 gegeben.

Tabelle 10: Auflistung der Biegeversuche im Wasserbad mit FCT2_AN Biegeproben

Nr.	Probe	Temperatur [°C]	max. Zugspannung [MPa]	Gesamtdauer [h]	Bruch
1	FCT2_AN_BB05	80	666	25	-
2	FCT2_AN_BB06	80	750	0	beim ersten Belasten ($\sigma_c = 680 \text{ MPa}$)
3	FCT2_AN_BB07	80	500	0	beim ersten Belasten ($\sigma_c = 360 \text{ MPa}$)
4	FCT2_AN_BB08	80	500	0	beim ersten Belasten ($\sigma_c = 485 \text{ MPa}$)
5	FCT2_AN_BB09	80	300	186	-

Im Gegensatz zu den Experimenten am MX2 Probenmaterial war hier zunächst geplant, die Versuche nicht unterbrochen, sondern kontinuierlich durchzuführen. Nach einer Reihe von Fehlschlägen durch Bruch der Proben schon vor Erreichen der angesetzten Spannung, wurde schließlich doch ein unterbrochenes Experiment mit zunächst vergleichsweise geringer Belastung durchgeführt. Die Quantifizierung der Röntgenbeugungsmessungen ergaben zunächst keine Zunahme des Anteils monokliner Phase. Nach einer Haltezeit von insgesamt 186 h konnten schließlich sehr geringe Intensität des monoklinen Hauptreflexes detektiert und zu einem monoklinen Anteil von ca. 0,6% quantifiziert werden.

Die Lange Inkubationszeit der regenerierten Proben konnte ebenfalls in den Alterungsversuchen bei 134 °C im Autoklaven festgestellt werden (siehe Kapitel 5.1.2). Dort wurde jedoch bereits nach 12 h ein monokliner Anteil von >1% festgestellt. Durch die deutlich niedrigere Temperatur in den Wasserbadexperimenten scheint sich also auch die Inkubationszeit deutlich zu verlängern.

Aufgrund ihrer sehr langsamen Umwandlungsrate und der hohen Streuung bei der Biegefestigkeit stellten sich auch die hartbearbeiteten 3Y-TZP Biegeproben als ungeeignet für die geplanten Experimente heraus. Die Versuchsreihe wurde demnach nicht weitergeführt.

5.3.3 Weißbearbeitete 3Y-TZP Biegeproben (VYZ)

Mit den VYZ Biegeproben wurden sowohl unterbrochene, als auch kontinuierliche Versuche durchgeführt. Aufgrund der Erfahrung aus vorhergehenden Experimenten wurde in den meisten Fällen auf eine separate Referenzprobe verzichtet. Stattdessen wurden XRD-Messungen neben der Mitte der Zug- und Druckseite jeweils auch auf beiden überstehenden Enden dieser beiden Flächen durchgeführt. Somit sollten Fehlinterpretationen durch eine Inhomogenität der Proben von vornherein ausgeschlossen werden. Außerdem konnte auf diese Weise sichergestellt werden, dass keine Abweichungen zwischen der unter Spannung stehenden Probe und der Referenzprobe durch einen möglichen Temperaturgradienten im Wasserbad zustande kommen. Tabelle 11 listet die Alterungsversuche im Wasserbad der VYZ-Biegebalken auf.

Tabelle 11: Auflistung der Biegeversuche im Wasserbad mit VYZ Biegeproben

Nr.	Probe	Temperatur [°C]	max. Zugspannung [MPa]	Gesamtdauer [h]	Bruch
1	VYZ_Ch1a_B04	80	330	144	-
2	VYZ_CH1a_B05	80	300	144	-
3	VYZ_Ch1b_B01	80	400	144	-
4	VYZ_Ch1b_B02	80	400	147	-
5	VYZ_Ch1b_B03	80	200	144	-
6	VYZ_Ch1b_B04	80	200	96	-
7	VYZ_Ch6_B06	80	400	12 (kont.)	-
8	VYZ_Ch6_B05	80	400	24 (kont.)	-
9	VYZ_Ch6_B04	80	400	48 (kont.)	-
10	VYZ_Ch6_B03	80	400	96 (kont.)	-
11	VYZ_Ch6_B02	80	400	144 (kont.)	-

Die Experimente mit VYZ-Biegebalken konnten alle wie geplant durchgeführt werden, ohne dass eine Probe vorzeitig brach. Einzig bei Versuch 6, welcher insgesamt als letztes durchgeführt wurde, kam es über Nacht zum Ausfall der Umwälzpumpe im Thermostat. Es konnte nicht festgestellt werden, zu welchem Zeitpunkt der Ausfall erfolgte, daher wurden die Ergebnisse dieses Experiments nicht in die Auswertung mit einbezogen. Es gelang nicht, die Umwälzpumpe anschließend wieder in Gang zu setzen, weshalb die Versuchsreihe nicht weiter fortgesetzt werden konnte.

Die Ergebnisse der unterbrochenen Auslagerung mit Maximalspannungen von 200, 300 und 400 MPa sind in Abbildung 39a-c) zusammengefasst, ein direkter Vergleich der Versuchsreihen mit verschiedenen maximalen Zugspannungen ist in Abbildung 39d) gegeben. Dort, wo mehrere Datenpunkte für dieselbe Auslagerungszeit- und Spannung vorhanden waren, ist jeweils der Mittelwert angegeben. Die zugehörigen Fehlerbalken umfassen einen Bereich von 2σ . Hier wird

die Streubreite der Daten bereits bei identischen Versuchsbedingungen deutlich, wobei die Standardabweichung mit zunehmender Auslagerungszeit abnimmt. Dies kann dadurch erklärt werden, dass zu Beginn noch keine vollständig umgewandelte Oberflächenschicht vorhanden ist, sondern Bereiche mit unterschiedlich weit fortgeschrittener Umwandlung statistisch auf der Probenoberfläche verteilt sind. Die dargestellten V_m -t-Kurven folgen alle demselben Trend, unabhängig von der Art und Höhe der Spannung. In allen Fällen hat es den Anschein, dass die monoklinen Anteile in den Maximalspannungsbereichen auf den Zugseiten leicht höher sind, als auf den Druckseiten und den spannungsfreien Bereichen. Die Höhe der Zugspannung scheint jedoch keinen Einfluss darauf zu haben, wie groß der Unterschied im Anteil der monoklinen Phase zwischen Zugseite und den übrigen Messbereichen ist. Diese Beobachtung bestätigt sich nochmals im direkten Vergleich der verschiedenen Zugspannungsreihen in Abbildung 39d), die weitgehend deckungsgleich sind.

In Abbildung 40 sind nochmals die Daten der spannungsfreien Bereiche aller Versuchsreihen zusammengefasst. Hier zeigt sich noch klarer die relativ große Streubreite der Daten über mehrere Proben und Versuchsläufe, obwohl von einem homogenen Material und prinzipiell identischen Versuchsbedingungen für alle dargestellten Messbereiche ausgegangen werden kann. Die in allen Experimenten leicht erhöhten monoklinen Anteile auf der Zugseite deuten zwar eine geringfügig höhere Umwandlungsgeschwindigkeit unter Zugspannung an, die relativ hohe Streubreite der Daten sowie das Fehlen einer eindeutigen Verstärkung des Effekts mit zunehmender Spannung lassen jedoch keine sichere Bestätigung dieser These zu.

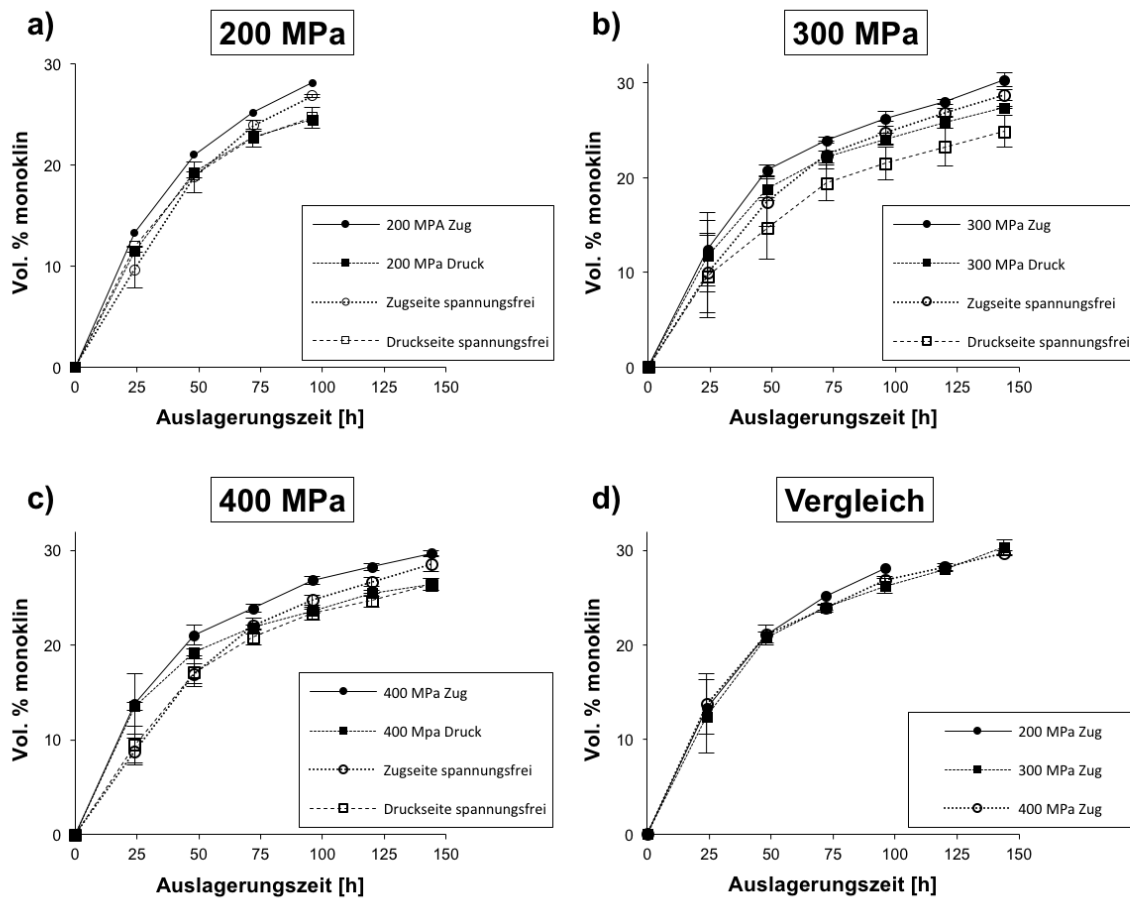


Abbildung 39: Quantifizierte Röntgendaten der Probenoberflächen nach Auslagerung im Wasserbad bei 80 °C und Zug- bzw. Druckspannungen von a) 200 MPa, b) 300 MPa, c) 400 MPa, sowie d) ein Vergleich der Daten von den Zugseiten der verschiedenen Versuchsreihen.

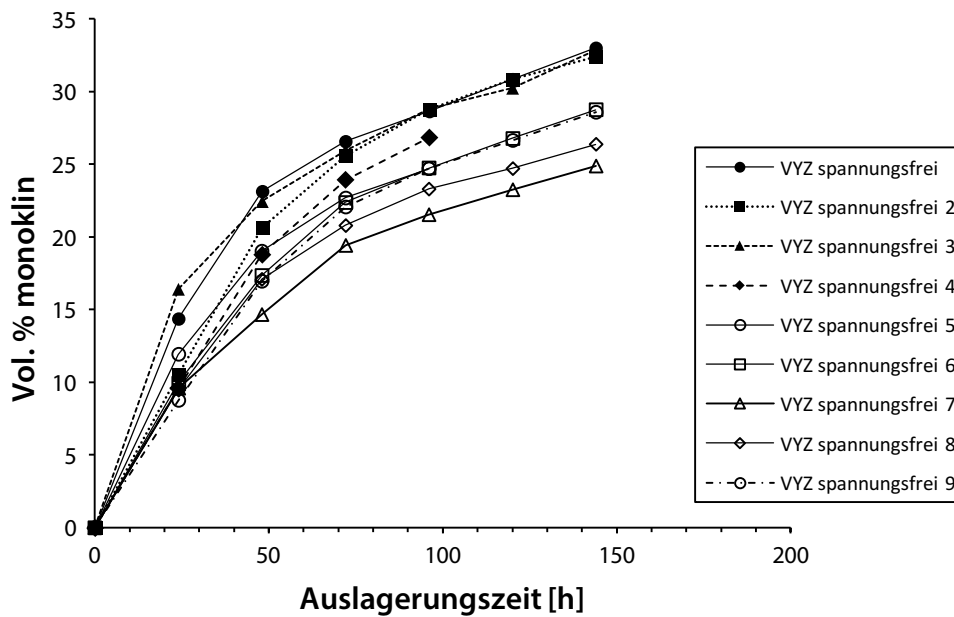


Abbildung 40: Quantifizierungsergebnisse aller spannungsfreien Reihen aus den Biegeversuchen im Wasserbad bei 80 °C.

Um auszuschließen, dass die Unterbrechungen zwischen den einzelnen Auslagerungsschritten in den Versuchen 1-6 die Kinetik der Phasenumwandlung beeinflussen, wurde eine zusätzliche Versuchsreihe durchgeführt. Dabei wurde je eine Biegeprobe ununterbrochen für eine bestimmte Zeitdauer (12-144 h) unter 400 MPa Maximalspannung ausgelagert. Die Ergebnisse der XRD-Analysen dieser Proben sind im linken Teil von Abbildung 41 dargestellt. Der Vergleich der unterbrochenen und kontinuierlichen Auslagerung ist im rechten Teil der Abbildung gegeben.

Die Kurvenverläufe für die kontinuierliche Auslagerung decken sich mit den Ergebnissen der unterbrochenen Auslagerung. Die geringen Abweichungen zwischen den beiden Versuchsprotokollen können auf statistische Schwankungen zurückgeführt werden. Es ist somit kein Einfluss der Unterbrechungen auf den Verlauf des Umwandlungsprozesses feststellbar.

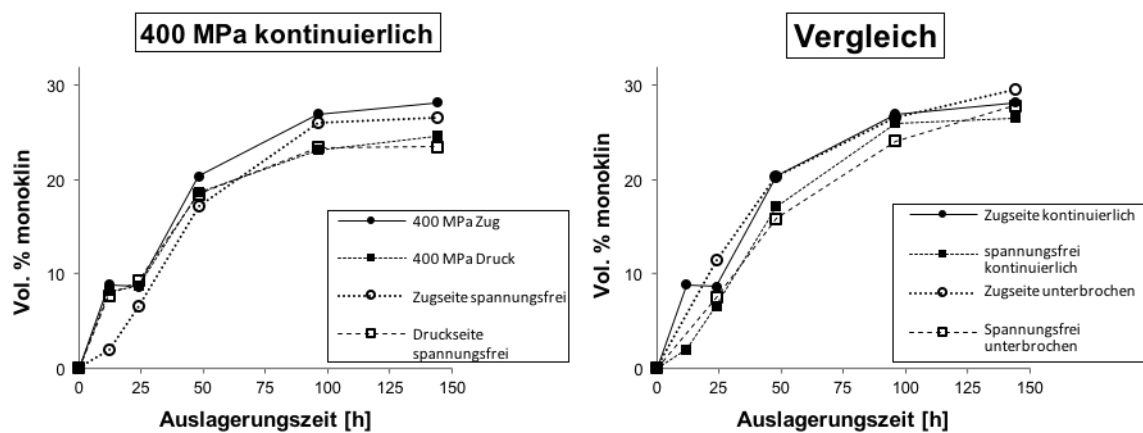


Abbildung 41: Ergebnisse der Versuchsreihe bei 400 MPa Maximalspannung mit kontinuierlicher Auslagerung (Versuche 7-11) im Vergleich zur unterbrochenen Auslagerung bei gleichen Versuchsbedingungen.

5.4 Phasenumwandlung unter tribologischer Belastung

Zyklische Indentationsversuche mit sphärischen Indentern wurden am Fraunhofer IWM in Freiburg auf Y-TZP-E und HY-TZP-E Platten wie in Kapitel 3.1.4 beschrieben durchgeführt. Es wurden jeweils Versuche sowohl in trockener Umgebung (Raumluft) als auch unter Wasserschmierung, mit je $5 \cdot 10^5$, 10^6 und $5 \cdot 10^6$ Zyklen durchgeführt. Um den Einfluss einer bereits vorhandenen monoklinen Oberflächenlage auf das tribologische Verhalten zu untersuchen, wurden zusätzlich Indentationen auf hydrothermal vorgealterten (4 h bei 225 °C, 26 bar) Y-TZP-E Platten unter Raumluft durchgeführt. Laut früheren Studien kann nach dieser Behandlung eine homogene monokline Oberflächenlage mit einer Tiefe von $\sim 180 \mu\text{m}$ angenommen werden [150].

Die Probenoberflächen wurden nach Ende des Indentationsversuchs jeweils zunächst mittels optischer Mikroskopie auf das oberflächliche Schadensbild hin untersucht. Anschließend wurden die Proben nach Tübingen zur Phasenanalyse mit Ramanspektroskopie, sowie zur Charakterisierung der tiefer gehenden Beschädigung mittels FIB-REM übersandt. Für letztere Untersuchung wurde jeweils nur ein Eindruck je Material und Bedingung nach $5 \cdot 10^6$ Belastungszyklen herangezogen. Die FIB-REM-Analyse an winzigen Querschnitten wurde jeweils an Stellen durchgeführt, die signifikante Oberflächenschädigung aufwiesen.

5.4.1 Zyklische Indentation in Luft (unter Raumbedingungen)

Die resultierenden Kugeleindrücke auf Y-TZP-E, HY-TZP-E und hydrothermal vorbelastetem Y-TZP-E nach zyklischer Indentation unter Raumbedingungen (ca. 20 °C, 50-60 %rH) sind in Abbildung 42 dargestellt. Grundsätzlich weisen die Kugeleindrücke eine ringförmige Struktur auf, wobei im Zentrum eine Zone mit geringer plastischer Deformation mit geringer bis keiner Oberflächenschädigung liegt. Um den kreisförmigen Bereich in der Mitte, in der sogenannten micro-slip Zone, befindet sich eine Zone mit Oberflächenschädigung in Form von Reibverschleiß (engl.: fretting).

In Y-TZP-E finden sich bereits nach $5 \cdot 10^5$ Zyklen leichte, ungleichmäßig verteilte Reibverschleißspuren (engl.: fretting scars) in der micro-slip Zone. Mit steigender Zyklenzahl nimmt ihre Anzahl und Größe zu und es bildet sich eine ringförmige Reibverschleißzone aus. In HY-TZP-E zeigt sich grundsätzlich ein ähnliches Verhalten, jedoch erscheinen Anzahl und Größe der Reibverschleißspuren etwas geringer als bei Y-TZP-E. Am äußeren Rand der micro-slip Zone tritt dagegen nach fortgeschrittener Belastungsdauer eine ringförmige Vertiefung auf, die beginnende Rissbildung andeutet.

Am hydrothermal gealterten Y-TZP-E scheint sich zunächst ein ähnliches Schadensbild abzuzeichnen. Auch hier nimmt der Reibverschleiß mit steigender Zahl der Belastungszyklen zu. Bei genauerer Betrachtung fällt jedoch einerseits eine deutlich stärkere plastische Deformation im Eindruckbereich auf, andererseits erscheinen die oberflächlichen Verschleißspuren ausgeprägter und scharfkantiger. Dies lässt sich auf das Herausheben und Ausbrechen von Körnern oder Verbänden mehrerer Körner (engl.: grain pull-out) zurückzuführen [151].

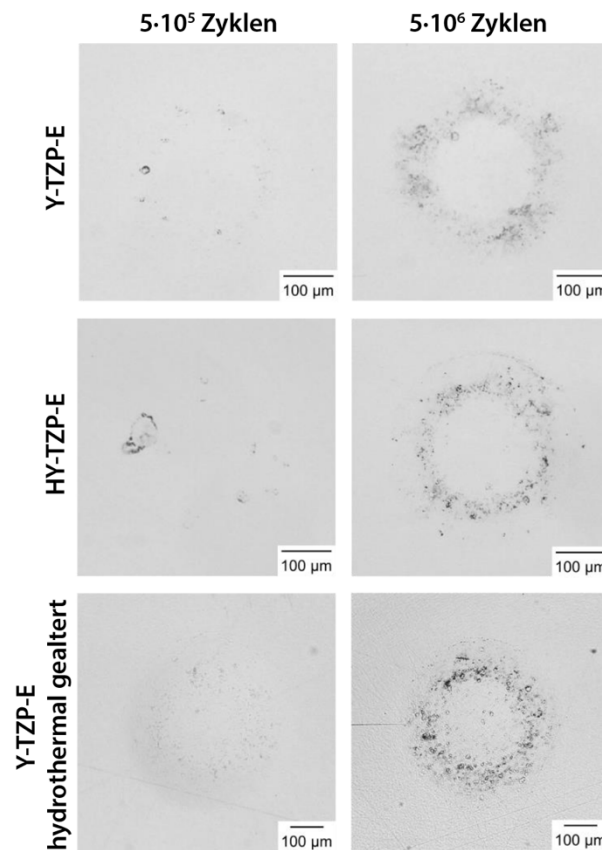


Abbildung 42: Optische Mikroskopaufnahmen der Probenoberflächen nach zyklischer Indentation in Luft. Nach Schröder et al. [151].

Um zu untersuchen, in wie fern die Oberflächenschädigung in Beziehung zu spannungsinduzierter Phasenumwandlung und Umwandlungsverstärkung steht, wurden großflächige Mapping-Messungen mittels Ramanspektroskopie durchgeführt. Diese erfolgten jeweils nach $5 \cdot 10^6$ Belastungszyklen, wo die Effekte am deutlichsten zu erkennen sein sollten. Die Ergebnisse der Messungen an den trocken belasteten Proben sind in Abbildung 43 dargestellt.

Y-TZP-E zeigt nach $5 \cdot 10^6$ Belastungszyklen sehr lokal geringe monokline Phasenanteile in der micro-slip Zone. Tatsächlich entsprechen die Bereiche, in denen Phasenumwandlung nachweisbar ist auch denen, welche den höchsten Grad von Oberflächenschädigung in Form von Reibverschleiß aufweisen. Die Phasenumwandlung tritt also in Bereichen mit erhöhter Schubbelastung auf und wird daher in diesem Fall augenscheinlich durch Scherspannungen induziert.

In HY-TZP-E weist der belastete Bereich dagegen keine nennenswerten monoklinen Phasenanteile auf. Die Phasenumwandlung scheint hier also aufgrund der geringeren Transformierbarkeit der tetragonalen Phase unterdrückt zu sein.

Im Fall des hydrothermal vorbelasteten Y-TZP-E zeigt der indentierte Bereich durchgehend sehr hohe monokline Phasenanteile um 55-65 %. Hierbei handelt es sich aber höchstwahrscheinlich vollständig um bereits vor der Belastung umgewandeltes ZrO_2 . Die Tatsache, dass der bestimmte monokline Anteil im Zentrum des Eindrucks geringer ist als im Bereich darum herum, könnte durch eine Verdichtung der Oberflächenlage durch die Indentation erklärt werden, wodurch darunterliegendes tetragonales ZrO_2 stärker zum Gesamtmesssignal beiträgt.

Andererseits könnten die Unterschiede auch durch Defokussierung verursacht sein, da die Oberfläche durch die plastische Verformung nicht mehr eben ist und der Fokus zwischen den einzelnen Messpunkten in diesem Fall nicht nachgeführt wurde.

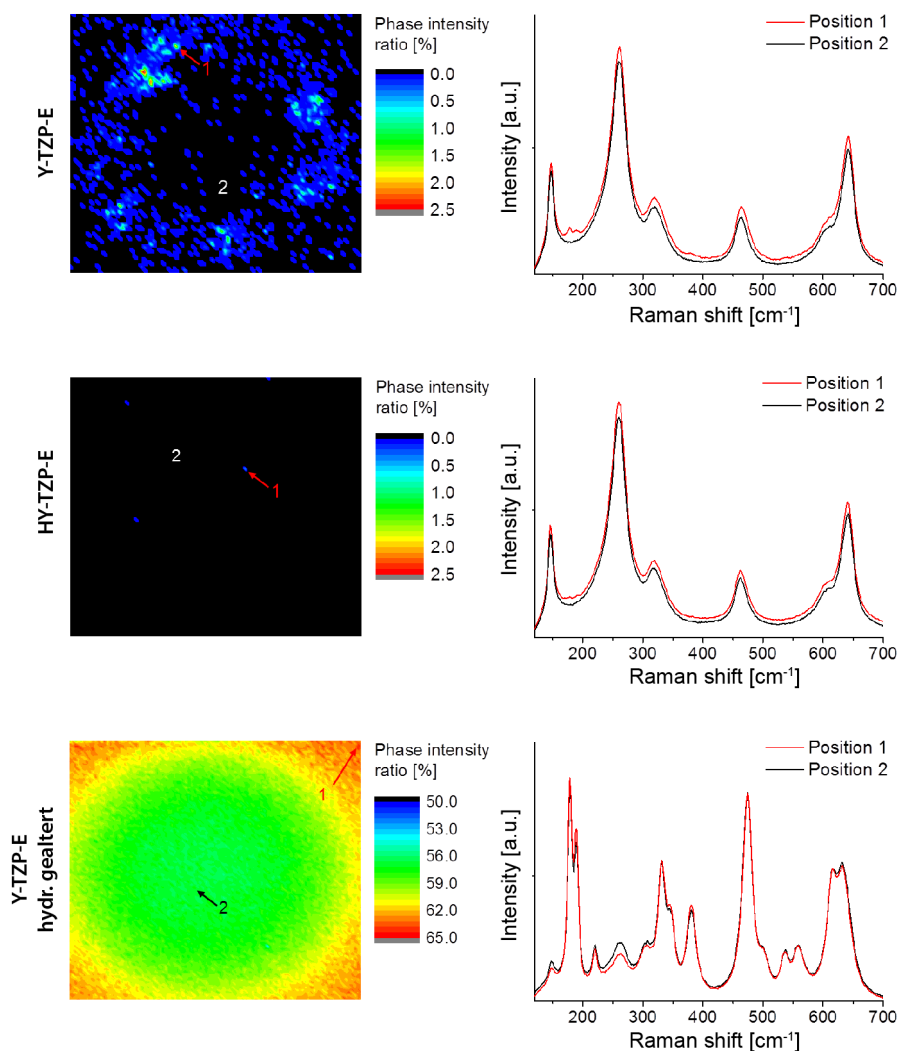


Abbildung 43: Raman-Maps an Kugeleindrücken nach $5 \cdot 10^6$ Belastungszyklen in trockener Luft. Zur Verdeutlichung der realen Intensitätsunterschiede sind jeweils zwei Vergleichsspektren gegeben. Aus Schröder et al. [151].

Abbildung 44 zeigt REM Aufnahmen der oberflächennahen Bereiche an Querschnitten, wodurch ein Einblick in die Schädigung unterhalb der Oberfläche ermöglicht wird. Die Querschnitte wurden jeweils an Stellen mit signifikanter Oberflächenschädigung präpariert, da eine Ausdehnung der Schädigung in tiefere Bereiche, einhergehend mit t-m Phasenumwandlung, dort am wahrscheinlichsten erschien. Zum Vergleich wurde jeweils ein Referenzschnitt an einer unbelasteten Stelle außerhalb des Kugeleindrucks angefertigt.

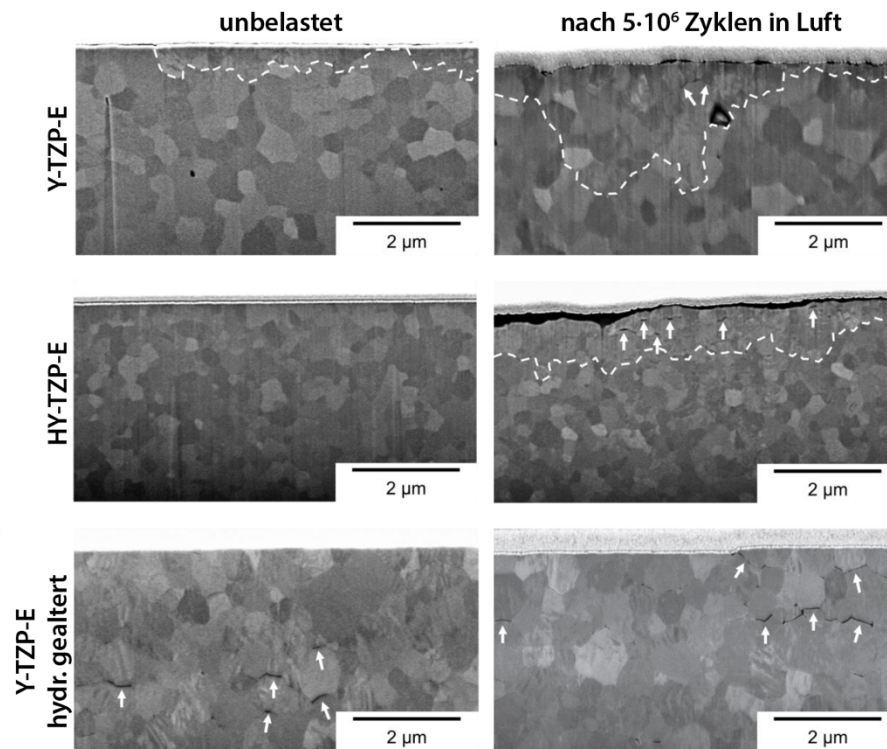


Abbildung 44: REM Aufnahmen der oberflächennahen Mikrostrukturen an FIB-präparierten Querschnitten nach $5 \cdot 10^5$ Belastungszyklen. Nach Schröder et al. [151].

Am Y-TZP-E fallen bereits vor der zyklischen Belastung oberflächennahe Körner mit lamellenartiger Internstruktur auf. Der Bereich in dem diese Strukturen auftreten ist in Abbildung 44 jeweils durch eine weiße gestrichelte Linie gekennzeichnet. Diese Struktur ist typisch für ZrO_2 -Körner, nach Ablauf der martensitischen Phasenumwandlung in die monokline Phase [114]. Noch deutlicher wird dies anhand der Kornstruktur des hydrothermal gealterten Y-TZP-E, wo die Lamellenstrukturen über den gesamten Bildbereich erkennbar sind und in einem Großteil der sichtbaren Körner auftreten. Hier sind außerdem auch geöffnete Korngrenzen und parallel zur Oberfläche verlaufende Mikrorisse zu sehen, wie sie typischerweise bei der Niedertemperaturdegradation entstehen [106, 114]. In HY-TZP-E sind dagegen keine Hinweise auf Phasenumwandlung vor der Belastung erkennbar. Die Umwandelbarkeit der tetragonalen Phase scheint also nur in Y-TZP-E hoch genug, dass bereits durch die Lagerung der Proben an Raumluft vor dem Belastungsexperiment geringfügig oberflächliche Phasenumwandlung auftritt.

Nach der zyklischen Belastung zeigen sowohl Y-TZP-E, als auch HY-TZP-E eine oberflächennahe Schicht mit umgewandelten Körnern. In Y-TZP-E reicht die umgewandelte Zone tiefer, weist dabei aber nur sehr vereinzelt geöffnete Korngrenzen auf. Im Gegensatz dazu zeigt die Umwandlungszone in HY-TZP-E deutlich mehr Mikrorisse, obwohl die Zone insgesamt dünner ist. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den Ergebnissen der Raman-Messungen, da die Umwandlungszonen aufgrund der relativ hohen Analysentiefe der Ramanspektroskopie mit ihrer geringen Mächtigkeit auch nur geringem Maße zum detektierten Ramansignal beitragen.

5.4.2 Zyklische Indentation unter Wasserschmierung

Die Kugeleindrücke auf Y-TZP-E und HY-TZP-E nach zyklischer Indentation unter Wasserschmierung sind in Abbildung 45 dargestellt. Das Schadensbild der Oberflächen nach der Indentation entspricht grundsätzlich dem der trocken belasteten Keramiken. Auch hier bildet sich um den zentralen Eindruckbereich eine ringförmige Zone mit Reibverschleißspuren in der micro-slip Zone aus, wobei der Grad der Oberflächenschädigung mit steigender Zyklenzahl zunimmt. Im Vergleich zur trockenen Belastung fällt der Reibverschleiß jedoch grundsätzlich geringer aus. Wasser scheint also tatsächlich eine Schmierfunktion zu erfüllen, indem es die oberflächlichen Scherkräfte und in der Folge auch den Reibverschleiß reduziert.

Die ringförmigen Furchen an den Rändern der Eindrücke in HY-TZP-E und hydrothermal gealtertem Y-TZP-E sind dagegen weiterhin deutlich sichtbar und erscheinen sogar etwas ausgeprägter als dies nach trockener Belastung der Fall war.

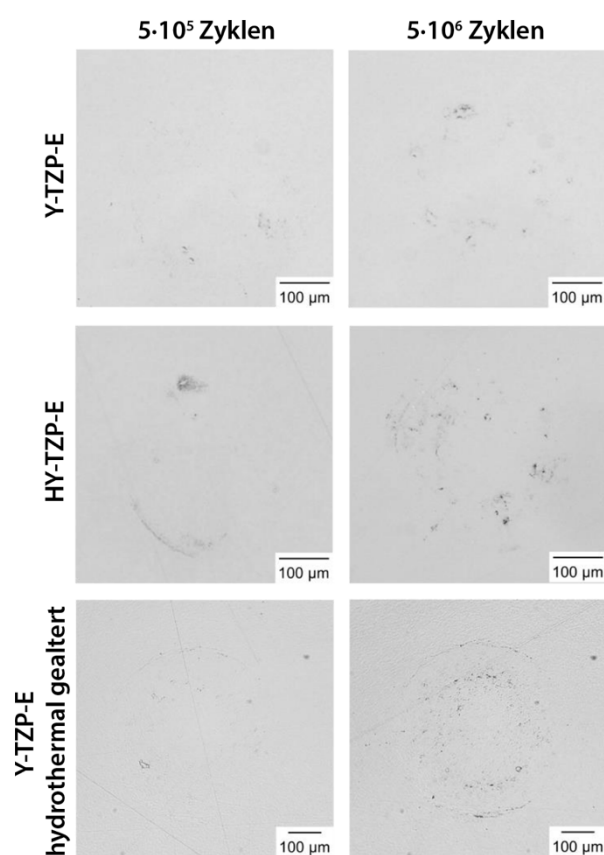


Abbildung 45: Optische Mikroskopaufnahmen der Probenoberflächen nach zyklischer Indentation unter Wasserschmierung. Nach Schröder et al. [151].

Die Ergebnisse der Phasenanalyse an den Y-TZP-E und HY-TZP-E Oberflächen nach $5 \cdot 10^5$ Belastungszyklen sind in Abbildung 46 dargestellt. Auf die Phasenanalyse am hydrothermal vorgealterten Material wurde in diesem Fall verzichtet, da durch die Belastung keine weitere Phasenumwandlung zu erwarten war.

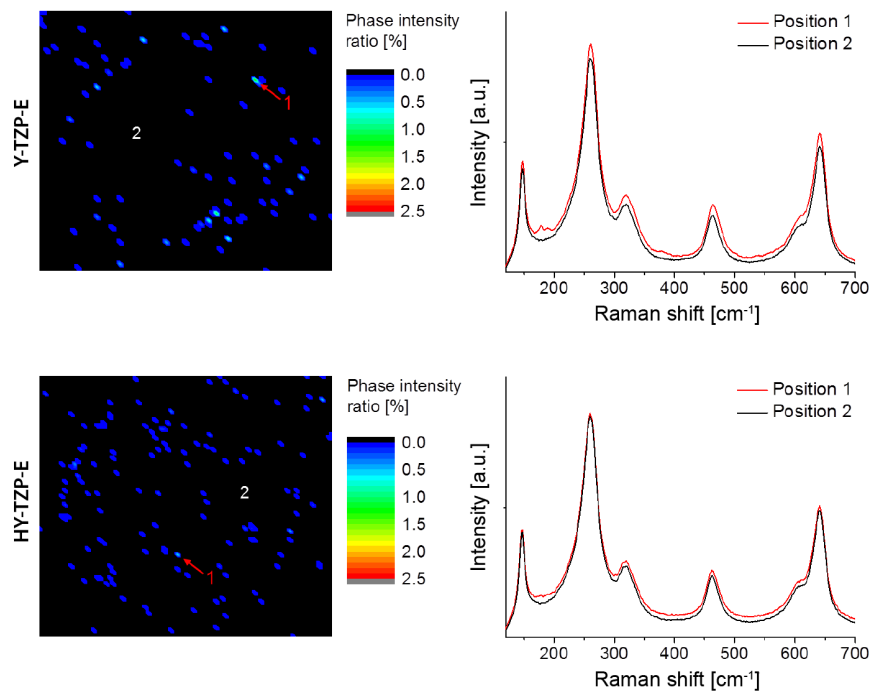


Abbildung 46: Raman-Maps der Oberflächen von Y-TZP-E und HY-TZP-E nach $5 \cdot 10^5$ Indentationen unter Wasserschmierung. Nach Schröder et al. [151].

Beide TZP-Varianten weisen nach der zyklischen Belastung mit Wasserschmierung kaum nachweisbar monokline Phasenanteile an der Oberfläche auf. Lediglich bei Y-TZP-E sind vereinzelt sehr kleine Bereiche mit leicht erhöhten Intensitäten der monoklinen Phase feststellbar. Die Wasserschmierung wirkt sich also auch in Bezug auf die Phasenumwandlung abschwächend aus, was wahrscheinlich, ebenso wie der geringere Reibverschleiß, auf die Reduzierung von oberflächlichen Scherkräften zurückzuführen ist. Chemisch induzierte Phasenumwandlung (LTD) durch die Anwesenheit von Wasser spielt aufgrund der geringen Wassertemperaturen (ca. 20 °C) und den kurzen Auslagerungszeiten (ca. 55,5 h) offensichtlich keine Rolle.

Abbildung 47 zeigt REM-Bilder von FIB-Querschnitten in der micro-slip Zone der unter Wasserschmierung belasteten Proben. Analog zur trockenen Belastung sind an beiden TZP Varianten in Bereichen mit erkennbarer Oberflächenschädigung die, für die monokline Phase charakteristischen, Lamellenstrukturen in Körnern nahe der Probenoberfläche zu erkennen. Im Vergleich zur trockenen Belastung reichen die umgewandelten Bereiche jedoch weniger tief ins Material hinein. Aufgeweitete Korngrenzen oder Anzeichen von Rissbildung sind an keinem der beiden Materialien feststellbar.

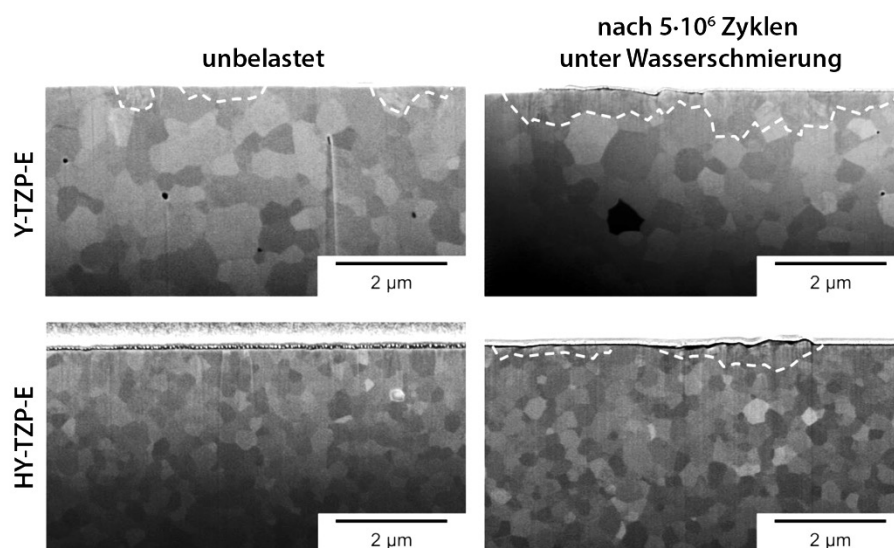


Abbildung 47: REM Aufnahmen der oberflächennahen Mikrostrukturen an FIB-präparierten Querschnitten nach $5 \cdot 10^5$ Belastungszyklen unter Wasserschmierung. Nach Schröder et al. [151].

6 Diskussion

6.1 Niedertemperaturdegradation ohne zusätzliche externe Spannungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Kinetik der Niedertemperaturumwandlung an insgesamt vier 3Y-TZP Keramiken untersucht, die sich hauptsächlich in Bezug auf ihre Herstellung bzw. Präparation unterschieden. Die chemische Zusammensetzung der untersuchten Werkstoffe war zwar weitgehend gleich, aufgrund der unterschiedlichen Herstellungsverfahren und Präparationsschritte ergaben sich jedoch Unterschiede im Phasenbestand, sowie in den mechanischen Eigenschaften. Die Untersuchungen erstreckten sich auf insgesamt vier Alterungstemperaturen und verschiedene Belastungsniveaus unter 4-Punkt-Biegung. Nicht von allen untersuchten Materialien stand eine ausreichende Anzahl von Proben zur Verfügung oder genügten die vorhandenen Proben den experimentellen Anforderungen, so dass nicht alle Versuchsbedingungen auf sämtliche Materialien angewendet werden konnten. Das Probenmaterial VYZ konnte wegen der hohen Verfügbarkeit und seiner hohen Festigkeit und Zuverlässigkeit insgesamt unter der größten Bandbreite von Versuchsbedingungen getestet werden. Somit existiert zumindest ein Probenmaterial, an dem die Einflüsse der verschiedenen Auslagerungstemperaturen und Spannungsniveaus dargestellt werden können.

In Bezug auf den Einfluss der Alterungstemperatur bestätigen die Ergebnisse der Alterungsexperimente den häufig beschriebene Zusammenhang, dass die Degradationsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zwar sichtbar zunimmt, die Form des Zeitgesetzes dabei aber gleich bleibt [100]. Für alle untersuchten Temperaturstufen ergibt sich im Umwandlungs-Zeit-Diagramm eine Kurvenform, die sich am besten durch ein logarithmisches Gesetz beschreiben lässt. Wie in Kapitel 2.3 bereits erläutert, kann dies unter Berücksichtigung der Absorptionseffekte bei der Oberflächenanalyse mit XRD in ein lineares Wachstum einer Schicht mit dem maximal möglichen monoklinen Phasenanteil übersetzt werden [106, 114, 115]. Eine direkte Analyse des Schichtwachstums mit der Zeit wurde jedoch wegen des hohen präparativen und analytischen Aufwands im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Generell weist das Probenmaterial VYZ im direkten Vergleich die höchste Degradationsrate und einen monoklinen Phasenanteil von maximal ca. 75 Vol. % auf. Eine ähnlich hohe Umwandlungsgeschwindigkeit und ein ungefähr gleicher Maximalanteil umgewandelter Phase in der Umwandlungszone konnte an den MX2-Proben festgestellt werden. An den Kurvenverläufen der FCT2-Proben im Umwandlungs-Zeit-Diagramm können dagegen sowohl eine geringere Umwandlungsrate als auch etwas niedrigere Maximalanteile der monoklinen Phase abgelesen werden. Dabei liegen die regenerierten Proben in Bezug auf ihre Umwandlungsrate nochmals sichtlich unterhalb der nicht-regenerierten. Die zu den einzelnen Materialien verfügbaren Herstellerangaben, insbesondere in Bezug auf die LTD-relevanten Eigenschaften wie Al_2O_3 -Gehalt oder Korngröße, lassen jedoch keine Schlüsse zu, auf welche konkreten Werkstoffeigenschaften die Unterschiede in der Alterungsbeständigkeit zurückzuführen sind. Naheliegend ist jedoch, dass die Hartbearbeitung nach dem Sinterprozess, welche die VYZ- und MX2-Biegebalken nicht erfahren haben, die Umwandlungskinetik entscheidend beeinflusst.

Eine Inkubationszeit, wie sie von einigen Autoren in der Vergangenheit beschrieben wurde (z.B. [8, 17]), konnte lediglich im Fall der regenerierten FCT2_AN

Proben festgestellt werden. Somit trat auch nur in diesem einen Fall eine sigmoidale Kurvenform im Umwandlungs-Zeit-Diagramm auf. Die naheliegende Ursache für das veränderte Alterungsverhalten liegt in der Hartbearbeitung und dem Regenerationsbrand vor den Auslagerungsexperimenten. Die reduzierte Umwandlungsgeschwindigkeit in der Anfangsphase des Alterungsprozesses kann dabei dadurch erklärt werden, dass bei der Rückumwandlung der während der Hartbearbeitung erzeugten monoklinen Oberflächenschicht in die t-Phase durch den Regenerationsbrand nicht die ursprüngliche Kornstruktur der tetragonalen Phase wiederhergestellt wird, sondern eine tetragonale Oberflächenlage mit sehr feiner Korngröße entsteht [152, 153]. Da die Umwandelbarkeit der t-Phase stark von der Korngröße abhängig ist [58, 154] (s.a. Kapitel 2.2), kann auf diese Weise eine Verzögerung der Phasenumwandlung durch eine passivierende Oberflächenschicht erreicht werden [152, 155].

In Bezug auf den Anteil der transformierbaren Phase unterscheiden sich die untersuchten Probenmaterialien nur geringfügig. Für alle Probenmaterialien wurden, anhand der scheinbaren Sättigungsgrenze der Auslagerungskurven bei 134 °C und 3 bar, maximale monokline Phasenanteile von ca. 70-80 Vol. % festgestellt. Nicht in allen Auslagerungsreihen wurde die Sättigungsgrenze erreicht, da die dafür benötigte Zeit mit sinkender Auslagerungstemperatur deutlich zunimmt. Es kann jedoch angenommen werden, dass die umgewandelte Zone, unabhängig von der Auslagerungstemperatur, immer den maximal möglichen monoklinen Anteil enthält [106, 114]. Dies zeigt sich auch darin, dass die mit Hilfe der Rietveld-Quantifizierung bestimmten Anteile der t-Phase weitgehend mit den durch Autoklavieren bestimmten, maximal erreichbaren monoklinen Anteilen übereinstimmen. Das verwendete Modell mit den insgesamt fünf Y_2O_3 - ZrO_2 -Phasen scheint somit grundsätzlich zur Beschreibung des Systems geeignet zu sein, auch wenn die theoretische Grundlage nicht exakt ist und in den Anpassungen noch einige Problemstellen zu finden waren. Nur im Fall von VYZ lieferte das fünf-Phasenmodell unplausible Werte für den Anteil der t'-Phase, so dass dort eine Anpassung mit nur drei Phasen vorgezogen wurde. Hier offenbaren sich einige Schwächen in dem erstellten Phasenmodell, das für den weiteren Einsatz mit Sicherheit noch einiger Optimierung bedarf.

6.2 *Niedertemperaturdegradation unter uniaxialer Zug- und Druckspannung*

Die Niedertemperaturdegradation unter uniaxialer Zug- und Druckspannung konnte lediglich an den VYZ-Biegeproben in einem angemessenen Umfang durchgeführt werden. Die FTC2-Proben stellten sich für diese Art von Experimenten als gänzlich ungeeignet heraus, da sie eine vergleichsweise geringe Festigkeit bei gleichzeitig geringer Zuverlässigkeit besitzen. Zudem war die Umwandlungsgeschwindigkeit der regenerierten (FCT2_AN) Proben bei 80 °C sehr niedrig (< 1% monoklin nach 186 h), wodurch die ohnehin schon sehr zeitintensiven Alterungsstudien bei 80 °C noch deutlich mehr Zeit (mehrere Wochen für ein einzelnes Experiment) in Anspruch genommen hätten. Auch die MX2-Biegebalken waren nicht geeignet, um den Einfluss der extern angelegten Spannungen auf die Umwandlungskinetik zu untersuchen. Neben ihrer herstellungsbedingt sehr geringen Biegefestigkeit, die Experimente bei hohen Zug- bzw.- Druckspannungen schon von vornherein nicht zuließ, stellte sich die Inhomogenität des Materials als Problem heraus. Da die beiden großen Flächen der Biegebalken bereits im spannungsfreien Alterungsversuch deutlich verschiedene Umwandlungsraten aufwiesen, konnte ein Einfluss der externen Spannungen nicht belegt werden.

Auch die Ergebnisse der Experimente an VYZ-Proben lassen letztendlich keine eindeutigen Rückschlüsse auf den Einfluss von Spannungen auf die Umwandlungskinetik zu. Zwar konnten in allen Experimenten die höchsten monoklinen Anteile auf der Zugseite der Biegebalken festgestellt werden, die Unterschiede zu den spannungsfreien Messpositionen und den Druckseiten waren allerdings jeweils nur gering und kaum größer als die Schwankungen zwischen verschiedenen Messpositionen im spannungsfreien Zustand. Die monoklinen Anteile auf den Druckseiten wichen insgesamt nicht systematisch von denen der spannungsfreien Referenzpositionen ab. Auch im Vergleich der Experimente mit verschieden hoher Biegespannung war nicht feststellbar, dass die Höhe der Spannungen die Umwandlungsrate beeinflusst.

Die Unterschiede in den monoklinen Phasenanteilen sind insgesamt zu gering, um eindeutige Aussagen über den Einfluss der angelegten Spannungen zu ermöglichen. Die statistischen Schwankungen zwischen den einzelnen Messungen und über mehrere Experimente hinweg sind vor allem auf die verwendeten Methoden zurück zu führen und lassen sich nur schwer weiter minimieren. Um die Signifikanz der Beobachtungen belegen zu können, müssten die zufälligen und systematischen Abweichungen daher anhand einer größeren Anzahl von Proben, Messungen und experimentellen Bedingungen genauer definiert werden. Neben einer größeren Anzahl von Wiederholungsversuchen zählen dazu insbesondere auch Versuche mit höheren Spannungen, längere Auslagerungszeiten und eventuell auch kürzere Zeitabstände zwischen den XRD Analysen.

Die geringfügig höheren Umwandlungsraten auf den Zugseiten lassen sich somit allenfalls als Hinweis auf einen möglichen Einfluss von Zugspannungen ansehen. Die Frage, ob externe Zug- oder Druckspannungen sich auf die Kinetik der Niedertemperaturumwandlung auswirken, bleibt somit letztendlich noch offen.

6.3 Textur der monoklinen Phase

In allen XRD-Messungen der gealterten Proben wurde die charakteristische Textur der monoklinen Phase festgestellt, die sich in einem stark erhöhten Intensitätsverhältnis der $\bar{1}11$ - und 111 -Reflexe äußert [156, 157]. Das genaue Verhältnis $I_m^{\bar{1}11}/I_m^{111}$ schwankt dabei ungefähr zwischen 4 und 9, ist aber gegenüber dem Idealwert für eine untexturierte Probe von ca. 1,5 dennoch stets deutlich erhöht. Abbildung 48 zeigt die Verteilung des $I_m^{\bar{1}11}/I_m^{111}$ -Verhältnisses am Beispiel aller ausgelagerten VYZ Proben.

Verwunderlich erscheint zunächst, dass sich die Textur im 2D-Beugungsbild des Vântec 500 Detektors nicht, wie erwartet, in Form einer Normalverteilung der Intensität auf den Beugungsringen bemerkbar macht. Die in der Literatur auf Basis von Untersuchungen im TEM [105] oder AFM (Atomic Force Microscope) [100] beschriebenen Vorzugsorientierungen zeigen jedoch, dass eine kontinuierliche Varianz in der Orientierung der monoklinen Lamellen von $\pm 20^\circ$ durchaus realistisch ist. Theoretisch wären sogar noch größere Variationen möglich [77]. Die Vorzugsorientierung erstreckt sich somit vermutlich über einen zu breiten Winkelbereich, als dass sie im erfassten Bereich des Beugungsbilds deutlich werden würde, zumal die Intensität zum Rand des Detektorbilds hin bereits technisch bedingt deutlich abfällt. Hier wären Messungen über einen größeren χ -Bereich nötig, um eine nähere Charakterisierung der Textur durchzuführen.

Die Tatsache, dass tatsächlich eine Textur vorliegt und die veränderten Reflexintensitäten nicht durch ein anderes Phänomen verursacht werden, konnte von Muñoz-Tabares et al. [105] demonstriert werden: dazu wurde eine (durch Langzeitauslagerung bei 300°C) vollständig degradierte 3Y-TZP-Probe im festen und aufgemahlene Zustand mit XRD analysiert. Die monokline Phase wies dabei in der festen Probe noch eine messbare Textur auf, die Pulverprobe zeigte dagegen ein $I_m^{\bar{1}11}/I_m^{111}$ -Verhältnis nahe dem Idealwert einer untexturierten Probe [105].

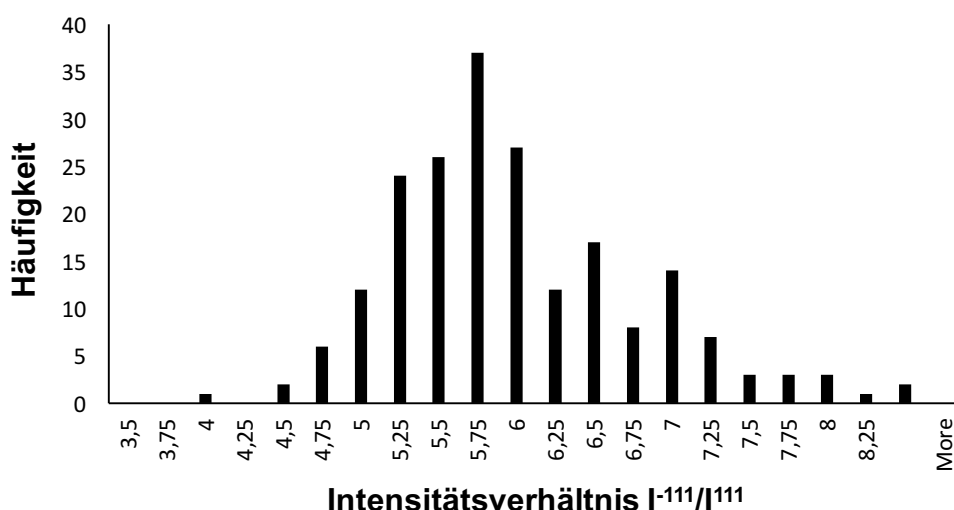


Abbildung 48: Texturhistogramm der monoklinen Phase in gealterten VYZ Proben, dargestellt als Intensitätsverhältnis der $\bar{1}11$ und 111 Reflexe. Die Darstellung umfasst alle im Rahmen der Arbeit ausgelagerten VYZ-Proben.

Die ausgeprägte Textur der monoklinen Phase ist auch einer der Gründe, warum die Quantifizierung der umgewandelten Phasenanteile meistens nicht mit der Rietveld-Methode durchgeführt wird, sondern, wie auch in dieser Arbeit, die Quantifizierung nach Garvie und Nicholson [107] bzw. Toraya et al. [108] zum Einsatz kommt. Wird die Textur in der Rietveld-Verfeinerung nicht berücksichtigt, können die Reflexintensitäten der monoklinen Phase nicht korrekt angepasst werden (Abbildung 49a). Auch eine einfache Vorzugsorientierung nach einer festgelegten Richtung führt zu keiner annehmbaren Anpassung der monoklinen Phase (Abbildung 49b). Eine erfolgreiche Anpassung ist nur über eine Kugelflächenfunktion (engl.: spherical harmonics function) möglich (Abbildung 49c). Diese Möglichkeit bieten jedoch nicht alle Rietveld-Programme, außerdem besteht bei unbedachter Anwendung die Gefahr einer Überkorrektur, was zu einer fehlerhaften Quantifizierung der monoklinen Phase führen kann. Die Auswirkung der Textur der monoklinen Phase auf die Quantifizierung nach Toraya et al. [108] ist laut Muñoz-Tabares et al. [105] dagegen nur sehr gering.

Es ist insgesamt keinerlei Abhängigkeit der Textur von der Alterungstemperatur, Auslagerungsdauer oder dem Spannungszustand während der Auslagerung feststellbar. Somit weisen bereits die ersten umgewandelten Bereiche eine deutliche Vorzugsorientierung auf, die im weiteren Fortschritt der Phasenumwandlung beibehalten wird. Diese Beobachtung steht im Einklang mit früheren Beobachtungen, u.a. von Deville et al. [158] und Muñoz-Tabares et al. [105], und den Erwartungen aus theoretischen Überlegungen für den Fall eines autokatalytischen Umwandlungsmechanismus [35, 52, 77, 105].

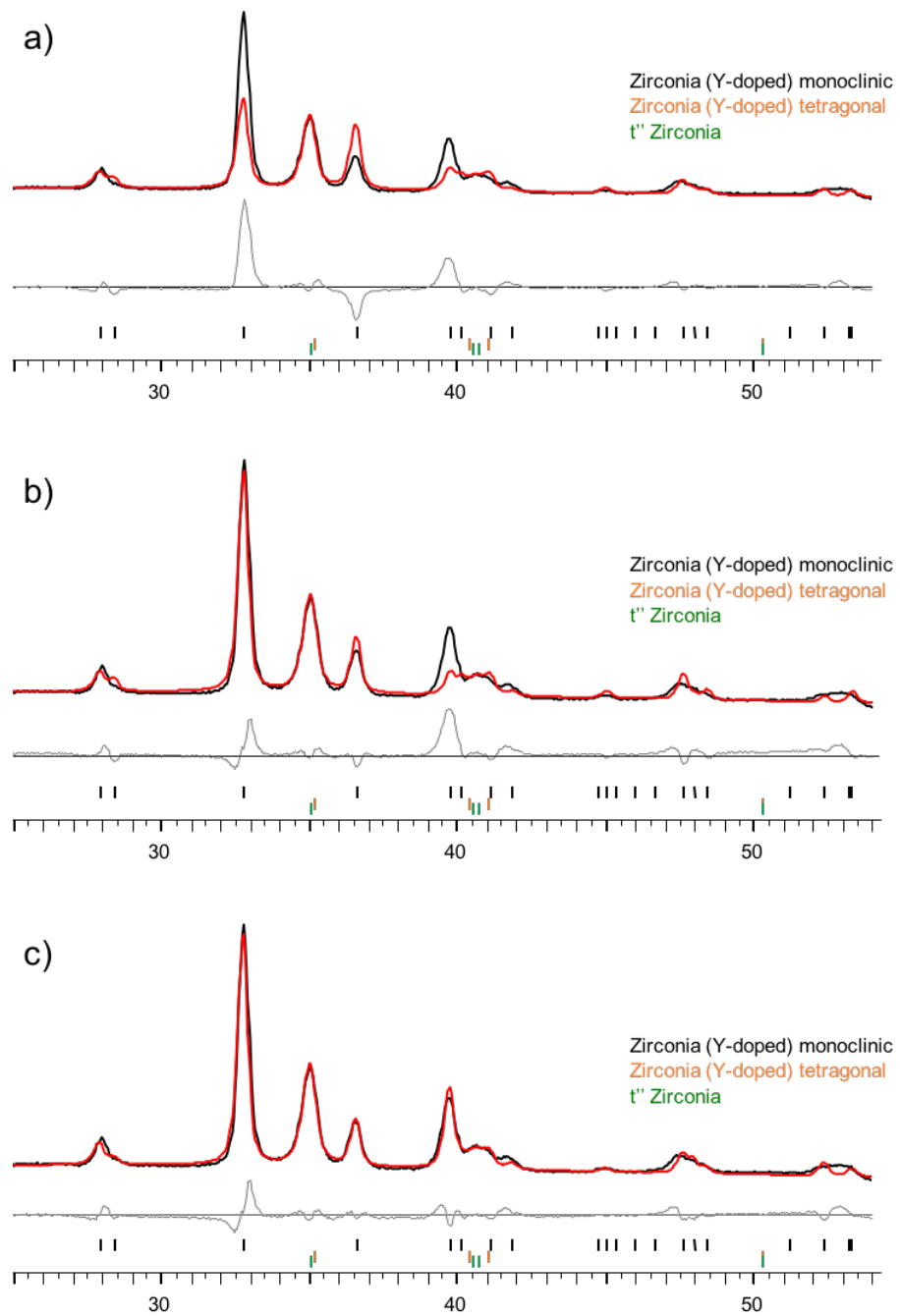


Abbildung 49: Einfluss der Textur der monoklinen Phase auf die Rietveld-Verfeinerung. a) Verfeinerung ohne Berücksichtigung der Textur, b) einfache Vorzugsorientierung nach -111, c) Textur modelliert durch eine Kugelflächenfunktion.

6.4 Phasenumwandlung unter uniaxialer Zugspannung bei Raumtemperatur

Die Transformierbarkeit der verschiedenen 3Y-TZP Keramiken unter Zugspannung bei Raumtemperatur wurde in-situ mit μ -XRD untersucht. Für keine der analysierten 3Y-TZP-Varianten konnte dabei spannungsinduzierte Phasenumwandlung auf der Zugspannungsseite der jeweiligen Biegeproben vor dem Versagen festgestellt werden, weder unter 3-Punkt- noch unter 4-Punkt-Biegung. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, dass die gebildete Umwandlungszone zu klein ist, um mit μ -XRD erfasst zu werden. Im Fall der 3-Punkt-Biegung tritt die Maximalspannung zwar theoretisch nur entlang einer schmalen Linie über dem mittleren Auflager auf (vgl. Abbildung 11), im Fall der 4-Punkt-Belastung ist die Zone maximaler Zugspannung jedoch deutlich größer. Aus Studien an Ce-TZP ist bekannt, dass in einer solchen Belastungssituation Transformationsbänder auftreten, die über den gesamten Bereich maximaler Zugspannung verteilt sind und sich über die gesamte Breite der Biegeprobe erstrecken [23]. Ähnliche Effekte müssten demnach beim Erreichen der Umwandlungsspannung auch an den untersuchten 3Y-TZP auftreten und wären dabei sicherlich auch mit μ -XRD nachweisbar.

Die Tatsache, dass solche Effekte aber weder optisch, noch röntgenographisch beobachtet werden konnten, lässt vielmehr darauf schließen, dass die zur Phasenumwandlung benötigte Spannung schlicht nicht erreicht wurde. Die Umwandlungsspannung in den untersuchten 3Y-TZP scheint also höher zu sein als die Biegefestigkeit, so dass die Phasenumwandlung erst durch die Spannungsüberhöhung an der Risspitze infolge des Bruchs der Probe initiiert wird. Nachdem auf den Bruchflächen aller untersuchten Materialien entsprechende monokline Phasenanteile nachgewiesen werden konnten, ist jedenfalls erwiesen, dass spätestens während der Rissausbreitung die spannungsinduzierte Phasenumwandlung stattfindet.

Aus den V_m Werten der quantifizierten Bruchflächenmessungen kann man, wie in Kapitel 5.2.1 diskutiert, mit Hilfe der Kalibrierkurve von Keuper et al. [106] jeweils die entsprechende Größe der Umwandlungszone berechnen. Unter der Annahme, dass die Dehnung in der Umwandlungszone rein dilatativ ist und dass $K_\infty = K_{Ic}$ gilt, kann anhand dieser Werte mit Hilfe von Gleichung (6) wiederum die kritische Umwandlungsspannung abgeschätzt werden [91]. Durch Umformen von Gleichung (6) erhält man:

$$\sigma_c = \left(\frac{\sqrt{3}}{12\pi} \right)^{0,5} \cdot \frac{K_\infty \cdot (1 + \nu)}{\sqrt{h}} \quad (18)$$

Die berechneten Umwandlungsspannungen, sowie die jeweilige Bruchspannung im Biegeversuch für die untersuchten 3Y-TZP-Keramiken, sind in Tabelle 12 gegeben. Für die Berechnung der Umwandlungsspannung wurde $\nu = 0,3$ angenommen.

Der Vergleich der Werte in Tabelle 12 zeigt deutlich, dass die Umwandlungsspannung in allen Fällen weit höher ist als die Bruchspannung im Biegeversuch. Die errechneten Werte sind zweifellos mit einem großen Fehler behaftet, da bereits die Eingangsgrößen K_{Ic} und h ihrerseits mit entsprechenden Messabweichungen behaftet sind, bzw. ihrer Berechnung stark vereinfachende Annahmen zugrunde liegen. Zusätzlich dazu ist auch das mikromechanische Modell auf dem Gleichung (6) basiert nicht exakt, wie bereits in Kapitel 2.2 diskutiert.

Dennoch lassen die mit Gleichung (18) berechneten Werte mit Sicherheit den Schluss zu, dass in den untersuchten 3Y-TZP Keramiken keine Phasenumwandlung vor Erreichen der Bruchspannung zu erwarten ist.

Tabelle 12: Kritische Umwandlungsspannungen der 3Y-TZP Probenmaterialien

Probenmaterial	h [μm]	K_{Ic} [$\text{MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$]	σ_c [MPa]	σ_B [MPa]
MX2	0,4	4,6	2059	475 ²⁾
FCT_AR	0,8	5,6	1774	691 ²⁾
VYZ	0,4	4,6	2150	844 ²⁾
VYZ (1x NG)	0,6	4,6 ¹⁾	1689	825 ²⁾
VYZ (2x NG)	0,8	4,6 ¹⁾	1454	540 ²⁾
VYZ (3x NG)	1,0	4,6 ¹⁾	1266	807 ²⁾

¹⁾ Wert von Standard-VYZ übernommen, da keine eigenen Bruchzähigkeitswerte bestimmt wurden

²⁾ Der angegebene Bruchspannungswert ist jeweils auf die Probe bezogen, an welcher auch die Bruchflächenmessung durchgeführt wurde

Wie in Kapitel 2.2 erläutert, tritt in umwandlungsverstärkten ZrO_2 -Keramiken entweder ein fehlerkontrolliertes oder ein umwandlungskontrolliertes Versagensmuster auf. Letzteres zeichnet sich dadurch aus, dass die Festigkeit limitiert ist durch die kritische Umwandlungsspannung. Diese nimmt gemäß Gleichung (5) und (6) mit steigendem K_{Ic} ab, so dass sie ab einer bestimmten Bruchzähigkeit unterhalb der durch die Griffith-Beziehung vorhergesagten Festigkeit liegt. Laut theoretischen und experimentellen Untersuchungen von Swain und Rose [91] beträgt dieser Schwellenwert für Y-TZP ca. $7\text{-}8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$. Somit kann auch theoretisch für alle hier untersuchten Materialien ein fehlerkontrolliertes Versagensverhalten hergeleitet werden, was wiederum bedeutet, dass keine Phasenumwandlung vor dem Erreichen der kritischen Bruchspannung zu erwarten ist.

An den berechneten Werten der nachgesinterten VYZ-Biegeproben ist zwar erkennbar, dass die Umwandlungszone mit steigender Korngröße ebenfalls größer wird, die Schwelle zum umwandlungskontrollierten Verhalten konnte hierbei aber noch nicht überschritten werden. Dafür wäre eine noch längere Nachsinterung nötig. Es sollte außerdem beachtet werden, dass die zugrundeliegenden Bruchzähigkeitswerte für die Berechnung der Umwandlungsspannung nach Gleichung (6) bzw. (18) lediglich vom Ausgangsmaterial extrapoliert wurden. Um realistischere Umwandlungsspannungen zu erhalten, müssten hier also zunächst die K_{Ic} -Werte experimentell bestimmt werden.

Da in den Versuchen an 3Y-TZP in allen Fällen keine Phasenumwandlung vor dem Bruch auftrat, wurden weitere Experimente an ZrO_2 -Keramiken mit besonders hoher Bruchzähigkeit durchgeführt. Diese Materialien sollten sämtlich ein umwandlungskontrolliertes Versagensverhalten aufweisen, wodurch sich bereits vor dem Bruch eine entsprechend große Umwandlungszone ausbilden sollte, die wiederum mit μ -XRD nachweisbar ist. Leider war es auch an diesen Proben in ersten Versuchen nicht möglich, die Umwandlungszone zu erfassen, bevor die Bruchspannung erreicht war. Dies war jedoch schlicht darauf zurück zu führen, dass der Bruchausgang in den meisten Fällen deutlich außerhalb des vom Röntgenstrahl erfassten Bereichs lag. Die gebrochenen Proben zeigten, mit Ausnahme von 1Y-6,5Ce-

TZP, jeweils deutliche Anteile monokliner Phase auf den Bruchflächen, wodurch auf eine entsprechend große Umwandlungszone geschlossen werden kann. Eine Quantifizierung der Mächtigkeit der umgewandelten Bereiche auf Basis der gemessenen monoklinen Phasenanteile war jedoch mangels einer entsprechenden Kalibrierung nicht möglich. Für weitere Untersuchungen wird daher zunächst eine Quantifizierung der Umwandlungszonengröße mit anderen Methoden nötig sein. Darauf aufbauend können die Messbedingungen (z.B. Strahldurchmesser) besser an die erwartete Größe der Umwandlungszone angepasst werden.

6.5 Phasenumwandlung unter zyklischer Belastung

Das Materialverhalten unter tribologischen Bedingungen wurde anhand von zyklischer Belastung mit einem sphärischen Indenter an zwei Y-TZP-Varianten untersucht. Die beiden untersuchten Probenmaterialien, Y-TZP-E und HY-TZP-E unterschieden sich dabei aufgrund des unterschiedlichen Herstellungsprozesses in erster Linie in Bezug auf ihre Korngröße und, in Folge davon, die Transformierbarkeit der tetragonalen Phase. Zyklische Belastungen mit einer Maximalkraft von 500 N und $5 \cdot 10^5$ bis $5 \cdot 10^6$ Wiederholungen wurden sowohl unter trockenen (Laborluft) als auch unter wassergeschmierten Bedingungen durchgeführt.

Generell zeigte sich in allen Fällen zunächst ein grundsätzlich ähnliches Schadensbild: um das Zentrum des indentierten Bereichs bildete sich jeweils eine ringförmige Zone mit oberflächlicher Schädigung der Keramik in Form von radialem Reibverschleiß heraus. Die Größe dieser Zone ist übereinstimmend mit der theoretisch ermittelten Größe der so genannten micro-slip Zone, in der es aufgrund der unterschiedlichen E-Moduln von Indenter und Platte beim Lastwechsel zu einer Gleitbewegung kommt. Der Reibverschleiß nimmt mit steigender Zyklenzahl zu.

Anhand der Phasenanalyse mittels Ramanspektroskopie und den REM-Untersuchungen an FIB-Querschnitten konnte gezeigt werden, dass Phasenumwandlung und Reibverschleiß eng miteinander verknüpft sind. Phasenumwandlung war stets nur in der micro-slip Zone nachweisbar, wo oberflächliche Scherspannungen durch die Gleitbewegung erzeugt werden. Die Tatsache, dass die Phasenumwandlung nur in räumlich sehr begrenzten Bereichen auftritt, legt nahe, dass Fehler in der Mikrostruktur zu einer Spannungskonzentration führen, in deren Folge dann erst die Phasenumwandlung ablaufen kann.

Unter Wasserschmierung waren sowohl Reibverschleiß als auch Phasenumwandlung im Vergleich zur trockenen Belastung geringer ausgeprägt. Die naheliegende Erklärung dafür ist, dass das Wasser als Schmiermittel die oberflächlichen Scherkräfte reduziert. Ein Einfluss von chemisch induzierter Phasenumwandlung durch die Anwesenheit von Wasser konnte in den hier durchgeführten Experimenten nicht festgestellt werden. Die Degradation läuft unter den hier vorherrschenden Temperaturen schlicht zu langsam ab. In Anwendungsfällen mit höheren Wassertemperaturen darf LTD jedoch nicht außer Acht gelassen werden.

Y-TZP-E, welches eine etwas höhere Korngröße und damit höhere Transformierbarkeit hat, zeigte unter zyklischer Belastung die geringere Verschleißbeständigkeit. Auch frühere Untersuchungen konnten bereits einen Zusammenhang zwischen Korngröße und Verschleiß in ZrO_2 -Keramiken feststellen [28, 159]. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die spannungsinduzierte Phasenumwandlung geschwächt wird und somit zu stärkerem Verschleiß neigt. Verdeutlicht wird dieser Zusammenhang durch das Verschleißverhalten des hydrothermal gealterten Y-TZP-E, wo die geringe Verschleißbeständigkeit der umgewandelten Zone anhand von Kornausbrüchen und signifikanter plastischer Deformation klar erkennbar ist. In Bezug auf den Reibverschleiß wirkt sich die Phasenumwandlung also eindeutig negativ auf das tribologische Verhalten von Y-TZP aus.

Eine beginnende ringförmige Rissbildung am äußeren Rand der Eindruckzone war dagegen nur im feinkörnigeren HY-TZP-E zu erkennen. Diese Beobachtung kann so interpretiert werden, dass in Y-TZP-E die Rissbildung durch die effektivere

Umwandlungsverstärkung unterdrückt werden kann, in HY-TZP-E jedoch nicht. In dieser Hinsicht kann sich spannungsinduzierte Phasenumwandlung also unter Umständen dennoch positiv auf das Verhalten unter tribologischer Belastung auswirken.

Bezogen auf die Langzeitstabilität von Y-TZP-Keramiken unter tribologischer Belastung, muss jedoch insgesamt von einer überwiegend negativen Auswirkung der spannungsinduzierten Phasenumwandlung ausgegangen werden. Die hier durchgeführten Experimente zeigen, dass durch oberflächliche Scherspannungen induzierte t-m Phasenumwandlung erhöhten Reibverschleiß zur Folge hat. Insbesondere im Hinblick auf lange Standzeiten ist zu erwarten, dass ausgedehnte Bereiche mit hohen monoklinen Phasenanteilen den Verschleißmechanismus stark beeinflussen und durch Kornausbrüche auch zur Abgabe von Verschleißprodukten in die Umgebung beitragen, was vor allem für biokeramische Anwendungen problematisch ist.

7 Schlussfolgerungen

In dieser Arbeit wurde das Phasenumwandlungsverhalten verschiedener 3Y-TZP Keramiken unter dem Einfluss von hydrothermaler Alterung, uniaxialer Spannung bei Raumtemperatur sowie unter dem kombinierten Einfluss von Wasser und uniaxialer Spannung von bis zu 400 MPa bei 80 °C untersucht. Zusätzlich dazu wurden zyklisch in trockener und wässriger Umgebung belastete 3Y-TZP Proben analysiert, um Erkenntnisse über den Einfluss der t-m Phasenumwandlung auf das tribologische Verhalten zu gewinnen.

Unter Hydrothermalalterung ohne externe Spannungen zeigten die Keramiken das bekannte Verhalten, welches sich durch zunächst oberflächliche t-m-Phasenumwandlung unter Ausbildung einer umgewandelten Schicht auszeichnet, die dann im weiteren Verlauf, einem linearen Zeitgesetz folgend, in die Tiefe wächst. Dabei zeigte sich, dass mechanisch bearbeitete und anschließend regenerierte Proben zu Beginn deutlich geringere Umwandlungsraten aufweisen, als nicht regenerierte Proben. Diese Unterschiede lassen sich durch mikrostrukturelle Veränderungen durch den Bearbeitungsprozess erklären.

Weiter konnte durch in-situ Phasenanalysen an 3Y-TZP unter Biegebelastung gezeigt werden, dass bei Raumtemperatur Zugspannungen unterhalb der Biegefestigkeit keine t-m-Phasenumwandlung induzieren. Eine direkte Nukleation der monoklinen Phase, allein durch das Auftreten von Zugspannungen, ist bei angemessener Dimensionierung der keramischen Komponenten unter Anwendungsbedingungen demzufolge nicht zu erwarten.

Unter der Kombination von uniaxialer Spannung und Hydrothermalalterung konnte ebenfalls kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Art und Höhe der angelegten externen Spannungen und der Phasenumwandlungsrate festgestellt werden. Zwar deuten leicht erhöhte Umwandlungsraten auf den unter Zugspannung stehenden Flächen einen geringen Einfluss von Zugbelastung auf die Phasenumwandlung an, die Differenz der umgewandelten Anteile zwischen den verschiedenen Spannungszuständen war aber insgesamt nur äußerst gering und überstieg kaum die normalen statistischen Schwankungen. Die Umwandlungsrate unter Druckspannung blieb gegenüber dem spannungsfreien Zustand generell unverändert. Entgegen den Erwartungen aus theoretischen Überlegungen war somit unter den hier untersuchten Bedingungen kein signifikanter Einfluss von externen Spannungen auf die Niedertemperaturdegradation in 3Y-TZP festzustellen.

Im Fall der zyklischen Belastung mit einem sphärischen Indenter trat Phasenumwandlung vornehmlich in Bereichen mit hoher oberflächlicher Schubbelastung auf. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den theoretischen Modellen zur spannungsinduzierten t-m Phasenumwandlung, die eine besonders hohe Sensitivität gegenüber Schubspannungen vorhersagen. Ein Einfluss von Druck- oder Zugspannungen auf die Phasenstabilität konnte auch hier nicht festgestellt werden. Unter Wasserschmierung waren die umgewandelten Phasenanteile gegenüber der trockenen Belastung geringer, was auf die Reduzierung der oberflächlichen Scherkräfte durch einen Wasserfilm zwischen Indenter und Platte zurückgeführt werden kann.

Im Hinblick auf typische Anwendungsfelder von 3Y-TZP, in denen eine Kombination von Niedertemperaturdegradation und mechanischer Belastung zu erwarten ist, kann auf Basis der hier gewonnenen Ergebnisse geschlossen werden, dass externe Zug- und Druckspannungen mit niedrigen Beträgen sich nicht

verstärkend auf die Degradation auswirken. Um jedoch völlig ausschließen zu können, dass Niedertemperaturdegradation durch externe Spannungen ausgelöst oder beschleunigt wird, sind weitere experimentelle Studien nötig. Zum einen müssen dabei unbedingt Schubspannungen berücksichtigt werden, welche sich unter zyklischer Belastung als Auslöser für die t-m-Phasenumwandlung herausgestellt haben. Zum anderen sind auch Experimente mit höheren Spannungsbeträgen nötig, als sie in dieser Arbeit durchgeführt werden konnten.

8 Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Degradationsversuche hauptsächlich unter statischer, uniaxialer Spannung durchgeführt. In realen technischen oder medizinischen Anwendungen, insbesondere im Bereich der Dentalkeramik, sind 3Y-TZP Werkstoffe jedoch häufig zyklischer Belastungen ausgesetzt, wie sie in den tribologischen Experimenten simuliert wurden. Die dabei auftretenden Spannungen beschränken sich dabei in aller Regel nicht auf einfache uniaxiale Zug- und Druckspannungen, sondern umfassen nahezu immer auch Schubspannungen. Aufgrund des hohen Scherdehnungsanteils der Umwandlungsdeformation ist die t-m-Phasenumwandlung empfänglich für den Einfluss dieser Schubspannungen, so dass die Nukleation oder das Wachstum monokliner Keime mit Sicherheit begünstigt wird.

Um das Verhalten von Y-TZP-Materialien unter solchen Bedingungen realistischer einschätzen zu können, sind neuartige Experimente notwendig, in denen kontrollierte Scherspannungszustände dargestellt werden können, um die Phasenumwandlung unter diesen Bedingungen zu beobachten und dabei die kritischen Schubspannungsbeträge zu ermitteln. Ein experimentelles Konzept, welches diesen Anforderungen gerecht wird, wurde im Rahmen dieser Arbeit bereits erdacht, konnte jedoch nicht mehr realisiert werden.

Das erdachte Konzept für den Versuchsaufbau ist in Abbildung 50 dargestellt. Es umfasst eine spezielle Testeinrichtung, die auf einem handelsüblichen Niederzugschraubstock basiert, jedoch durch einige Ergänzungen an die experimentellen Anforderungen angepasst werden müsste. In Kombination mit einer speziellen Probengeometrie ließen sich damit kontrollierte Scherspannungen von bis zu mehreren hundert Megapascal erzeugen, abhängig von der Stabilität und Nachgiebigkeit des Schraubstocks. Die zu erwartende Schubspannungsverteilung ist in Abbildung 51 anhand einer FE-Simulation gegeben.

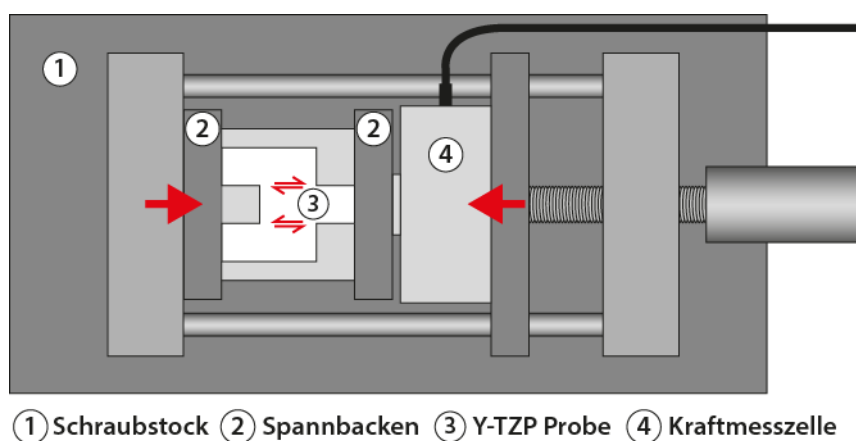


Abbildung 50: Schemazeichnung des erdachten Versuchsaufbaus zur Untersuchung von spannungsinduzierter Phasenumwandlung unter Schubspannung.

Die geometrische Anordnung wurde dabei so gewählt, dass die Schubspannungen auch an der Oberfläche auftreten, wodurch der Bereich der maximalen Spannungen für die in-situ Phasenanalyse mit μ -XRD oder Ramanspektroskopie zugänglich wäre. Auch für optische Analysen könnte der Aufbau entsprechend eingesetzt werden.

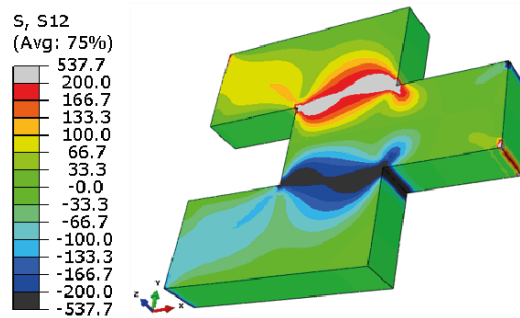


Abbildung 51: FE-Spannungssimulation mit Abaqus für die speziellen Y-TZP-Proben. Die Normalspannung in der hier gezeigten Simulation wurde zur Veranschaulichung auf 5000N festgelegt. FE-Simulation durchgeführt von Rahul Raga am Fraunhofer IWM Freiburg.

Die spezielle Probengeometrie wäre darüber hinaus geeignet, um Alterungsexperimente unter dem kombinierten Einfluss von Hydrothermalalterung und Schubbelastung zu realisieren. Dafür wäre der in Kapitel 3.1.3 dieser Arbeit beschriebene Versuchsaufbau ebenfalls geeignet. Lediglich die Belastungseinheit müsste leicht modifiziert werden, um die uniaxiale Druckbelastung der Spezialproben zu ermöglichen. Somit wären letztendlich

Die in-situ Beobachtung der Phasenumwandlung in 3Y-TZP mit Hilfe des speziellen Biegemoduls war zwar in dieser Arbeit nicht möglich, der experimentelle Aufbau bietet dennoch einen vielversprechenden Ansatz um weitere Studien zur spannungsinduzierten Phasenumwandlung durchzuführen. Mit speziellen kostabilisierten ZrO_2 -Keramiken existieren inzwischen vielversprechende Kandidaten, um die bisherigen Limitierungen durch die Festigkeits-Zähigkeits-Beziehungen zu überwinden [160]. Die direkte Messung der Phasenumwandlung unter definierten Spannungen könnte dabei einen sinnvollen Beitrag zum besseren Verständnis der grundlegenden Mechanismen leisten.

Um den Erfolg solcher Versuche zu ermöglichen, sind jedoch zunächst umfassende Voruntersuchungen notwendig, in denen unter anderem die Bruchzähigkeit, die Größe der Umwandlungszone und damit auch die zu erwartende kritische Umwandlungsspannung bestimmt werden. Auf diese Weise könnten die Versuchsbedingungen in den in-situ Experimenten deutlich besser definiert werden, was die Erfolgchancen dieser Versuche deutlich erhöhen sollte.

Unabhängig davon, ob sie durch hydrothermale Alterung oder durch die spannungsinduzierte Phasenumwandlung beim Bruch im Biegeversuch erzeugt wurde, stellte sich die Messung der Umwandlungszonengröße mit oberflächlichen XRD-Analysen in dieser Arbeit als generelles Problem heraus. So war die Bestimmung der Dicke nur in solchen Fällen möglich, in denen eine Kalibrierung anhand von Querschnitten bereits vorhanden war oder sich auf die entsprechende Situation übertragen ließ. Um künftig genauere Bestimmungen der umgewandelten Schichtdicke zu ermöglichen, sollte eine umfangreichere Kalibrierung der mit XRD gemessenen monoklinen Phasenanteile anhand von in Querschnitten direkt bestimmten Schichtdicken an verschiedenen Materialien durchgeführt werden.

Einen vielversprechenden Ansatz stellt zudem die Methode von Kosmač et al. [161] dar, welche auf dem physikalischen Ansatz der Absorption nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz beruht [162], jedoch nur für Röntgenbeugungsmessungen in Bragg-Brentano-Anordnung definiert ist. Hier wäre zu überprüfen, in wie fern sich

die mathematische Grundlage auf ein Mikrodiffraktometer mit vorgegebenem Einfallswinkel übertragen lässt.

9 Literaturverzeichnis

1. R. C. GARVIE, R. H. HANNINK & R. T. PASCOE, "Ceramic steel?," *Nature*, **258** [5537] S. 703-704 (1975).
2. I. BIRKBY & R. STEVENS, "Applications of zirconia ceramics," *Key Engineering Materials*, **122** S. 527-552 (1996).
3. J. D. McCULLOUGH & K. N. TRUEBLOOD, "The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO₂)," *Acta Crystallographica*, **12** [7] S. 507-511 (1959).
4. K. YARDLEY, "The Structure of Baddeleyite and of Prepared Zirconia," *Mineralogical Magazine*, **21** [115] S. 169-175 (1926).
5. L. B. CHEN, "Yttria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings - A Review," *Surface Review & Letters*, **13** [5] S. 535-544 (2006).
6. V. ALEKSANDROV, V. OSIKO, A. PROKHOROV & V. TATARINTSEV, "New technique of the synthesis of refractory single crystals and molten ceramic materials," *Vestnik Akademii Nauk SSSR* [12] S. 29-39 (1973).
7. K. KOBAYASHI, H. KUWAJIMA & T. MASAKI, "Phase change and mechanical properties of ZrO₂-Y₂O₃ solid electrolyte after ageing," *Solid State Ionics*, **3-4** S. 489-493 (1981).
8. J. CHEVALIER, "Low-Temperature Aging of Y-TZP Ceramics," *J Am Ceram Soc*, **82** [8] S. 2150-2154 (1999).
9. J. L. MASONIS, R. B. BOURNE, M. D. RIES, R. W. McCALDEN, A. SALEHI & D. C. KELMAN, "Zirconia femoral head fractures: A clinical and retrieval analysis," *The Journal of Arthroplasty*, **19** [7] S. 898-905 (2004).
10. J. CHEVALIER, "What future for zirconia as a biomaterial?," *Biomaterials*, **27** [4] S. 535-543 (2006).
11. J. CHEVALIER & L. GREMILLARD, "Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years," *J Eur Ceram Soc*, **29** [7] S. 1245-1255 (2009).
12. F. KERN, "2.75Yb-TZP Ceramics with High Strength and Aging Resistance," *Journal of Ceramic Science and Technology*, **2** [3] S. 147-154 (2011).
13. M. SKOVGAARD, K. ALMDAL & A. VAN LELIEVELD, "Stabilization of metastable tetragonal zirconia nanocrystallites by surface modification," *Journal of Materials Science*, **46** [6] S. 1824-1829 (2011).
14. F. BOULC'H, L. DESSEMOND & E. DJURADO, "Delay of tetragonal-to-monoclinic transition in water vapour due to nanostructural effect," *J Eur Ceram Soc*, **24** S. 1181-1185 (2004).

15. A. PAUL, B. VAIDHYANATHAN & J. G. P. BINNER, "Hydrothermal Aging Behavior of Nanocrystalline Y-TZP Ceramics," *J Am Ceram Soc*, **94** [7] S. 2146-2152 (2011).
16. H. SCHUBERT & F. FREY, "Stability of Y-TZP during hydrothermal treatment: neutron experiments and stability considerations," *J Eur Ceram Soc*, **25** [9] S. 1597-1602 (2005).
17. J. CHEVALIER, L. GREMILLARD & S. DEVILLE, "Low-Temperature Degradation of Zirconia and Implications for Biomedical Implants," *Annual Review of Materials Research*, **37** [1] S. 1-32 (2007).
18. J. CHEVALIER, L. GREMILLARD, A. V. VIRKAR & D. R. CLARKE, "The Tetragonal Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends," *J Am Ceram Soc*, **92** [9] S. 1901-1920 (2009).
19. V. LUGHI & V. SERGO, "Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry," *Dental Materials*, **26** [8] S. 807-820 (2010).
20. S. LAWSON, "Environmental degradation of zirconia ceramics," *J Eur Ceram Soc*, **15** [6] S. 485-502 (1995).
21. M. CATTANI-LORENTE, S. S. SCHERRER, P. AMMANN, M. JOBIN & H. W. A. WISKOTT, "Low temperature degradation of a Y-TZP dental ceramic," *Acta Biomaterialia*, **7** [2] S. 858-865 (2011).
22. F. ZHANG, M. INOKOSHI, K. VANMEENSEL, B. VAN MEERBEEK, I. NAERT & J. VLEUGELS, "Lifetime estimation of zirconia ceramics by linear ageing kinetics," *Acta Materialia*, **92** S. 290-298 (2015).
23. R. H. J. HANNINK & M. V. SWAIN, "Metastability of the Martensitic Transformation in a 12 mol% Ceria-Zirconia Alloy: I, Deformation and Fracture Observations," *J Am Ceram Soc*, **72** [1] S. 90-98 (1989).
24. V. SERGO, D. R. CLARKE & W. POMPE, "Deformation Bands in Ceria-Stabilized Tetragonal Zirconia/Alumina: I, Measurement of Internal Stresses," *J Am Ceram Soc*, **78** [3] S. 633-640 (1995).
25. M. DORN, "Phasenumwandlungen in TZP-ZrO₂ Zirkonoxid durch lokale mechanische Belastung," 159 S. Institut für Geowissenschaften. Eberhard-Karls-Universität Tübingen, (2004).
26. T. DOUILLARD, J. CHEVALIER, A. DESCAMPS-MANDINE, I. WARNER, Y. GALAIS, P. WHITAKER, J. J. WU & Q. Q. WANG, "Comparative ageing behaviour of commercial, unworn and worn 3Y-TZP and zirconia-toughened alumina hip joint heads," *J Eur Ceram Soc*, **32** [8] S. 1529-1540 (2012).
27. L. GREMILLARD, L. MARTIN, L. ZYCH, E. CROSNIER, J. CHEVALIER, A. CHARBOUILLOT, P. SAINOT, J. ESPINOUSE & J. L. AURELLE, "Combining ageing and wear to assess the durability of zirconia-

based ceramic heads for total hip arthroplasty," *Acta Biomaterialia*, **9** [7] S. 7545-7555 (2013).

28. B. BASU, J. VLEUGELS & O. VAN DER BIEST, "Microstructure-toughness-wear relationship of tetragonal zirconia ceramics," *J Eur Ceram Soc*, **24** S. 2031-2040 (2004).

29. J. LI, L. ZHANG, Q. SHEN & T. HASHIDA, "Degradation of yttria stabilized zirconia at 370 K under a low applied stress," *Materials Science and Engineering: A*, **297** [1-2] S. 26-30 (2001).

30. D. K. SMITH & H. W. NEWKIRK, "The crystal structure of Baddeleyite (Monoclinic ZrO_2) and its Relation to the Polymorphism of ZrO_2 ," *Acta Crystallographica*, **18** S. 983-991 (1965).

31. G. TEUFER, "The crystal structure of tetragonal ZrO_2 ," *Acta Crystallographica*, **15** S. 1187 (1962).

32. D. K. SMITH & C. F. CLINE, "Verification of Existence of Cubic Zirconia at High Temperature," *J Am Ceram Soc*, **45** [5] S. 249-250 (1962).

33. A. H. HEUER, "Transformation Toughening in ZrO_2 -Containing Ceramics," *J Am Ceram Soc*, **70** [10] S. 689-698 (1987).

34. E. H. KISI & C. J. HOWARD, "Crystal Structures of Zirconia Phases and their Inter-Relation," *Key Engineering Materials*, **153-154** S. 1-36 (1998).

35. A. G. EVANS & A. H. HEUER, "REVIEW: Transformation Toughening in Ceramics: Martensitic Transformations in Crack-Tip Stress Fields," *J Am Ceram Soc*, **63** [5-6] S. 241-248 (1980).

36. B. BASU, "Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics," *International Materials Reviews*, **50** [4] S. 239-256 (2005).

37. C. J. HOWARD, E. H. KISI, R. B. ROBERTS & R. J. HILL, "Neutron Diffraction Studies of Phase Transformations between Tetragonal and Orthorhombic Zirconia in Magnesia-Partially-Stabilized Zirconia," *J Am Ceram Soc*, **73** [10] S. 2828-2833 (1990).

38. O. OHTAKA, S. KUME, T. IWAMI & K. URABE, "Synthesis of the Orthorhombic Phase of $2Y^*ZrO_2$," *J Am Ceram Soc*, **71** [3] S. C-164-C-166 (1988).

39. O. OHTAKA, T. YAMANAKA, S. KUME, E. ITO & A. NAVROTSKY, "Stability of Monoclinic and Orthorhombic Zirconia: Studies by High-Pressure Phase Equilibria and Calorimetry," *J Am Ceram Soc*, **74** [3] S. 505-509 (1991).

40. E. H. KISI, C. J. HOWARD & R. J. HILL, "Crystal Structure of Orthorhombic Zirconia in Partially Stabilized Zirconia," *J Am Ceram Soc*, **72** [9] S. 1757-1760 (1989).

41. D. BURKE & W. RAINFORTH, "Intermediate rhombohedral (r-ZrO₂) phase formation at the surface of sintered Y-TZP's," *Journal of Materials Science Letters*, **16** [11] S. 883-885 (1998).
42. H. HASEGAWA, "Rhombohedral Phase Produced in Abraded Surfaces of Partially Stabilized Zirconia (Psz)," *Journal of Materials Science Letters*, **2** [3] S. 91-93 (1983).
43. N. MITRA, K. VIJAYAN, B. N. P. BAI & S. K. BISWAS, "Phase Transformation Introduced by Mechanical and Chemical Surface Preparations of Tetragonal Zirconia Polycrystals," *J Am Ceram Soc*, **76** [2] S. 533-535 (1993).
44. D. J. KIM, H. J. JUNG & H. J. KIM, "t → r phase transformation of tetragonal zirconia alloys by grinding," *Journal of Materials Science Letters*, **14** [4] S. 285-288 (1995).
45. J. KONDOH, "Origin of the hump on the left shoulder of the X-ray diffraction peaks observed in Y₂O₃-fully and partially stabilized ZrO₂," *Journal of Alloys and Compounds*, **375** [1-2] S. 270-282 (2004).
46. F. A. KRÖGER & H. J. VINK, "Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids," S. 307-435. in *Solid State Physics, Vol. Volume 3*. Edited by S. FREDERICK AND T. DAVID. Academic Press, (1956).
47. R. RUH & H. J. GARRETT, "Nonstoichiometry of ZrO₂ and Its Relation to Tetragonal-Cubic Inversion in ZrO₂," *J Am Ceram Soc*, **50** [5] S. 257-261 (1967).
48. J. ABRIATA, J. GARCÉS & R. VERSACI, "The O– Zr (Oxygen-Zirconium) system," *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **7** [2] S. 116-124 (1986).
49. S. FABRIS, A. T. PAXTON & M. W. FINNIS, "A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only," *Acta Materialia*, **50** [20] S. 5171-5178 (2002).
50. P. LI, I. W. CHEN & J. E. PENNER-HAHN, "Effect of Dopants on Zirconia Stabilization—An X-ray Absorption Study: II, Tetravalent Dopants," *J Am Ceram Soc*, **77** [5] S. 1281-1288 (1994).
51. H. G. SCOTT, "Phase relationships in the zirconia-yttria system," *Journal of Materials Science*, **10** [9] S. 1527-1535 (1975).
52. R. H. J. HANNINK, P. M. KELLY & B. C. MUDDLE, "Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics," *J Am Ceram Soc*, **83** [3] S. 461-487 (2000).
53. P. F. BECHER & M. V. SWAIN, "Grain-Size-Dependent Transformation Behavior in Polycrystalline Tetragonal Zirconia," *J Am Ceram Soc*, **75** [3] S. 493-502 (1992).
54. R. CHAIM, A. H. HEUER & D. G. BRANDON, "Phase Equilibration in ZrO₂-Y₂O₃ Alloys by Liquid-Film Migration," *J Am Ceram Soc*, **69** [3] S. 243-248 (1986).

55. M. CHEN, B. HALLSTEDT & L. J. GAUCKLER, "Thermodynamic modeling of the ZrO₂-YO_{1.5} system," *Solid State Ionics*, **170** [3-4] S. 255-274 (2004).
56. P. DUWEZ, F. H. BROWN JR & F. ODELL, "The Zirconia-Yttria System," *Journal of the Electrochemical Society*, **98** S. 356 (1951).
57. M. JAYARATNA, M. YOSHIMURA & S. SOMIYA, "Subsolidus Phase Relations in the Pseudoternary System ZrO₂-YO_{1.5}-CrO_{1.5} in Air," *J Am Ceram Soc*, **67** [11] S. c240-c242 (1984).
58. F. F. LANGE, "Transformation-Toughened ZrO₂: Correlations between Grain Size Control and Composition in the System ZrO₂-Y₂O₃," *J Am Ceram Soc*, **69** [3] S. 240-242 (1986).
59. C. PASCUAL & P. DURÁN, "Subsolidus Phase Equilibria and Ordering in the System ZrO₂-Y₂O₃," *J Am Ceram Soc*, **66** [1] S. 23-27 (1983).
60. D. W. STRICKLER & W. G. CARLSON, "Ionic Conductivity of Cubic Solid Solutions in the System CaO—Y₂O₃—ZrO₂," *J Am Ceram Soc*, **47** [3] S. 122-127 (1964).
61. V. S. STUBICAN, R. C. HINK & S. P. RAY, "Phase Equilibria and Ordering in the System ZrO₂-Y₂O₃," *J Am Ceram Soc*, **61** [1-2] S. 17-21 (1978).
62. Y. SUZUKI & T. KOHZAKI, "Electrical conduction behavior and phase transition of Y₂O₃-stabilized ZrO₂," *Solid State Ionics*, **59** [3] S. 307-312 (1993).
63. T. YAGI, A. SAIKK, N. ISHZAWA, N. MIZLTANI & M. KATO, "Analytical Electron Microscopy of Yttria Partitioning in the Yttria-Partially-Stabilized Zirconia Crystal," *J Am Ceram Soc*, **69** [1] S. C-3-C-4 (1986).
64. M. YASHIMA, K. OHTAKE, H. ARASHI, M. KAKIHANA & M. YOSHIMURA, "Determination of cubic-tetragonal phase-boundary in Zr_{1-X}YXO_{2-X/2} solid solutions by Raman Spectroscopy," *Journal of Applied Physics*, **74** [12] S. 7603-7605 (1993).
65. M. YASHIMA, S. SASAKI, M. KAKIHANA, Y. YAMAGUCHI, H. ARASHI & M. YOSHIMURA, "Oxygen-induced structural change of the tetragonal phase around the tetragonal-cubic phase boundary in ZrO₂-YO_{1.5} solid solutions," *Acta Crystallographica B*, **50** S. 663-672 (1994).
66. O. FABRICHNAYA & F. ALDINGER, "Assessment of thermodynamic parameters in the system ZrO₂-Y₂O₃-Al₂O₃," *Zeitschrift für Metallkunde*, **95** [1] S. 27-39 (2004).
67. N. S. JACOBSON, Z. K. LIU, L. KAUFMAN & F. ZHANG, "Thermodynamic modeling of the YO_{1.5}-ZrO₂ system," *J Am Ceram Soc*, **87** [8] S. 1559-1566 (2004).
68. M. YASHIMA, M. KAKIHANA & M. YOSHIMURA, "Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application," *Solid State Ionics*, **86-88** [Part 2] S. 1131-1149 (1996).

69. M. YOSHIMURA, "Phase Stability of Zirconia," *American Ceramic Society Bulletin*, **67** [12] S. 1950-1955 (1988).
70. O. FABRICHNAYA, C. WANG, M. ZINKEVICH, F. ALDINGER & C. LEVI, "Phase equilibria and thermodynamic properties of the ZrO_2 - $GdO_{1.5}$ - $YO_{1.5}$ system," *Journal of Phase Equilibria* **26** S. 591-604 (2005).
71. D. M. LIPKIN, J. A. KROGSTAD, Y. GAO, C. A. JOHNSON, W. A. NELSON & C. G. LEVI, "Phase Evolution upon Aging of Air-Plasma Sprayed t'-Zirconia Coatings: I—Synchrotron X-Ray Diffraction," *J Am Ceram Soc*, **96** [1] S. 290-298 (2013).
72. A. H. HEUER, R. CHAIM & V. LANTERI, "The displacive cubic \rightarrow tetragonal transformation in ZrO_2 alloys," *Acta Metallurgica*, **35** [3] S. 661-666 (1987).
73. J. A. KROGSTAD, R. M. LECKIE, S. KRÄMER, J. M. CAIRNEY, D. M. LIPKIN, C. A. JOHNSON & C. G. LEVI, "Phase Evolution upon Aging of Air Plasma Sprayed t'-Zirconia Coatings: II—Microstructure Evolution," *J Am Ceram Soc*, **96** [1] S. 299-307 (2013).
74. D. L. PORTER & A. H. HEUER, "Mechanisms of Toughening Partially Stabilized Zirconia (PSZ)," *J Am Ceram Soc*, **60** [47] S. 183-184 (1977).
75. D. J. GREEN, R. H. HANNINK & M. V. SWAIN, "Transformation Toughening of Ceramics," 232. CRC Press: Boca Raton, Fla., (1989).
76. J. W. HUTCHINSON, "Mechanisms of toughening in ceramics," S. 139-144. in *Theoretical and Applied Mechanics*. Edited by P. GERMAIN, M. PIAU, AND D. CAILLERIE. Elsevier Science Publishers B. V. , North-Holland, (1989).
77. P. M. KELLY & L. R. FRANCIS ROSE, "The martensitic transformation in ceramics -- its role in transformation toughening," *Progress in Materials Science*, **47** [5] S. 463-557 (2002).
78. F. F. LANGE, "Transformation toughening: Part I," *Journal of Materials Science*, **17** [1] S. 225-234 (1982).
79. B. BASU, J. VLEUGELS & O. VAN DER BIEST, "Transformation behavior of yttria stabilized tetragonal zirconia polycrystal—TiB₂ composites," *Journal of materials research*, **16** [07] S. 2158-2169 (2001).
80. A. SURESH, M. J. MAYO, W. D. PORTER & C. J. RAWN, "Crystallite and Grain-Size-Dependent Phase Transformation in Yttria-Doped Zirconia," *J Am Ceram Soc*, **86** [2] S. 360-362 (2003).
81. R. M. McMEEKING & A. G. EVANS, "Mechanics of Transformation-Toughening in Brittle Materials," *J Am Ceram Soc*, **65** [5] S. 242-246 (1982).
82. B. BUDIANSKY, J. HUTCHINSON & J. LAMBROPOULOS, "Continuum theory of dilatant transformation toughening in ceramics," *International Journal of Solids and Structures*, **19** [4] S. 337-355 (1983).

83. A. G. EVANS & R. M. CANNON, "Overview no. 48: Toughening of brittle solids by martensitic transformations," *Acta Metallurgica*, **34** [5] S. 761-800 (1986).
84. I.-W. CHEN & P. E. REYES-MOREL, "Implications of Transformation Plasticity in ZrO₂-Containing Ceramics: I. Shear and Dilatational Effects.," *J Am Ceram Soc*, **69** [3] S. 181-189 (1986).
85. D. R. CLARKE & F. ADAR, "Measurement of the Crystallographically Transformed Zone Produced by Fracture in Ceramics Containing Tetragonal Zirconia," *J Am Ceram Soc*, **65** [6] S. 284-288 (1982).
86. M. NAWA, K. YAMADA & N. KURIZOE, "Effect of the t-m transformation morphology and stress distribution around the crack path on the measured toughness of zirconia ceramics: A case study on Ce-TZP/alumina nanocomposite," *J Eur Ceram Soc*, **33** [3] S. 521-529 (2013).
87. A. G. EVANS, "Perspective on the Development of High-Toughness Ceramics," *J Am Ceram Soc*, **73** [2] S. 187-206 (1990).
88. A. A. GRIFFITH, "The Phenomena of Rupture and Flow in Solids," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*, **221** S. 163-198 (1921).
89. E. OROWAN, "Fracture and strength of solids," *Reports on Progress in Physics*, **12** [1] S. 185 (1949).
90. J. R. KELLY & I. DENRY, "Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview," *Dental Materials*, **24** [3] S. 289-298 (2008).
91. M. V. SWAIN & L. R. F. ROSE, "Strength Limitations of Transformation-Toughened Zirconia Alloys," *J Am Ceram Soc*, **69** [7] S. 511-518 (1986).
92. M. V. SWAIN & R. H. J. HANNINK, "R-curve behavior in zirconia ceramics," *Adv. Ceram.*, **12225** S. (1984).
93. J. EICHLER, U. EISELE & J. RÖDEL, "Mechanical Properties of Monoclinic Zirconia," *J Am Ceram Soc*, **87** [7] S. 1401-1403 (2004).
94. D. B. MARSHALL, "Strength Characteristics of Transformation-Toughened Zirconia," *J Am Ceram Soc*, **69** [3] S. 173-180 (1986).
95. K. TSUKUMA, K. UEDA & M. SHIOMI, "Mechanical properties of isostatically hot-pressed zirconia (yttria)/alumina composites." in 38th Annual Pacific Coast Regional Meeting of the American Ceramic Society. Irvine, CA, 1985.
96. A. V. VIRKAR & R. L. K. MATSUMOTO, "Ferroelastic domain switching as a toughening mechanism in tetragonal zirconia," *J Am Ceram Soc*, **69** [10] S. C224 - C226 (1986).

97. M. YOSHIMURA, T. NOMA, K. KAWABATA & S. SMIYA, "Role of H₂O on the degradation process of Y-TZP," *Journal of Materials Science Letters*, **6** [4] S. 465-467 (1987).
98. X. GUO, "On the degradation of zirconia ceramics during low-temperature annealing in water or water vapor," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **60** [4] S. 539-546 (1999).
99. X. GUO, "Property Degradation of Tetragonal Zirconia Induced by Low-Temperature Defect Reaction with Water Molecules," *Chem. Mater.*, **16** S. 3988-3994 (2004).
100. J. CHEVALIER, L. GREMILLARD, A. V. VIRKAR & D. R. CLARKE, "The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends," *J Am Ceram Soc*, **92** [9] S. 1901-1920 (2009).
101. J. CHEVALIER, K. P. LOH, L. GREMILLARD, S. MEILLE & E. ADOLFSON, "Low-temperature degradation in Zirconia with a porous surface," *Acta Biomaterialia*, **7** S. 2986-2993 (2011).
102. X. GUO & T. SCHÖBER, "Water Incorporation in Tetragonal Zirconia," *J Am Ceram Soc*, **87** [4] S. 746-748 (2004).
103. M. YOSHIMURA, T. NOMA, K. KAWABATA & S. SOMIYA, "Role of H₂O on the degradation process of Y-TZP," *Journal of Materials Science Letters*, **6** [4] S. 465-467 (1987).
104. T. DUONG, A. M. LIMARGA & D. R. CLARKE, "Diffusion of Water Species in Yttria-Stabilized Zirconia," *J Am Ceram Soc*, **92** [11] S. 2731-2737 (2009).
105. J. A. MUÑOZ-TABARES, E. JIMÉNEZ-PIQUÉ & M. ANGLADA, "Subsurface evaluation of hydrothermal degradation of zirconia," *Acta Materialia*, **59** [2] S. 473-484 (2011).
106. M. KEUPER, C. BERTHOLD & K. G. NICKEL, "Long-time aging in 3 mol.% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals at human body temperature," *Acta Biomaterialia*, **10** [2] S. 951-959 (2014).
107. R. C. GARVIE & P. S. NICHOLSON, "Phase Analysis in Zirconia Systems," *J Am Ceram Soc*, **55** [6] S. 303-305 (1972).
108. H. TORAYA, M. YOSHIMURA & S. SOMIYA, "Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal ZrO₂ System by X-Ray Diffraction," *J Am Ceram Soc*, **67** [6] S. C-119-C-121 (1984).
109. W. A. JOHNSON & R. F. MEHL, "Reaction Kinetics in processes of nucleation and growth," *Transactions of American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, **135** S. 416-458 (1939).
110. J. CHEVALIER, S. GRANDJEAN, M. KUNTZ & G. PEZZOTTI, "On the kinetics and impact of tetragonal to monoclinic transformation in an alumina/zirconia composite for arthroplasty applications," *Biomaterials*, **30** [29] S. 5279-5282 (2009).

111. P. FABBRI, C. PICONI, E. BURRESI, G. MAGNANI, F. MAZZANTI & C. MINGAZZINI, "Lifetime estimation of a zirconia–alumina composite for biomedical applications," *Dental Materials*, **30** [2] S. 138-142 (2014).
112. H. TSUBAKINO, M. HAMAMOTO & R. NOZATO, "Tetragonal-to-monoclinic phase transformation during thermal cycling and isothermal ageing in yttria-partially stabilized zirconia," *Journal of Materials Science*, **26** [20] S. 5521-5526 (1991).
113. H. TSUBAKINO, K. SONODA & R. NOZATO, "Martensite transformation behaviour during isothermal ageing in partially stabilized zirconia with and without alumina addition," *Journal of Materials Science Letters*, **12** [3] S. 196-198 (1993).
114. M. KEUPER, K. EDER, C. BERTHOLD & K. G. NICKEL, "Direct evidence for continuous linear kinetics in the low-temperature degradation of Y-TZP," *Acta Biomaterialia*, **9** [1] S. 4826-4835 (2013).
115. K. G. NICKEL, M. KEUPER & C. BERTHOLD, "The long-time low-temperature degradation ("LTD") kinetics in 3Y-TZP bioceramics," *Key Engineering Materials*, **529-530** S. 589-594 (2013).
116. M. DEHESTANI & E. ADOLFSSON, "Phase Stability and Mechanical Properties of Zirconia and Zirconia Composites," *International Journal of Applied Ceramic Technology* S. (2013).
117. S. LAWSON & P. A. SMITH, "A New Technique for Monitoring Aging in Yttria–Tetragonal Zirconia Polycrystals," *J Am Ceram Soc*, **76** [12] S. 3170-3172 (1993).
118. J.-D. LIN & J.-G. DUH, "The use of X-ray line profile analysis in the tetragonal to monoclinic phase transformation of ball milled, as-sintered and thermally aged zirconia powders," *Journal of materials science*, **32** [18] S. 4901-4908 (1997).
119. V. SERGO, D. R. CLARKE & W. POMPE, "Deformation Bands in Ceria-stabilized Tetragonal Zirconia-Alumina. I. Measurement of Internal Stresses," *J Am Ceram Soc*, **78** [3] S. 633-640 (1995).
120. V. SERGO, "Room-Temperature Aging of Laminate Composites of Alumina/3-mol%-Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals," *J Am Ceram Soc*, **87** [2] S. 247-253 (2004).
121. V. SERGO, D. M. LIPKIN, G. D. PORTU & D. R. CLARKE, "Edge Stresses in Alumina/Zirconia Laminates," *J Am Ceram Soc*, **80** [7] S. 1633-1638 (1997).
122. M. VABLE, "Mechanics of Materials," 774 S. 1 ed. Oxford University Press, (2002).
123. P. HAGEDORN, "Schubspannungen infolge Querkraft bei Biegung," S. 16. in Technische Mechanik, Band 2: Festigkeitslehre. Harri Deutsch, Frankfurt am Main, (2006).

124. H. HERTZ, "Über die Berührung fester elastischer Körper," *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, **92** S. 16 (1882).
125. B. R. LAWN, "Indentation of Ceramics with Spheres: A Century after Hertz," *J Am Ceram Soc*, **81** [8] S. 1977-1994 (1998).
126. Y. W. RHEE, H. W. KIM, Y. DENG & B. R. LAWN, "Brittle fracture versus quasi plasticity in ceramics: a simple predictive index," *J Am Ceram Soc*, **84** [3] S. 561-565 (2001).
127. K. L. JOHNSON, "Contact mechanics." Cambridge University Press, (1985).
128. M. H. ZHU & Z. R. ZHOU, "An experimental study on radial fretting behaviour," *Tribology International*, **34** [5] S. 321-326 (2001).
129. L. A. GIANNUZZI & J. R. MICHAEL, "Comparison of Channeling Contrast between Ion and Electron Images," *Microscopy and Microanalysis*, **19** [2] S. 344-349 (2013).
130. C. BERTHOLD, A. BJEUMIKHOV & L. BRÜGEMANN, "Fast XRD² Microdiffraction with Focusing X-Ray Microlenses," *Part Part Syst Char*, **26** [3] S. 107-111 (2009).
131. J. A. KROGSTAD, M. LEPPLE, Y. GAO, D. M. LIPKIN & C. G. LEVI, "Effect of Yttria Content on the Zirconia Unit Cell Parameters," *J Am Ceram Soc*, **94** [12] S. 4548-4555 (2011).
132. H. TORAYA, "Effect of YO1.5 Dopant on Unit-Cell Parameters of ZrO₂ at Low Contents of YO1.5," *J Am Ceram Soc*, **72** [4] S. 662-664 (1989).
133. C. J. HOWARD & R. J. HILL, "The polymorphs of zirconia: phase abundance and crystal structure by Rietveld analysis of neutron and X-ray diffraction data," *Journal of Materials Science*, **26** [1] S. 127-134 (1991).
134. S. NAKASHIMA & H. HARIMA, "Raman Investigations of SiC Polytypes," *Physica Status Solidi A*, **162** S. 39-64 (1997).
135. V. PRESSER, M. KEUPER, C. BERTHOLD & K. G. NICKEL, "Experimental Determination of the Raman Sampling Depth in Zirconia Ceramics," *Applied Spectroscopy*, **63** [11] S. 1288-1292 (2009).
136. ASTM C1161-02c Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature. (1998).
137. ASTM C 1327-03 Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics (2003).
138. G. R. ANSTIS, P. CHANTIKUL, B. R. LAWN & D. B. MARSHALL, "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements," *J Am Ceram Soc*, **64** [9] S. 533-538 (1981).

139. D. MUNZ & T. FETT, "Mechanisches Verhalten Keramischer Werkstoffe," 250 **Vol. 8**. Springer-Verlag: Berlin, (1989).
140. A. G. EVANS & E. A. CHARLES, "Fracture Toughness Determinations by Indentation," *J Am Ceram Soc*, **59** [7-8] S. 371-372 (1976).
141. J. LANKFORD, "Indentation microfracture in the Palmqvist crack regime: implications for fracture toughness evaluation by the indentation method," *Journal of Materials Science Letters*, **1** [11] S. 493-495 (1982).
142. M. T. LAUGIER, "New formula for indentation toughness in ceramics," *Journal of Materials Science Letters*, **6** [3] S. 355-356 (1987).
143. K. NIIHARA, R. MORENA & D. P. H. HASSELMAN, "Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios," *Journal of Materials Science Letters*, **1** [1] S. 13 - 16 (1982).
144. K. NIIHARA, R. MORENA & D. P. H. HASSELMAN, "Further Reply to "Comment on 'Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: The Median/Radial Crack System'"", *J Am Ceram Soc*, **65** [7] S. c116-c116 (1982).
145. D. K. SHETTY, I. G. WRIGHT, P. N. MINCER & A. H. CLAUER, "Indentation fracture of WC-Co cermets," *Journal of Materials Science*, **20** [5] S. 1873-1882 (1985).
146. R. DANZER & T. LUBE, "Werkstoffprüfung keramischer Werkstoffe - ein Überblick," S. 245-254. in *Werkstoffprüfung 2014*. Edited by M. POHL. Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH, Berlin, 2004.
147. R. F. COOK & G. M. PHARR, "Direct Observation and Analysis of Indentation Cracking in Glasses and Ceramics " *J Am Ceram Soc*, **73** [4] S. 787-817 (1990).
148. ASTM E 1876-01 Standard test method for dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation Technique of Vibration (2001).
149. DIN, "Hochleistungskeramik - Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur - Teil 1: Bestimmung der Biegefestigkeit." in, **Vol. EN 843-1:2006**. Beuth, Berlin, 2008.
150. C. SCHRÖDER, A. RENZ, C. KOPLIN & A. KAILER, "Assessment of low-temperature degradation of Y-TZP ceramics based on Raman-spectroscopic analysis and hardness indentation," *J Eur Ceram Soc*, **34** [16] S. 4311-4319 (2014).
151. C. SCHRÖDER, T. KIEMLE, C. BERTHOLD, A. KAILER & K. G. NICKEL, "Cyclic contact loading of Y-TZP ceramics with spherical SiC shape under ambient air and water-lubricated conditions," *Journal of the European Ceramic Society (submitted)* S. (2016).

152. P. J. WHALEN, F. REIDINGER & R. F. ANTRIM, "Prevention of Low-Temperature Surface Transformation by Surface Recrystallization in Yttria-Doped Tetragonal Zirconia," *J Am Ceram Soc*, **72** [2] S. 319-321 (1989).
153. J. J. ROA, M. TURON-VINAS & M. ANGLADA, "Surface grain size and texture after annealing ground zirconia," *J Eur Ceram Soc*, **36** [6] S. 1519-1525 (2016).
154. L. HALLMANN, A. MEHL, P. ULMER, E. REUSSER, J. STADLER, R. ZENOBI, B. STAWARCZYK, M. ÖZCAN & C. H. F. HÄMMERLE, "The influence of grain size on low-temperature degradation of dental zirconia," *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* S. (2012).
155. J. F. JUE, J. CHEN & A. V. VIRKAR, "Low-Temperature Aging of t'-Zirconia: The Role of Microstructure on Phase Stability," *J Am Ceram Soc*, **74** [8] S. 1811-1820 (1991).
156. A. W. PATERSON & R. STEVENS, "Preferred Orientation of the Transformed Monoclinic Phase in Fracture Surfaces of Y-TZP Ceramics," *International Journal of High Technology Ceramics*, **2** S. 135-142 (1986).
157. F. REIDINGER & P. J. WHALEN, "Texture on ground, fractured and aged Y-TZP surfaces," *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **78** S. 25-33 (1987).
158. S. DEVILLE, G. GUÉNIN & J. CHEVALIER, "Martensitic transformation in zirconia : Nanometer scale prediction and measurement of transformation induced relief," *Acta Materialia*, **52** S. 5697-5707 (2004).
159. Y. HE, L. WINNUBST, A. J. BURGGRAAF, H. VERWEIJ, P. G. T. VAN DER VARST & B. DE WITH, "Grain-Size Dependence of Sliding Wear in Tetragonal Zirconia Polycrystals," *J Am Ceram Soc*, **79** [12] S. 3090-3096 (1996).
160. F. KERN, "Ytterbia–neodymia–costabilized TZP—Breaking the limits of strength–toughness correlations for zirconia?," *J Eur Ceram Soc*, **33** [5] S. 965-973 (2013).
161. T. KOSMAČ, R. WAGNER & N. CLAUSSEN, "X-Ray Determination of Transformation Depths in Ceramics Containing Tetragonal ZrO₂," *J Am Ceram Soc*, **64** [4] S. c-72-c-73 (1981).
162. A. BEER, "Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten," *Annalen der Physik*, **162** S. 78-88 (1852).

Anhang A: Auflistung der an dieser Arbeit mitwirkenden Personen

Universitätsintern:

- Barbara Maier (Feinmechaniker-Meisterin), Marco Kahlfuss (Feinwerkmechaniker): Konzeption, Planung und Herstellung von Komponenten, Hilfsmitteln und Werkzeugen für die experimentellen und analytischen Aufbauten
- Simone Schafflick (Präparatorin), Per Jeisecke (Präparator): Probenpräparation
- Philipp Kortenbruck (wiss. Hilfskraft), Raphael Vaudrin (wiss. Hilfskraft): Probenpräparation
- Frieder Lauxmann (wiss. Hilfskraft, Masterarbeit): Sinterung, Probenpräparation, Autoklavierung, Durchführung und Auswertung von XRD-Messungen
- Ann-Katrin Fetzer (wiss. Hilfskraft), Johannes Wolf (Masterarbeit): XRD-Messungen an Bruchflächen, RFDA-Messungen
- Manuel Löber (wiss. Hilfskraft): Dichtebestimmung nach dem Archimedes-Prinzip

Extern:

- Christian Schröder, Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik IWM, Freiburg: Durchführung zyklischer Belastungsexperimente mit sphärischem Indenter, mikroskopische Oberflächenanalyse indentierter Proben, Auswertung von Raman-Maps und Erstellung der Abbildungen 42-47
- Philipp Schühle & Clementine Warres, NMI Reutlingen: FIB-Bearbeitung und REM-Aufnahmen
- Dr. Michael Dorn, VITA Zahnfabrik H. Rauter GmbH, Bad Säckingen: Bereitstellung von Rohmaterial und speziell gefertigten Biegeproben aus 3Y-TZP
- Peter Samsfort, Maxon Motor GmbH, Sexau: Bereitstellung von spritzgegossenen 3Y-TZP Biegeproben
- PD Dr. Frank Kern, Andrea Gommeringer, IFKB Universität Stuttgart: Bereitstellung von Biegeproben aus verschiedenen, nicht kommerziell erhältlichen ZrO₂-Keramiken