

# Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik)

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur  
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie  
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **IGF-16856N**

***Zirconia-Life: Modellierung der Zuverlässigkeit und Lebensdauer von ZrO<sub>2</sub>-basierten  
Materialien bei statischer und zyklischer und hydrothormaler Degradation***

(Bewilligungszeitraum: 01.01.2011 - 31.12.2013)

der AiF-Forschungsvereinigung

Deutschen Keramischen Gesellschaft e.V. - DKG

Freiburg, 03.04.2014

Ort, Datum

Andreas Kailer

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)  
an der/den Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

## 1. Zusammenfassung

Zirkonoxid-basierte Keramiken bieten im Vergleich zu Stählen eine hohe thermische und unter den Keramiken eine hohe mechanische Belastbarkeit. Besonders vorteilhaft für den technischen Einsatz sind darüber hinaus eine dem Stahl ähnliche Festigkeit, Wärmeausdehnung und Elastizität und für den medizinischen Einsatz eine einstellbare farbliche Ästhetik und Bioverträglichkeit. Die hohe mechanische Festigkeit ist ein Resultat der Umwandlungsverstärkung, die wachsenden Rissen durch Umwandlung der unterhalb von hohen Temperaturen metastabilen, tetragonalen Phase zu einer monoklinen Phase entgegenwirkt. Allerdings kann bereits bei niedrigen Temperaturen und feuchter Umgebung Alterung stattfinden, die zu einer ungewollten Umwandlung, oft zu einer Schädigung der Mikrostruktur, aber immer zu einer Reduktion der Risszähigkeit führt. In der Literatur wird diese Alterung als Low Temperature Degradation (LTD) bezeichnet. Das Umwandlungsverhalten der Keramik muss daher geeignet eingestellt werden, um sowohl eine hohe Risszähigkeit als auch eine hohe Alterungsbeständigkeit zu erhalten. Aufgrund der Vielzahl der etablierten Anwendungen und Einsatzbedingungen ist eine ebenso große Vielzahl von Zirkonoxid-basierten Keramiken auf dem Markt, die unterschiedliche Anfälligkeiten für LTD aufweisen. Die Wirkung der Alterung auf Lebensdauer und Einsatzgrenzen ist nicht bekannt, da den mikrostrukturellen Vorgängen dieses Prozesses in der Literatur verschiedene Erklärungsangebote aber keine quantifizierbare Korrelation aus Belastung und Alterung zur Verfügung stehen. Innerhalb dieses Projektes wurde auf Basis der weit verbreiteten Yttrium-dotierten Feinkorn-Zirkonoxidkeramik, die technisch und medizinisch Verwendung findet, diese Korrelation als Hauptziel untersucht. Hierbei wurde die in der Literatur beschriebene Degradationserscheinung als eine Mischung von Alterung und Mikrostruktur-schädigung bestätigt. Es konnte nachgewiesen werden, dass eine Degradationszone mit einer konstanten, temperaturabhängigen Geschwindigkeit in den Werkstoff wächst. Die Tiefe der Degradationszone, die durch eine parallel zur Probenoberfläche verlaufenden Degradationsfront von der nicht-geschädigten, tetragonalen Struktur abgegrenzt wird, lässt sich mikroskopisch und mit Raman-Spektroskopie bestimmen. Tritt eine Degradation auf, kann auf dieser Grundlage und in Verbindung mit experimentell ermittelten mechanischen Eigenschaften von hydrothermal belasteten Proben eine Schwächung der Bauteiltragfähigkeit bis zu Einsatzgrenzen errechnet werden kann. Ob ein Material anfällig für eine Degradation ist, konnte unterschieden werden. Diese Anfälligkeit ist über Auslagerungstests bei Anwendungsbelastung prüfbar. Bei einer Anfälligkeit zur Degradation wurden die in der Literatur als „Surface uplifts“ beschriebenen Anhebungen auf der polierten Probenoberfläche gefunden. Die beiden Erscheinungsformen, „Surface uplifts“ als Initiation und die Degradationszone als Fortschritt der Schädigung ins Innere des Werkstoffs, wurden mit lokal hoch aufgelöster Raman-Spektroskopie sowie mit numerischer Simulation von Umwandlungsmodellen untersucht. In welcher Form die auf kristalliner Ebene stattfindende Umwandlung in Form von martensitischen Scher- und Expansionsvorgängen auf die Mikrostruktur wirkt, und rückwirkend welche Belastung zu einer Umwandlung führt, ist in der Literatur noch ungeklärt. Über einen Abgleich der analytischen und numerischen Ergebnisse konnte ein Degradationsmodell verfeinert werden. Die rein mechanisch aktivierte Umwandlung ist durch einen transformationsplastischen Vorgang zu beschreiben, deren Fließspannung eine Superposition einer von Mises Vergleichsspannung und eines hydrostatischen Spannungszustandes ist. Die Umwandlungsdeformation ist sowohl deviatorisch als auch expandiert. Für eine numerische Beschreibung hat sich deshalb die Verwendung eines linearen Drucker-Prager-Modells bewährt. Die hydrothermal degradierten Bereiche haben eine sehr heterogene Verspannung, behalten aber ein belastbares mechanisches Verhalten, mit reduzierter Steifigkeit und Fließgrenze durch wahrscheinliche Relaxationseigenschaften der degradierten Struktur. Deshalb lassen sich hydrothermal nicht vollständig gealterte Bauteile durch mechanische Belastung zur weiteren Umwandlung bringen. Das Fortschreiten der hydrothermal induzierten Degradation konnte nicht als Modell abgebildet werden. Die metastabile tetragonale Phase stellt zwar genügend Energie zur Verfügung, aber ob das wässrige Umgebungsmedium durch das Mikrorissnetzwerk direkt zur Degradationsfront gelangt und

die Diffusion von OH-Gruppen bzw. Sauerstoff in den Kristalliten, die unter heterogener mechanischer Verspannung stehenden Bereiche zur Umwandlung führt, muss in Zukunft geklärt werden. Die mechanische Verspannung der umgewandelten Zone genügt nicht zur Aktivierung einer weiteren Umwandlung. Aus der Bestätigung der Transformationsplastizität lässt sich aber eindeutig folgern: keine freie Oberfläche der Kristalle durch Risse, die Oberfläche selbst oder Kanten → keine Degradation. Die Beschreibung des wachsenden Rissnetzwerks erscheint unter diesen Hypothesen als nötiger nächster Verständnisschritt. Die Veränderung eines einzelnen Rissfortschritts wurde in diesem Projekt aufgegeben, da die analytische Auflösung mit den zur Verfügung stehenden Methoden nicht erreichbar war. Für die Analyse des Rissfortschritts und der Interaktion mit der Degradation ausgehend von Rissflächen wurde eine verbesserte Ausgangssituation zur Verfügung gestellt.

Innerhalb dieses Projekts wurde gezeigt, dass interessierte Anwender, Hersteller und Produzenten dieser Keramik, die häufig KMU sind, ihr Material oder ihre Komponenten zuverlässig auf eine Degradationsanfälligkeit prüfen lassen können. Bei definierten Belastungsbedingungen können diese die Lebensdauer bis zu einer Mindesttragfähigkeit anschließend selbst berechnen.

---