

Mikrostruktur und mechanische Eigenschaften von freistehenden metastabilen $ZrO_2 - Al_2O_3$ Materialien durch Plasmaspritzen

J. Suffner¹, H. Sieger¹, H. Rösner², H. Hahn^{1,2}, S. Dosta³, I.G. Cano³, J.M. Guilemany³

1 Gemeinschaftslabor Nanomaterialien, FZ Karlsruhe . TU Darmstadt

2 Institut für Nanotechnologie, FZ Karlsruhe

3 Thermal Spray Center, Universität de Barcelona

Einleitung und Prozess:

~ Atmosphärisches Plasmasprayen (APS) als mögliches Verfahren zur endformnahen Herstellung von nanokristallinen Materialien^[1]

~ Quenchen der aufgeschmolzenen Partikel durch Kühlung mit flüssigem N_2 zur Herstellung metastabiler Phasen

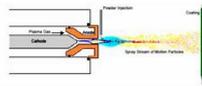
~ Materialstärke der freistehenden Materialien > 500µm

30–40 l/min Ar

10–15 l/min H_2

Intensity 600A

Stand off distance 120 mm



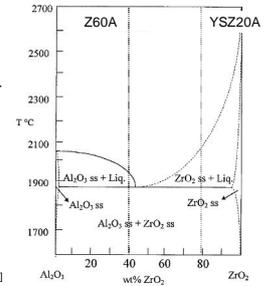
Materialien:

~ $(ZrO_2 \cdot 8 \text{ wt.} \% Y_2O_3) \cdot 20 \text{ wt.} \% Al_2O_3$ (YSZ20A)

~ $ZrO_2 \cdot 60 \text{ wt.} \% Al_2O_3$ (Z60A)

~ Ausgangspulver: Mischung aus kommerziellen mikrokristallinen Pulvern

~ Thermische Behandlung an Luft bei 1400°C für 1h zur Untersuchung der Alterung des metastabilen Zustandes (TT)



Binäres Phasendiagramm $Al_2O_3 - ZrO_2$ ^[2]

Mikrostruktur:

~ Typische Lagenstruktur durch Plasmaspritzen

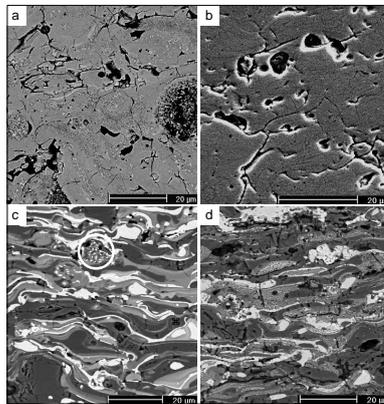
~ Teilweise nicht komplett aufgeschmolzenes Ausgangsmaterial

~ Mikrorisse

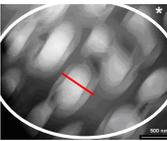
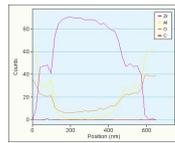
~ Porosität im unbehandelten Zustand ca. 12%

~ Porosität verringert sich durch thermische Behandlung auf ca. 8%; Dichte steigt

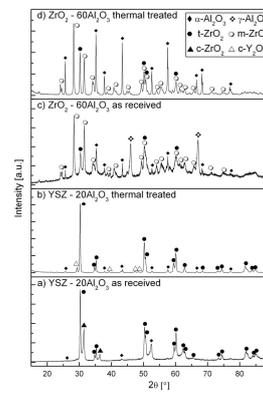
~ Korngrößen von <100nm auch noch nach thermischer Behandlung



Elektronenmikroskopische Aufnahmen von:
a) YSZ20A, b) YSZ20A TT, c) Z60A und d) Z60A TT



TEM + EDX line scan Z60A ungeschmolzenes Anfangsmaterial



Ergebnisse der Röntgenbeugung an freistehenden Materialien

Bildung von metastabilen Phasen durch das Quenchen mit flüssigem N_2 :

YSZ - 20 Al_2O_3 :

Stabilisierung der kubischen ZrO_2 Phase durch Al^{3+}

$ZrO_2 \cdot 60 Al_2O_3$:

Lösung von Zr^{4+} in Al_2O_3

Bildung von stabilen Phasen durch thermische Behandlung:

YSZ - 20 Al_2O_3 :

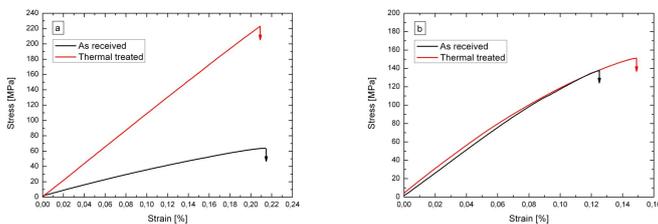
$c-ZrO_2(Y^{3+}, Al^{3+}) \xrightarrow{1h/1400^\circ C} t-ZrO_2 \cdot Y^{3+} + Y_2O_3 + \alpha-Al_2O_3$
Bildung von Al_2O_3 Ausscheidungen in ZrO_2 Matrix

$ZrO_2 \cdot 60 Al_2O_3$:

$\gamma-Al_2O_3 \cdot Zr^{4+} \xrightarrow{1h/1400^\circ C} \alpha-Al_2O_3 + ZrO_2$
Bildung von ZrO_2 Ausscheidungen in Al_2O_3 Matrix

Biegeverhalten:

Miniatur 3-Punkt Biegeversuche erlauben die simultane Aufnahme von Last und Dehnung und daraus die Bestimmung der Spannungs-Dehnungsdiagramme:



Spannungs-Dehnungsverhalten unter Biegebeanspruchung für a) YSZ20A und b) Z60A

Zusammenfassung der mechanischen Eigenschaften:

Material	σ_f [MPa]	E_0 [GPa]	(HV0.3) ₀ m
YSZ20A as-rec.	64 ± 4	50 ± 9	709
YSZ20A TT	226 ± 16	90 ± 19	926
Z60A as-rec.	163 ± 26	150 ± 22	773
Z60A TT	156 ± 17	160 ± 41	872

Nicht-lineares σ - ϵ -Verhalten durch den losen Zusammenhalt der lamellenartigen Mikrostruktur^[3]

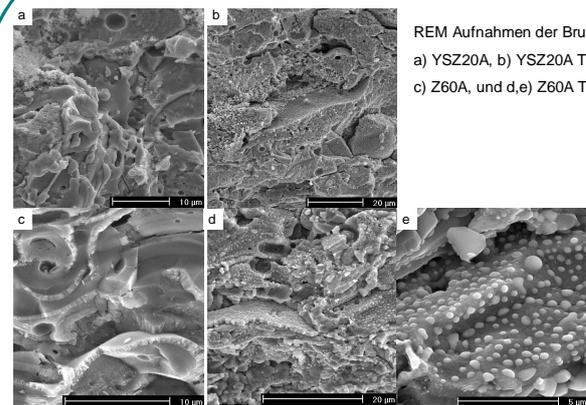
~ Thermische Behandlung führt zur Versteifung dieser Lamellen

~ Linear-elastisches Verhalten bis zum Bruch

Einfluss der thermischen Behandlung auf die mechanischen Eigenschaften:

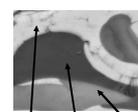
- ~ Verringerung der Porosität durch Verdichtung
- ~ Verstärkung der interlamellaren Verbindung
- ~ Erzeugung von Ausscheidungen in der Matrix
- ~ Erzeugung der thermodynamisch stabilen Phasen

Bruchflächenanalyse:

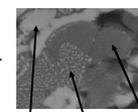


REM Aufnahmen der Bruchfläche von:

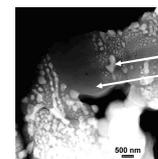
- a) YSZ20A, b) YSZ20A TT, c) Z60A, und d,e) Z60A TT



ZrO₂ Al₂O₃·Zr⁴⁺ Al₂O₃



ZrO₂ Al₂O₃+ZrO₂ Al₂O₃



EDX Punktanalyse:
ZrO₂
Al₂O₃

Quenchen führt zu verringerten Diffusionslängen, was eine vollständige Entmischung während der Erstarrung verhindert und zur Bildung einer übersättigten Phase führt. Diese geht durch Entmischung von ZrO_2 und Al_2O_3 bei der thermische Behandlung in den thermodynamisch stabilen Zustand über.

Referenzen:

- [1] A. Agarwal, T. McKechnie, S. Seal, J. Thermal Spray Technol. 12 [3] 350-359 (2003)
- [2] X. Zhou, V. Shukla, R.W. Cannon, B.H. Kear, J. Amer. Ceram. Soc. 86 [8] 1415-1420 (2003)
- [3] H.J. Kim, Y.G. Kweon, Thin Solid Films, 342 [1-2] 201-206 (1999)

Danksagung:

Die Autoren danken der Europäischen Gemeinschaft unter Vertrag NMP3-CT-2004-001470, NAMAMET, für die finanzielle Unterstützung.