

**Synthese und Charakterisierung von Einkristallen
in den Systemen
Y-, Sc-, Ca-, Mg- Zr-O-N**

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Thomas-Christoph Rödel
aus Berlin

von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften
Institut für Chemie
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. R. Schomäcker

1. Bericht: Prof. Dr. M. Lerch

2. Bericht: Prof. Dr. J. Pickardt

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 15. August 2005

Berlin 2005

D 83

Abstract

Es wurden einkristalline Anionendefizitmaterialien der Zusammensetzung M-Zr-O-N ($M = Y^{3+}, Sc^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}$) bei unterschiedlichen Nitridierungsbedingungen (Reaktionstemperatur, -zeit) hergestellt. Die Darstellungsbedingungen werden ausführlich beschrieben.

Als optimale Bedingungen für die Nitridierung (max. Stickstoffeinbau, Reproduzierbarkeit) wurden Reaktionstemperaturen von 1500/1600°C bei Reaktionszeiten von 6-10 Stunden festgestellt.

Bei höheren Temperaturen bilden sich Oberflächenschichten von Zr-O-C-N, die den Stickstoffeinbau behindern, zu Spannungen und zur Zerstörung der Kristalle führen.

Die Struktur der synthetisierten Materialien wurde mit Hilfe von Beugungsmethoden sowie elektronenmikroskopischen Verfahren untersucht.

Computersimulationen bestätigten die erhaltenen Ergebnisse.

Zur chemischen Charakterisierung wurden die Methoden der Heißgasextraktion, Sekundärionenmassenspektrometrie sowie Röntgenfluoreszenzspektroskopie angewandt.

In allen untersuchten Systemen konnte der Stickstoffeinbau nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse der Diffusionsuntersuchungen belegen im yttriumdotierten System die hohe Beweglichkeit der Stickstoffanionen, mit gegenüber den Sauerstoffanionen höheren Aktivierungsenergien. Damit ist die Grundlage für den Bau von Festelektrolyt-Brennstoffzellen geschaffen. Auch eine Anwendung als Detektor für Stickstoff auf dieser Basis ist denkbar.

In den nitridierten scandiumdotierten Einkristallen wurde eine neue Phase gefunden, die eine neuartige Ordnungsvariante der Anionendefizit-Flouritstrukturen darstellt. Es wurden die Zusammensetzungen der unbekanntenen Sc-Zr-O-Phasen ($Zr_4Sc_2O_{11}$) ermittelt und ein Strukturmodell vorgeschlagen.

Bei den mit 20 mol-% MgO dotierten ZrO_2 -Einkristallen wurde nach der Nitridierung die Ausbildung der β' -Phase ohne eine Nebenphase gefunden.

Die in situ Herstellung nitridierter Einkristalle dieser Systeme mit Hilfe der Skull-Schmelztechnik wurde überprüft.

Zirconiumnitridoxide, die zur chemischen Verstärkung von Keramiken dienen können, wurden in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit untersucht. Zwei neue Typen der enthaltenen β'' -Phase wurden entdeckt und durch elektronenmikroskopische Untersuchungen charakterisiert.

An Strukturkeramiken wurde der Effekt der chemischen Verstärkung durch das Aufbringen einer Druckspannung bestätigt.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Martin Lerch danke ich für interessante Aufgabenstellung und Unterstützung in allen Belangen der Arbeit sowie für die ständige Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. Joachim Pickardt danke ich für die Übernahme der Zweitberichterstattung.

Allen an dieser Arbeit beteiligten Arbeitsgruppen des von der DFG finanzierten Schwerpunktprojektes SPP 1136 „Substitutionseffekte in ionischen Festkörpern“ sei Dank für die Zusammenarbeit. Im speziellen:

Herrn Priv. Doz. Dr. M. Kilo, AK Borchardt (TU Clausthal), für die Tracerdiffusionsuntersuchungen, SIMS- und XPS-Messungen.

Frau Dr. I. Kaiser-Bischoff und Herrn Dr. Boysen, AK Frey (LMU München), für die Einkristallbeugungsuntersuchungen.

Dem Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Aßmus der Universität Frankfurt a. M. für die Unterstützung bei der Einkristalldarstellung und -untersuchung. Herrn Prof. Dr. W. Aßmus, K.D. Luther und A. Prokofiev.

Für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen am FHI Berlin Herrn Dr. A. Tham und Dr. Di Wang.

Den Mitarbeitern des Institut für Werkstoffwissenschaften und -technologien, Fachgebiet Keramische Werkstoffe an der TU Berlin, AK Prof. Dr. H. Schubert, für deren Rat und tatkräftige Unterstützung bei auftretenden Problemen. Genannt seinen hier B. Lange, Dr. O. Görke, Dr. M. Meyer und M. Frank.

Der BAM (Berlin) für die technische Unterstützung bei den Vickershärteuntersuchungen, besonders Frau B. Rehmer.

Allen Mitarbeitern der genutzten Untersuchungseinrichtungen HMI (Berlin), HASYLAB (Hamburg), LLB (Saclay/Frankreich).

Für das angenehme Arbeitsklima und die freundliche Zusammenarbeit danke ich ferner meinen Arbeitskreiskollegen/innen. Insbesondere B. Hahn, Dipl. Chem. K. Müller und M. Borowski für die Untersuchungen. Frau A. Rahmel und Herrn G. Hallensleben für die technische Unterstützung.

Sowie den Mitstreitern aller Arbeitskreise während meiner Disserationszeit am Institut für Chemie der TU Berlin, insbesondere Dr. S. Röhrs, Dr. D. Tews, A. Steffens, Dr. L. von Chrzanowski und I. Piotrowski.

Meinen Eltern für alles.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|--------|--|--------|
| 1 | Einleitung | - 1 - |
| 1.1 | Einführung | - 1 - |
| 1.2 | Motivation | - 2 - |
| 1.3 | Aufgabenstellung | - 2 - |
| 2 | Grundlagen | - 6 - |
| 2.1 | Zirconiumdioxid (ZrO_2) | - 6 - |
| 2.1.1 | Monoklines Zirconiumdioxid (m- ZrO_2) | - 6 - |
| 2.1.2 | Tetragonales Zirconiumdioxid (t- ZrO_2) | - 7 - |
| 2.1.3 | Kubisches Zirconiumdioxid (k- ZrO_2) | - 8 - |
| 2.1.4 | Orthorhombisches Zirconiumdioxid (o- ZrO_2) | - 9 - |
| 2.1.5. | Kationenstabilisiertes Zirconiumdioxid | - 10 - |
| 2.2 | Die Nitride und Nitridoxide des Zirconiums | - 14 - |
| 2.2.1 | Zr_3N_4 | - 15 - |
| 2.2.2 | Die γ -Phase | - 16 - |
| 2.2.3 | Die β -Phase | - 18 - |
| 2.2.4 | Die β' - und β'' -Phase (Phasen mit A/X Verhältnissen von 7/12 und 1/2) | - 20 - |
| 2.2.5 | ZrN | - 23 - |
| 2.3 | Nitridierung von kationisch dotiertem ZrO_2 | - 23 - |
| 3 | Untersuchungsmethoden | - 25 - |
| 3.1 | Strukturuntersuchungen mit Beugungsmethoden | - 25 - |
| 3.1.1 | Röntgendiffraktometer | - 25 - |
| 3.1.2 | Energiedispersives Laue-Röntgendiffraktometer | - 25 - |
| 3.1.3 | Neutronendiffraktometer Einkristall-/Pulverbeugung | - 26 - |
| 3.1.4 | Vierkreis Neutronendiffraktometer | - 27 - |

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|--|--------|
| 3.1.5 | Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) | |
| | Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) | - 28 - |
| 3.2 | Chemische Charakterisierung | - 29 - |
| 3.2.1 | Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) | - 29 - |
| 3.2.2 | Heißgasextraktion | - 30 - |
| 3.2.3 | Mikroröntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA) | - 30 - |
| 4 | Experimenteller Teil | - 32 - |
| 4.1 | Nitridierung von Einkristallen im System M-Zr-O-N | - 32 - |
| 4.2 | Das Skull-Schmelzverfahren | - 33 - |
| 4.2.1 | Funktionsweise des Skull-Schmelz-Verfahrens | - 33 - |
| 4.2.2 | In situ Nitridierung beim Skull-Schmelzen | - 36 - |
| 4.3 | Nitridierung in der Vakuumsinteranlage | - 40 - |
| 4.3.1 | Probenaufbereitung | - 40 - |
| 4.3.2 | Bestimmung der Syntheseparameter | - 43 - |
| 4.4 | Nitridierung Y_2O_3 -dotierter ZrO_2 -Einkristalle | - 46 - |
| 4.4.1 | Nitridierung bei 1500°C | - 46 - |
| 4.4.2 | Nitridierung bei 1600°C | - 51 - |
| 4.4.2 | Nitridierung bei 1600°C | - 51 - |
| 4.4.3 | Nitridierung bei 1700°C | - 56 - |
| 4.4.4 | Nitridierung bei Temperaturen > 1700°C | - 60 - |
| 4.4.5 | TEM-/HRTEM-Untersuchungen der Einkristalle | - 61 - |
| 4.4.6 | Y-Zr-O Einkristalle unter Argonatmosphäre | - 65 - |
| 4.4.7 | Bestimmung des Oxidationszustandes mit der XPS | - 66 - |
| 4.4.8 | Zusammenfassende Betrachtungen zum Y-Zr-O-N | - 67 - |
| 4.5 | Beugungsuntersuchungen an Y-Zr-O-N | - 73 - |
| 4.6 | Untersuchungen zur Stickstoffdiffusion in Y-Zr-O-N | - 76 - |
| 4.6.2 | Diffusionsglühen | - 78 - |
| 4.6.3 | ^{15}N -Tracerdotierung durch Oberflächendiffusion | - 82 - |

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|--|---------|
| 4.7 | Nitridierung CaO-dotierter ZrO ₂ -Einkristalle | - 85 - |
| 4.7.1 | Nitridierung bei 1500°C | - 85 - |
| 4.7.2 | Nitridierung bei 1600°C | - 86 - |
| 4.7.3 | Nitridierung bei 1700°C | - 86 - |
| 4.7.4 | Nitridierung bei Temperaturen > 1700°C | - 89 - |
| 4.7.5 | Homogenitätsprüfung der ternären ZrO ₂ -Einkristalle | - 89 - |
| 4.7.6 | Zusammenfassende Betrachtungen zum Ca-Zr-O-N | - 91 - |
| 4.8 | Nitridierung Sc ₂ O ₃ -dotierter ZrO ₂ -Einkristalle | - 92 - |
| 4.8.1 | Nitridierung bei 1500°C | - 92 - |
| 4.8.2 | Nitridierung bei 1600°C | - 92 - |
| 4.8.3 | Nitridierung bei 1700°C | - 93 - |
| 4.8.4 | Zusammenfassende Betrachtungen zum Sc-Zr-O-N | - 94 - |
| 4.8.5 | Beugungsuntersuchungen an Sc-Zr-O-N | - 95 - |
| 4.9 | Nitridierung MgO-dotierter ZrO ₂ -Einkristalle | - 101 - |
| 4.9.1 | Homogenitätsuntersuchungen an Mg-Zr-O-N | - 102 - |
| 4.9.2 | Nitridierung bei 1500°C | - 103 - |
| 4.9.3 | Nitridierung bei 1600°C | - 104 - |
| 4.9.4 | Zusammenfassende Betrachtungen zum Mg-Zr-O-N | - 106 - |
| 5 | Dispersionskeramiken mit Zirconiumnitridoxid | - 107 - |
| 5.1 | Bisheriger Kenntnisstand | - 107 - |
| 5.2 | Darstellung der β-Typ Phasen im Zr-O-N System | - 109 - |
| 5.3 | TEM Untersuchungen zur Struktur der langsam abgekühlten und abgeschreckten Zr-O-N Proben | - 112 - |
| 5.3.1 | Langsam abgekühlte Zr-O-N Proben | - 112 - |
| 5.3.2 | Abgeschreckte Zr-O-N Proben | - 116 - |
| 5.4 | Vorversuche zur Keramikpräparation | - 122 - |
| 5.4.1 | Tests zur Beständigkeit der Keramiken unter den Nitridierungsbedingungen | - 122 - |
| 5.4.2 | Spinell (MgAl ₂ O ₄) | - 123 - |

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|--|---------|
| 5.4.3 | Mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) | - 123 - |
| 5.4.4 | Aluminiumoxidkeramiken C786 und C795 | - 124 - |
| 5.5 | Herstellung der Dispersionskeramiken | - 126 - |
| 5.6 | Phasenanalyse durch Röntgenbeugung (XRD) | - 128 - |
| 5.7 | Chemischen Verstärkung durch Reoxidation | - 129 - |
| 5.8 | Gefügeuntersuchungen mit dem Vickershärteprüfer | - 130 - |
| 5.8.1 | Dispersionskeramik Spinell - Zirconiumnitridoxid | - 132 - |
| 5.8.2 | Dispersionskeramiken aus Mullit-, C786- und C795- Zirconiumnitridoxid | - 135 - |
| 6 | Zusammenfassung | - 136 - |
| 7 | Anhang | - 142 - |
| 7.1 | Diffraktogramme | - 142 - |
| 7.2 | Mögliche Atomkoordinaten für $\text{Zr}_4\text{Sc}_2\text{O}_{11}(\text{V}_0)_1$ | - 148 - |
| 7.3 | Abbildungen | - 149 - |
| 7.4 | Tabellen | - 153 - |
| 7.5 | Reaktionsgleichungen | - 153 - |
| 7.6 | Gleichungen | - 153 - |
| 7.7 | Geräte | - 153 - |
| 7.8 | Literaturverzeichnis | - 156 - |

Abkürzungsverzeichnis :

| | | |
|------------|-------------|--|
| | k-/m-/o-/t- | kubisch/monoklin/orthorhombisch/tetragonal |
| Abb. | | Abbildung |
| BAM | | Bundesanstalt für Materialprüfung / Berlin |
| CRYSTAL | | Quantenchem. Prog. zur Simulation der Kristallorbitale |
| CSZ | | Calcium-stabilisiertes Zirconiumdioxid |
| DTA | | Differenzthermoanalyse |
| EELS | | Elektronenverlustspektroskopie |
| Fa. | | Firma |
| FHI | | Fritz-Haber-Institut / Berlin |
| Gl. | | Gleichung |
| HASYLAB | | Hamburger Synchrotronstrahlungslabor / Hamburg |
| HMI | | Hahn-Meitner-Institut / Berlin |
| HF | | Hochfrequenzfeld |
| HRTEM | | Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie |
| LLB | | Laboratoire Leon Brillouin / Saclay / Frankreich |
| MPAUS | | Computerprogramm zur Datenkonvertierung |
| MAPLE | | Madelung Part of Lattice Energy (Simulationsprogramm) |
| OED | | Ortsempfindlicher Detektor |
| PSD | | Ortsempfindlicher Multidetektor |
| REM | | Röntgenelektronenmikroskopie |
| RG | | Raumgruppe |
| Rktgl. | | Reaktionsgleichung |
| SAED | | Selected Area Elektron Diffraction |
| SIMS | | Sekundärionenmassenspektrometrie |
| Tab. | | Tabelle |
| TG | | Thermogravimetrie |
| TEM | | Transmissionselektronenmikroskopie |
| TRIM | | Transport of Ions in Matter (Simulationsprogramm) |
| TZP | | Tetragonal Stabilisiertes Zirconium |
| TVtueb | | Computerprogramm (zur Auswertung der Diffusenstreuung) |
| WDX | | Wellenlängendispersive Röntgenanalyse |
| YSZ | | Yttrium-stabilisiertes Zirconiumdioxid |
| XPS | | Röntgenphotonenspektroskopie |
| XRD | | Röntgendiffraktometrie |
| μ -RFA | | Mikroröntgenfluoreszenzanalyse |

1 Einleitung

1 Einleitung

1.1 Einführung

In Wissenschaft und Wirtschaft hat Zirconiumdioxid als Hochleistungswerkstoff stetig an Bedeutung gewonnen, wie die steigende Zahl der Veröffentlichungen auf diesem Gebiet in den letzten Jahren zeigt.^{1,2}

Dieses breite Interesse ist auf die herausragenden mechanischen, elektrischen und optischen Eigenschaften von Zirconiumdioxid zurückzuführen. Die Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten, zum Beispiel als Strukturkeramik, gründen sich auf die hohe Festigkeit, Bruchzähigkeit sowie gute Verschleißfestigkeit. Der hohe Schmelzpunkt und die außerordentlich gute chemische Beständigkeit dieses Materials begünstigen den Einsatz bei hohen Temperaturen auch unter den härtesten Bedingungen. Die Anwendung reicht von Schneidkeramiken für Stähle, über Fadenführer in der Textilindustrie, Auskleidungen von Reaktionsgefäßen, bis hin zu Bauteilen und Wärmedämmung für Turbinen oder Raumfähren.

Aber auch als elektrische Funktionskeramik kann es eingesetzt werden. Durch gezielte Substitution im Kationenteilgitter können die physikalischen Eigenschaften gezielt beeinflusst werden. Die hohe Sauerstoffionenleitfähigkeit des mit Kationen dotierten Zirconiumdioxids ist schon bei Temperaturen ab 400°C nutzbar. Damit besteht die Möglichkeit diese Materialien als Festelektrolyte in Brennstoffzellen oder Sauerstoffsensoren (Lambdasonde) einzusetzen.

Der hohe Brechungsindex von ZrO_2 -Einkristallen ermöglicht den Einsatz für optische Anwendungen oder auch in der Schmuckindustrie (Diamantersatz).

1 Einleitung

1.2 Motivation

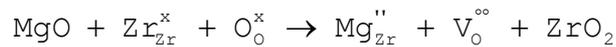
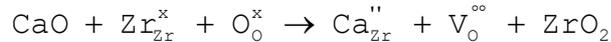
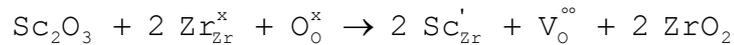
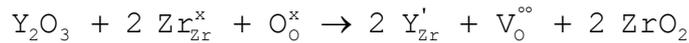
Wie in den letzten Jahren gezeigt wurde, können die physikalischen Eigenschaften von ionisch aufgebauten Festkörpern durch Substitution einzelner Gitterbausteine gezielt beeinflusst und optimiert werden. Durch die Substitution im Kationenteilgitter konnten zum Beispiel neue schnelle Ionenleiter für die Gassensorik und Brennstoffzellentechnik entwickelt werden. Hingegen ist die Substitution im Anionenteilgitter bisher kaum untersucht. Es ist wenig über die Möglichkeiten und Auswirkungen einer Substitution im Anionenteilgitter bekannt. Untersuchungen zur Substituierung in diesem Teilgitter sind in den verschiedensten Substanzklassen Gegenstand der Forschung. In dieser Arbeit werden die Folgen eines teilweisen Ersatzes von Sauerstoff- durch Stickstoffanionen an Zirconiumdioxideinkristallen im Detail untersucht.

Für ein tiefergehendes Verständnis der Korrelation zwischen strukturellen Parametern (Nah- bzw. Fernordnung) und den Transporteigenschaften (Ionenleitfähigkeit, Diffusion, Aktivierungsenergien) der Oxidnitride des Zirconiums ist die Herstellung geeigneter Einkristalle von entscheidender Bedeutung, da die meisten der eben angesprochenen Phänomene nur an solchen eingehend untersucht werden können.

1.3 Aufgabenstellung

In vorliegender Arbeit sollen quaternäre Zirconiumdioxideinkristalle mit der Zusammensetzung M-Zr-O-N (Zirconiumdioxid (ZrO_2), Dotierkation- $M^{(n+)}$: Yttrium (Y^{3+}), Scandium (Sc^{3+}), Calcium (Ca^{2+}) Magnesium (Mg^{2+}); Dotieranion: Stickstoffanion Nitrid (N^{3-})) untersucht werden. Die durch die Dotierung mit niedervalenten Kationen entstandenen Leerstellen im Anionengitter werden unter Berücksichtigung der Elektroneutralitätsbedingung nach folgenden Einbaugleichungen (Symbolik nach Kröger³) beschrieben:

1 Einleitung



Rktgl.1: Einbaugleichungen der Kationen

Bei den Experimenten spielen die Polymorphie des ZrO_2 , die Art der Phasenumwandlung und die Stabilisierungsmöglichkeiten der Hochtemperaturmodifikationen bei Normalbedingungen eine entscheidende Rolle. Dotierungen mit niedervalenten Kationen oder höhervalenten Anionen erlauben die gezielte Beeinflussung der Polymorphie.

Mit Änderung der Gitterbausteine d.h. dem Einbau von Fremdionen und Erzeugung von Leerstellen im Anionengitter werden neuartige physikalische Eigenschaften erwartet. Eine neue Variante zur Phasenstabilisierung ist die Dotierung des kationendotierten Zirconiumdioxids mit Anionen, die gegenüber den Sauerstoffanionen eine höhere Wertigkeit, wie z.B. Nitrid (N^{3-}), besitzen. Auch hier werden durch den Ersatz von Stickstoffionen auf Sauerstoffpositionen Leerstellen erhalten nach folgender Einbaugleichung:



Rktgl.2: Einbaugleichung für Stickstoff

Aus Untersuchungen an Pulverproben ist bekannt, dass die yttrium- und calciumhaltigen Oxidnitride des Zirconiums bei geeigneter Dotierung im Kationengitter in der Fluoritstruktur ohne langreichende Leerstellenordnung kristallisieren. Die Nahordnung ist allerdings in entsprechenden rein kationisch dotierten ZrO_2 -Systemen deutlich unterschiedlich. Oxidnitride im System Mg-Zr-O-N zeigen bei Raumtemperatur langreichweitig geordnete Anionen-leerstellen. Bei ca. 900°C ist ein Übergang in eine Fluoritstruktur ohne Leerstellenordnung zu beobachten. Derartige Systeme

1 Einleitung

me sind wichtig zur Untersuchung des Einflusses der Leerstellenverteilung auf die Transporteigenschaften.

So ist im kationendotierten ZrO_2 Sauerstoffionenleitfähigkeit (O^{2-}) bekannt. Es sollten aber in den Nitridoxidverbindungen des Zirconiums auch andere Ionen als Ladungsträger an der Leitfähigkeit beteiligt sein, so z.B. das Stickstoffanion (N^{3-}). Können diese Ladungsträger nachgewiesen werden, besteht die Möglichkeit einen Sensor zur Detektion von Stickstoff in Metallschmelzen aus diesem Material zu fertigen. Es wäre auch möglich eine Brennstoffzelle auf der Basis von Stickstoff (N_2) mit Zirconiumnitridoxid als Festelektrolyt zur Ammoniakdarstellung zu entwickeln. Aufbauend auf den bei der Nitridierung der Pulverproben gewonnenen Erfahrungen (Synthese, Analytik) sollen neben der Weiterentwicklung der Synthesemethode (Einkristallzucht) die strukturelle Analytik und die Korrelation mit den physikalischen Eigenschaften der Verbindungen und ihr theoretisches Verständnis im Vordergrund dieser Arbeit stehen.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Synthesebedingungen der direkten Nitridierung in einer Vakuumsinteranlage berichtet. Der Stickstoffeinbau in den quaternären Systemen in Abhängigkeit vom Dotierungselement und die daraus resultierenden Phasen der entstehenden Nitridoxide werden untersucht. Dazu ist es notwendig die Reaktionstemperatur, -zeit und den Stickstoffdruck für die Synthese der Einkristalle zu kennen. Es wird vermutet, dass der Stickstoffeinbau analog zu den Pulverproben erfolgt. Auch der Versuch der in situ Nitridierung bei der ZrO_2 -Einkristallherstellung durch das Skull-Schmelzverfahren wird erörtert.

Untersuchungen mit dem Verfahren der Heißgasextraktion sollen den Stickstoffeinbau nachweisen. Die durch die Neutronenbeugung erhaltenen Untersuchungsergebnisse der dargestellten Einkristalle sollen Einblicke in die Leerstellenverteilung in den neu erhaltenen Phasen bringen. In diesem Zusammenhang werden auch Un-

1 Einleitung

tersuchungen zur Ionenbeweglichkeit der enthaltenen Anionen und den dazu gehörigen Aktivierungsenergien (Tracerdiffusion) durchgeführt, sodass ein Gesamtbild der Festkörperstruktur und den damit verbundenen chemischen und physikalischen Eigenschaften entsteht.

Der Stickstoffeinbau soll durch direkte Nitridierung des ZrO_2 -Einkristalls bei der Darstellung unter Stickstoffatmosphäre in einem Graphitofen erfolgen.

Das Ziel des 2. Teils dieser Arbeit ist die Untersuchung inwiefern Zirconiumnitride zur Randschichtverstärkung (chemische Verstärkung) in Strukturkeramiken genutzt werden können. Vorarbeiten von J. Wrba⁴ folgend werden verschiedene Systeme untersucht.

2 Grundlagen

2.1 Zirconiumdioxid (ZrO_2)

Von ZrO_2 existieren unter Normaldruck 3 Modifikationen.

Das monokline ZrO_2 ($m\text{-ZrO}_2$)⁵ mit Baddeleyitstruktur liegt bei Raumtemperatur vor. Die Baddeleyitstruktur kann als eine stark verzerrte Fluoritstruktur mit einer 7-fachen Koordination der Zirconiumionen betrachtet werden.

Ab ~ 1170 bis $\sim 2400^\circ\text{C}$ ist eine nicht abschreckbare tetragonale Struktur ($t\text{-ZrO}_2$)⁶ zu finden. Diese kann als Fluoritstruktur beschrieben werden, in der die Sauerstoffpositionen geringfügig verschoben sind.

Eine nicht abschreckbare kubische Fluoritstruktur (Aristotyp $k\text{-ZrO}_2$)⁷ wird oberhalb von etwa 2370°C bis zum Schmelzpunkt von $\sim 2860^\circ\text{C}$ gefunden. In dieser Phase ist das Zirconiumion mit 8 Sauerstoffanionen umgeben.

Eine orthorhombische Struktur ($o\text{-ZrO}_2$)^{15,16} ist in dünnen Schichten und aus mit Magnesium dotierten Proben bekannt.

2.1.1 Monoklines Zirconiumdioxid ($m\text{-ZrO}_2$)

Zirconiumdioxid besitzt bei Normalbedingungen Baddeleyitstruktur⁸. Die Metrik ist monoklin (RG: Nr.14 ($P2_1/c$), $a = 5,146(7)$ Å, $b = 5,205(1)$ Å, $c = 5,313(6)$ Å, $Z = 4$).

In Abb.1 wird die Koordination des Zr^{4+} -Kations veranschaulicht. Das Zr^{4+} -Kation ist von 7 O^{2-} -Anionen umgeben. Die Abstände der Ionen sind nicht äquivalent. Die 6 nächsten O^{2-} -Anionen bilden um das Zr^{4+} -Kation ein trigonales Prisma im Abstand von $1,884(2)$ Å bis $2,361(7)$ Å, das 7. O^{2-} -Anion liegt über einer Fläche dieses aufgespannten Prismas im Abstand von $2,510(4)$ Å. Eine solche Koordinationssphäre kann auch als 6+1 Koordination des Zr^{4+} -Kations beschrieben werden. Die Verschiebung des Zr^{4+} -Kations aus dem Zentrum des Koordinationspolyeders wird durch die Wechselwirkung

2 Grundlagen

mit dem weiter entfernten O^{2-} -Anion erklärt. Im Kristall bilden die ecken- und kantenverknüpften Prismen ein Netzwerk (Abb.2). Das weiter entfernte O^{2-} -Anion gehört schon einem benachbarten Prisma an.

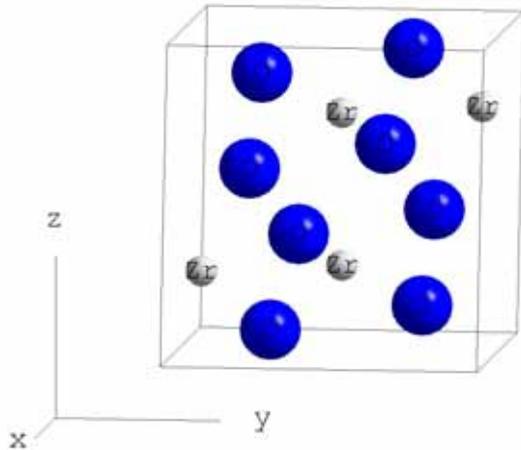


Abb.1: Elementarzelle m-ZrO₂

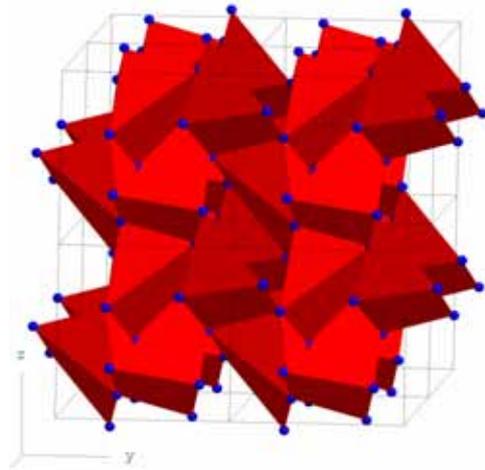


Abb.2: Polyederverknüpfung im m-ZrO₂

2.1.2 Tetragonales Zirkoniumdioxid (t-ZrO₂)

Ab einer Temperatur von ca. 1200°C tritt eine tetragonale Struktur (t-ZrO₂)⁹ auf (RG Nr.137 (P4₂/nmc), a = 3,646(1) Å, c = 5,285(1) Å, z = 2).

Die Umwandlung der m- in die t-Phase ist diffusionslos und erfolgt im ersten Schritt mit displaziven Charakter und anschließend durch eine martensitische Umwandlung^{10,11}. Diese zeigt eine Hysterese, athermale Kinetik und kooperativen Mechanismus. Hierbei verkleinert sich das Molvolumen der Elementarzelle um 5%. Die Reversibilität dieses Vorgangs konnte Boysen¹² zeigen.

In der t-Struktur¹³ befindet sich das Zr⁴⁺-Kation in der Mitte eines verzerrten Quaders (Abb.3). Es werden Zr⁴⁺-O²⁻ Abstände von 2,097(8) Å und 2,43(1) Å gefunden. Die Sauerstoffanionen sind in Schichten parallel zur c-Achse angeordnet. Auch in der t-Phase findet man eine Ecken- und Kantenverknüpfung der hier auftretenden ZrO₈-Polyeder (Abb.4). Eine Stabilisierung dieser Struktur kann bei Normalbedingungen nur bei Partikelgrößen < 30 nm erreicht werden.

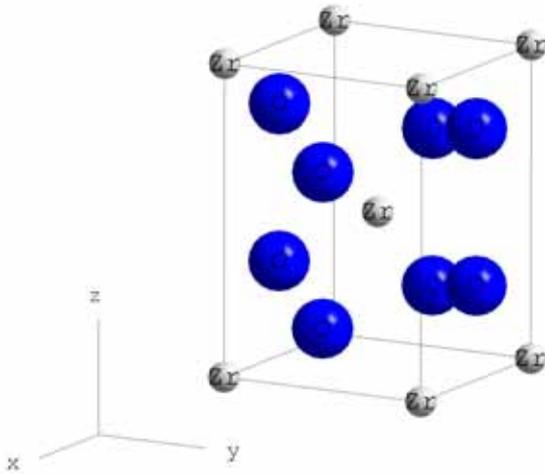


Abb.3: Elementarzelle t-ZrO₂

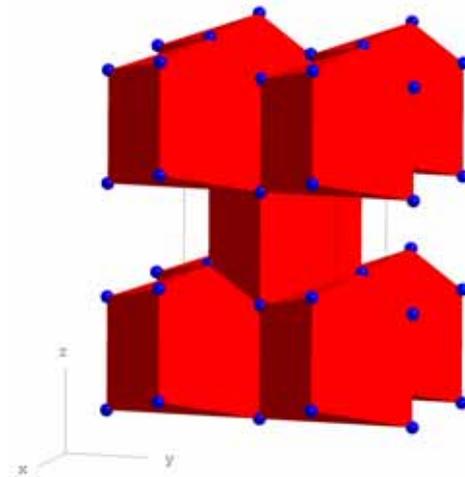


Abb.4: Polyederverknüpfung im t-ZrO₂

2.1.3 Kubisches Zirconiumdioxid (k-ZrO₂)

Ab ~2400°C bis zum Schmelzpunkt tritt die kubische Struktur¹⁴ (k-ZrO₂) als Aristotyp der Fluoritstruktur (CaF₂) auf (RG: Nr.225 (Fm $\bar{3}$ m), a = 4,916(2) Å, z = 4).

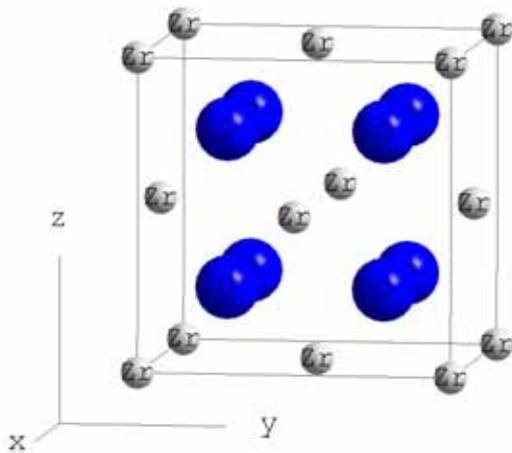


Abb.5: Elementarzelle k-ZrO₂

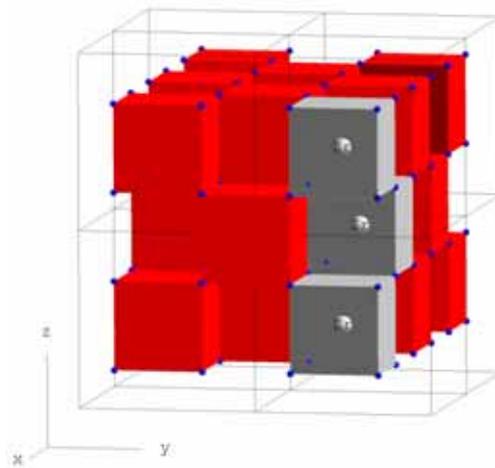


Abb.6: Polyederverknüpfung im k-ZrO₂

Das Zirconiumion ist hier analog zur t-Struktur von 8 O²⁻-Anionen umgeben, die Anordnung ist würfelförmig mit äquivalenten Abständen von 2,129(1) Å (Abb.5). Der Kristall besteht aus ecken- und kantenverknüpften ZrO₈-Polyedern (Abb.6). Die O²⁻-Anionen bilden Schichten senkrecht zu allen drei Raumachsen.

2 Grundlagen

2.1.4 Orthorhombisches Zirconiumdioxid (*o*-ZrO₂)

Erste Strukturdaten zu *o*-ZrO₂^{15,16} konnten bei transmissionselektronenmikroskopischen (TEM) Untersuchungen an Mg-dotiertem ZrO₂-Proben erhalten werden. Neben den bekannten Modifikationen traten 2 unbekannte orthorhombische auf. Es wurde beobachtet, dass diese stets in den dünneren und mechanisch weniger unter Spannung stehenden Teilen der TEM-Probe gefunden wurden. Durch mechanische Belastung konnte eine reversible Phasenumwandlung von *o*- zu *m*-ZrO₂ erreicht werden. Hingegen tritt bei thermischer Belastung eine irreversible Umwandlung von der *o*- in die *t*-Struktur auf.

Neutronenbeugungsexperimente von Argyriou et. al.¹⁶ bestätigten die Struktur (RG: Nr.29 (Pbc2₁), $a = 5,068(1) \text{ \AA}$, $b = 5,260(1) \text{ \AA}$, $c = 5,077(1) \text{ \AA}$, $Z = 4$)¹⁷.

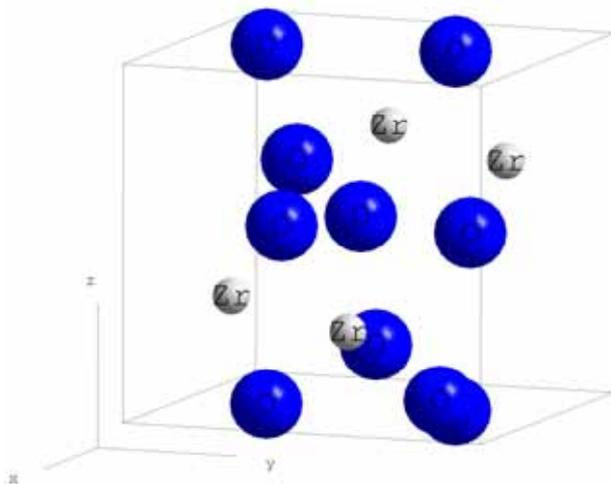


Abb.7: Elementarzelle *o*-ZrO₂

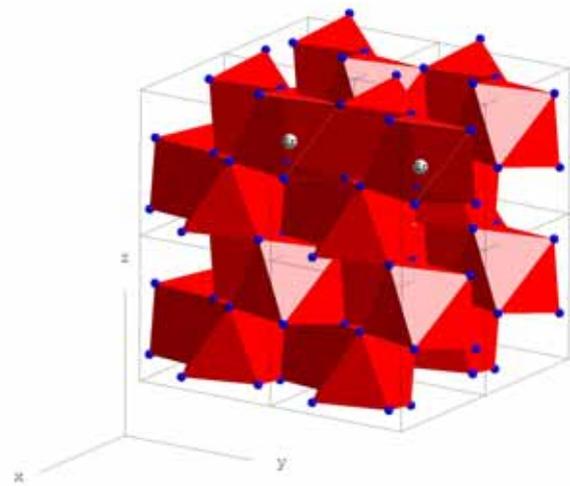


Abb.8: Polyederverknüpfung im *o*-ZrO₂

Ähnlich wie bei *m*-ZrO₂ zeigt sich auch hier eine 7-fache Koordination des Zr⁴⁺-Kations mit 6 O²⁻-Anionen in kurzem Abstand und ein weiter entferntes O²⁻-Anion, sodass letztendlich von einer 6+1 Koordination ausgegangen werden muss (Abb.7). Strukturell kann diese Modifikation als eine Übergangsform zwischen *m*-ZrO₂ und *t*-ZrO₂ betrachtet werden. Es wird eine Ecken- und Kantenverknüpfung der Zr⁴⁺(O²⁻)₇-Polyeder gefunden (Abb.8). Die Sauerstoffanionen bilden gewellte Schichten parallel zur (111)-Ebene.

2 Grundlagen

2.1.5. Kationenstabilisiertes Zirconiumdioxid

Wird Zirconiumdioxid mit Kationen niedrigerer Wertigkeit (gegenüber Zr^{4+}) dotiert, so lassen sich auch bei tieferen Temperaturen die t- ZrO_2 und k- ZrO_2 Struktur stabilisieren. Die Dotierung kann z.B. mit den Kationen Yttrium (Y^{3+}), Scandium (Sc^{3+}), Calcium (Ca^{2+}) oder Magnesium (Mg^{2+}) erfolgen. Wie aus den Gleichgewichtsphasendiagrammen der Systeme $Y_2O_3-ZrO_2$, $Sc_2O_3-ZrO_2$, $CaO-ZrO_2$ und $MgO-ZrO_2$ ersichtlich ist, liegen die Hochtemperaturphasen auch bei Raumtemperatur metastabil vor, wie Stubican¹⁸ zeigte. In den Arbeiten von Yoshimura¹⁹, Rühle et. al.²⁰ und Scott²¹ wird zu der ZrO_2 -reichen Seite des Systems Y-Zr-O, ein für diese Arbeit wichtiges System, ein Überblick gegeben. Aus dem Phasendiagramm

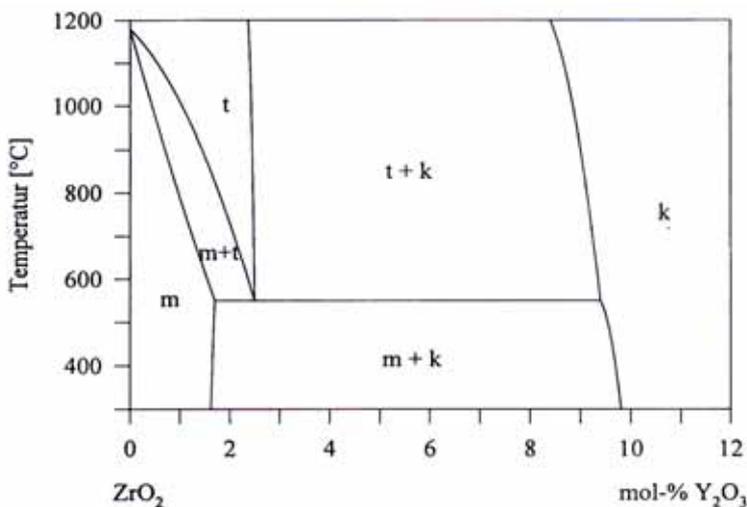


Abb.9: Phasen im System $ZrO_2-Y_2O_3$. (m = monoklin, t = tetragonal, k = kubisch)²²

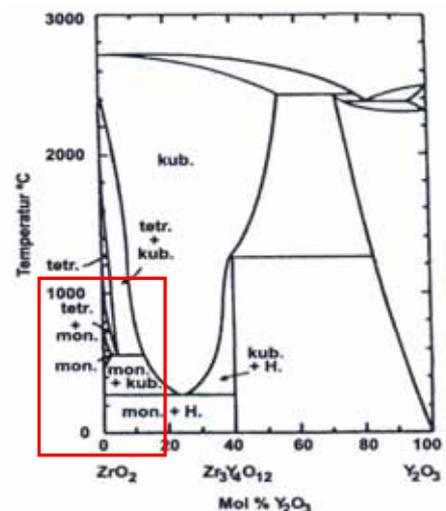


Abb.10: Phasendiagramm $ZrO_2-Y_2O_3$ ²¹

gramm ist ersichtlich (Abb.10), dass t-Mischkristalle bis 550°C, und k-Mischkristalle bis zur Temperatur von 250°C existieren. Sinkt die Temperatur unter 250°C werden m-Mischkristalle neben der bei 1250°C inkongruent schmelzenden Verbindung $Y_4Zr_3O_{12}$ ²³ ausgeschieden.

Das mit Ca^{2+} -dotierte System (Ca-Zr-O) wurde von Stubican¹⁸ und Hellmann²⁴ untersucht (Abb.11). Der Unterschied zum Y^{3+} -dotierten System besteht gegenüber den k-Mischkristallen (1140°C) in den bis zu tieferen Temperaturen beständigen t-Mischkristallen (1000°C). Die ZrO_2 -reiche Seite zeigt die inkongruent schmelzende

2 Grundlagen

Verbindung CaZr_4O_9 .

Ein ähnliches Verhalten wie das Ca-Zr-O zeigt das Mg-Zr-O.

Stubican¹⁸ und Garvie¹³ fanden eine Stabilisierung der k-Mischkristalle bis zur Untergrenze von 1400°C . Die Stabilitätsgrenze der t-Mischkristalle im Bereich von 1240 bis 1000°C wird in der Literatur unterschiedlich angegeben.

Der m- und t-Phasenbereich ist hier nur sehr klein (Abb.12).

Auch das Sc^{3+} -dotierte System (Sc-Zr-O) besitzt auf der ZrO_2 -reichen Seite oberhalb von 900°C bis 2200°C eine metastabile k-Phase (α -Phase) mit statistisch verteilten Anionenleerstellen, wie Lefevre²⁵ fand und Hirotsuka²⁶ bestätigte. Bei tieferen Temperaturen bildet sich bis zu einer Dotierung von 5 mol-% Sc_2O_3 die t-Phase. Im Bereich von 10-20 mol-% Sc_2O_3 Dotiergehalt wird eine Mischphase mit t- und k-Struktur gefunden. Unterhalb von 900°C existiert bis 22 mol-% Dotierung ein m-/k-Mischphasengebiet. Die Struktur der dort auftretenden kubischen β -Phase ($\text{Zr}_{50}\text{Sc}_{12}\text{O}_{118}$) konnte Wurst et. al²⁷ aufklären.

Der gefundene Strukturtyp leitet

sich vom Fluorittyp, durch rhomboedrische Verzerrung ab (Abb.13). Oberhalb einer Dotierung von ~ 30 mol-% Sc_2O_3 ist im Hochtempera-

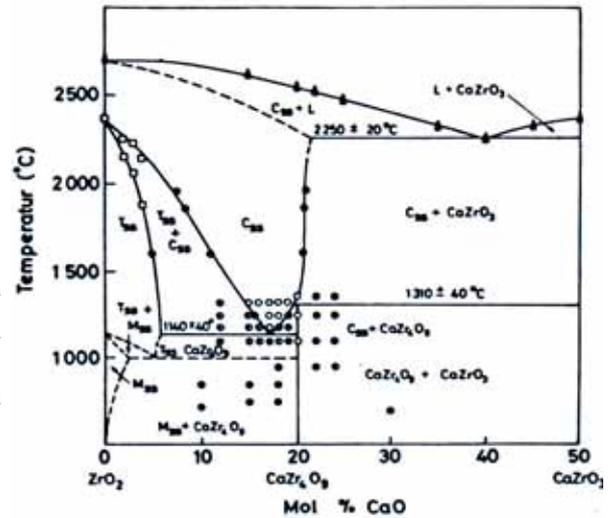


Abb.11: Phasen im System $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ ²⁴

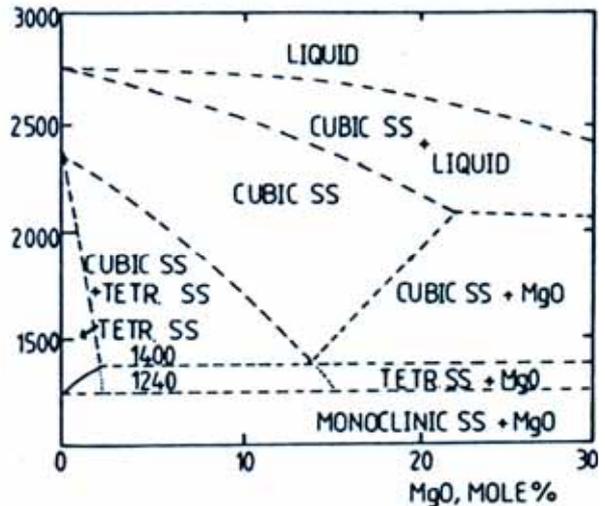


Abb.12: Phasen im System $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ ²⁸

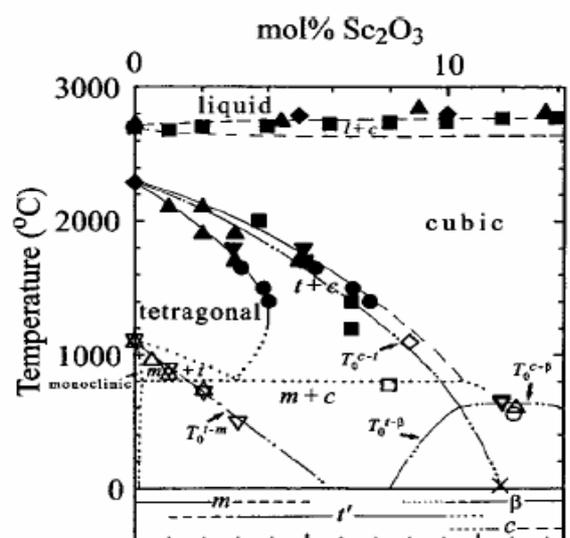


Abb.13: Phasen im System $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ ²⁶

2 Grundlagen

turbereich ($\sim 1300^\circ\text{C}$) des Systems eine Mischkristallbildung aus α - und δ -Phase zu finden. Unterhalb $\sim 1300^\circ\text{C}$ ist die δ - neben der γ -Phase stabil. Die Anionenleerstellen in diesen Phasen (die δ -Phase ist analog der β -Phase, die γ -Phase ist analog der β' -Phase im Zr-O-N System s.2.2.3 & 2.2.4) sind geordnet und leiten sich durch rhomboedrische Verzerrung von der Fluoritstruktur ab. Sie besitzen geordnete Leerstellenpaare und können durch alternierende Stapelung von Bevan-Clustern und Zr_7O_{14} -Baueinheiten entlang der [111]-Raumrichtung beschrieben werden. Die chemische Zusammensetzung der δ -Phase ist $\text{Zr}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$, die der γ -Phase $\text{Zr}_{10}\text{Sc}_4\text{O}_{20}$, wie Thornber et. al.^{29,30} und Bevan et. al.³¹ fanden. Auf der ZrO_2 -reichen Seite des Systems Sc_2O_3 - ZrO_2 sind ab ~ 58 bis 100 mol-% Sc_2O_3 Mischkristalle aus der δ - und σ -Phase bis zum Schmelzpunkt von ca. 2500°C existent. Die σ -Phase wird als eine Hochtemperaturphase vom C-Typ beschrieben.

Die Zirconium- und Scandiumatome sind in den Sc-Zr-O Verbindungen statistisch verteilt.

Der Kationeneinbau erfolgt nach den Gleichungen (Rktgl.1, s.1.3). Die nach den Elektroneutralitätsbedingungen entstehenden Leerstellen im Anionengitter sind bei den betrachteten Systemen statistisch verteilt. Sie besitzen großen Einfluss auf die Stabilität der t- und k-Phase und damit auf die Starttemperatur der Phasenumwandlung³², sowie auf die Eigenschaften der Verbindungen. Treten Defektstrukturen mit statistisch verteilten Leerstellen auf, so ist dies ein Zeichen für große Ionenbeweglichkeit. Diese ermöglicht eine Anwendung als Festkörperionenleiter^{33,34}.

Nitridierung von reinem ZrO_2 führt zu Phasen mit langreichweitig geordneten Leerstellen im Anionengitter (s.2.2).

Die Dotierung mit niedriger als Zr^{4+} geladenen Kationen, wie Y^{3+} und Ca^{2+} verhindern die Ausbildung dieser langreichweitig geordneten Phasen.

Wie in 4.5 beschrieben bewegen sich die um eine Leerstelle angeordneten 6 Sauerstoffionen aufgrund elektrostatischer Wechsel-

2 Grundlagen

wirkungen, auf diese zu (entl. [100]); die 4 nächsten Kationen bewegen sich von dieser weg (entl. [111]). Beschriebene Wechselwirkungen sind nicht nur auf die nächste Umgebung beschränkt, sondern erstrecken sich auch in höhere Koordinationssphären.

Bei Dotierung mit größeren Kationen als Zr^{4+} (87 pm), wie Y^{3+} (106 pm) oder Ca^{2+} (106 pm) werden die Ionen durch Wechselwirkungen mit den Leerstellen von der Kationenposition im Fluoritgitter ausgelenkt. Dies ist der Grund dafür, dass das Sauerstoffuntergitter nicht relaxieren kann und sich keine geordneten Phasen ausbilden. So ist nur eine einzige geordnete Phase im System Y-Zr-O bekannt ($Y_3Zr_4O_{12}$) die durch langes Tempern erhalten wird. Demgegenüber zeigt das mit Sc^{3+} (83 pm) dotierte System eine Vielzahl von Phasen mit geordneten Anionenleerstellen (s.o.), da hier die Relaxation des Sauerstoffuntergitters erfolgen kann. Bedingt durch den kleineren Radius des Dotierkations und der Auslenkung dieser, ist in allen auftretenden Phasen keine Kationenordnung vorzufinden.

Diese Untersuchungsergebnisse lassen sich auf die Dotierung mit Mg^{2+} (78 pm) übertragen. Auch im Mg-Zr-O tritt eine Vielzahl von Phasen mit geordneten Anionenleerstellen auf ($Mg_2Zr_5O_{12}$ bzw. $MgZr_6O_{13}$), die von Stubican¹⁸ untersucht wurden (s.o.).

Der strukturelle Aufbau beschriebener Verbindungen wie $Sc_4Zr_3O_{12}$, $Mg_2Zr_5O_{12}$ (A_7X_{12}) und $MgZr_6O_{13}$ (A_7X_{13}) ist zu den gezeigten β - und β' -Phasen des Zr-O-N analog, wie Lerch^{35,36} beschrieb.

Bei den zur Dotierung verwendeten Erdalkalikationen muss beachtet werden, dass die auftretende effektive Ladung der erzeugten Anionenleerstelle um eine Elementarladung größer ist und elektrostatische Wechselwirkungen eine noch größere Rolle spielen. Die gebildeten Phasen besitzen ähnliche Leerstellenwechselwirkungen und sind isostrukturell zu $M_4Zr_3O_{12}$ ($M = Sc, Y$) mit Leerstellenpaaren entlang [111].

Als Fazit ist eine eindeutige Abhängigkeit von der Ionengröße der dotierten Spezies und den resultierenden Phasen³⁷ zu erkennen (s.4.5). (Angabe der Größe der Ionenradien nach Rutherford)

2 Grundlagen

2.2 Die Nitride und Nitridoxide des Zirconiums

Der Einbau von Stickstoff in ZrO_2 als alternatives Dotierungskonzept zur Erzeugung von Anionenleerstellen wird seit etwa 10 Jahren intensiv erforscht. Analog der Kationendotierung kann das ZrO_2 auch durch höher geladene Anionen wie N^{3-} stabilisiert werden. In diesem Fall wird der Sauerstoff partiell durch Stickstoff ersetzt (Rktgl.2, s.1.3).

Nitridoxide des Zirconiums wurden erstmals von Gilles^{38,39} und Collongues et. al.⁴⁰ untersucht.

In Tab.1 wird ein kurzer Überblick über die auftretenden nitridoxidischen Phasen gegeben. Da in einigen Fällen eine deutliche Phasenbreite bei der chemischen Zusammensetzung zu beobachten ist, wird die ideale Zusammensetzung nach dem Strukturtyp gezeigt.

Tab.1: Verbindungen im System Zr_3N_4 - ZrO_2 ⁴¹

| Summenformel | Phase | RG | Strukturtyp |
|---------------------------|------------------|----------------|--|
| Zr_3N_4 | | Pnam | (A_3X_4 -Typ) |
| Zr_2N_2O | γ -Phase | Ia3 | (A_2X_3 -Typ) Bixbyit |
| $Zr_7N_4O_8$ | β -Phase | $R\bar{3}$ | (A_7X_{12} -Typ) |
| $\sim Zr_7N_{3,0}O_{9,5}$ | β'' -Phase | ($P\bar{3}$) | $Zr_7N_4O_8$ - ZrO_2 Abfolge unregelmäßig A/X-Verhältnis: $\sim 7/12,5$ |
| $Zr_7N_2O_{11}$ | β' -Phase | $R\bar{3}$ | (A_7X_{13} -Typ) |
| k- ZrO_2 | | $Fm\bar{3}m$ | (AX_2 -Typ) |

Oben beschriebene Nitridoxide des Zirconiums mit der allgemeinen Zusammensetzung $ZrN_{2n/3}O_{2-n}$, sind im ternären System Zr-N-O auf der Verbindungslinie Zr_3N_4 - ZrO_2 (Abb.14) zu finden.

Die entstehenden Phasen weisen geordnete Anionenleerstellen auf. Die Strukturen der β' -, β'' - und β -Phase der Zirconiumnitridoxide sind nach Lerch^{42,43} vom k- ZrO_2 ableitbar. Der Unterschied zum k- ZrO_2 ist im Röntgenbeugungsdiagramm durch sehr schwache Über-

2 Grundlagen

strukturreflexe zu erkennen (ca. 1/1000 der Intensität des stärksten Reflexes), hervorgerufen durch die geordnete Verteilung der Anionenleerstellen und die Relaxation des Gitters. Die k-Fluoritstruktur wird durch die Leerstellenverteilung trigonal entlang einer der 4 Raumdiagonalen verzerrt.

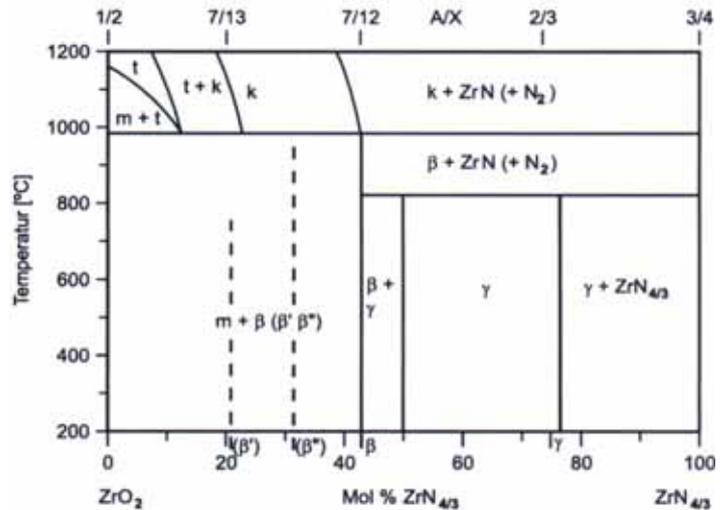
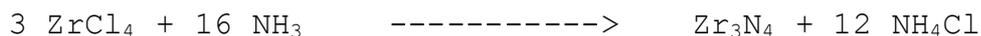


Abb.14: Phasen im System Zr_3N_4 - ZrO_2 ⁴¹

Eine Beschreibung der beobachteten Strukturen ist mit dem Bevan-Cluster-Modell von Thornber⁴⁴ möglich (s.2.2.3). Die Bevan-Cluster $Zr_7N_4O_8$ - und Zr_7O_{14} -Einheiten sind entlang der [001] Raumrichtung des trigonal verzerrten Gitters geordnet gestapelt. Allein die unterschiedliche Stapelfolge führt zu einer Unterscheidung in β' -/ β'' -/ β -Phase.

2.2.1 Zr_3N_4

Die Darstellung des ionisch/kovalenten Nitrids Zr_3N_4 ist durch Ammonolyse von Zirconiumtetrachlorid ($ZrCl_4$) nach Yajima⁴⁵ möglich. Die hohe Affinität des Sauerstoffs zum Zirconium erzwingt das Arbeiten unter striktem Sauerstoff- und Wasserausschluss. So müssen die Edukte durch Sublimation ($ZrCl_4$) bzw. Trocknung (Ammoniak über Natrium) von sauerstoffhaltigen Komponenten gereinigt werden. Ergebnis der Ammonolyse war ein rotbraunes Pulver, das bei Zimmertemperatur wasser- und luftunempfindlich ist.



Rktgl.3: Darstellung von Zr_3N_4

Bei einer Temperatur ab 500°C ist die Substanz sehr leicht oxydierbar.

Die Einhaltung der Reaktionstemperatur ist wichtig, da bei zu tiefer Temperatur die Reaktion nicht vollständig verläuft und

2 Grundlagen

bei zu hoher Temperatur die Konkurrenzreaktion, die Bildung von ZrN, gefördert wird.

Strukturuntersuchungen erfolgten von Lerch⁴⁶ an Pulverproben durch Röntgenbeugungsmethoden. Das Zr_3N_4 kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem. Die Elementarzelle ist primitiv (RG: Nr.62 (Pnam), $a = 9,7294(5) \text{ \AA}$, $b = 10,8175(6) \text{ \AA}$, $c = 3,2810 \text{ \AA}$ (Abb.15).

Entlang der c-Achse liegen Doppelketten von kantenverknüpften Zr-Oktaedern, Einfachketten von kantenverknüpften, stark verzerrten Zr-Oktaedern und Doppelketten kantenverknüpfter Zr-Prismen vor. Die idealen Oktaeder der Kette sind über gemeinsame Ecken mit der Kette der verzerrten Oktaeder verknüpft, sowie über gemeinsame Ecken und Kanten mit den Prismen. Die Ketten der verzerrten Oktaeder besitzen gemeinsame Flächen und Ecken mit den Prismenketten (Abb.16).

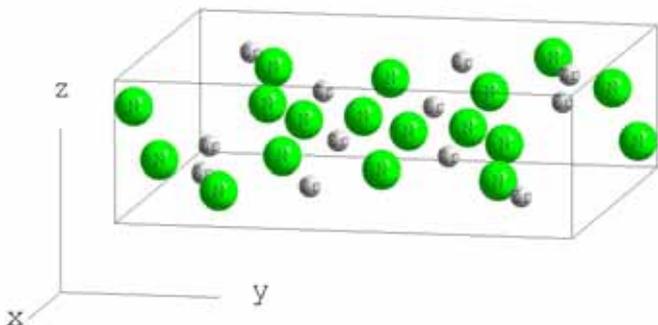


Abb.15: Elementarzelle Zr_3N_4

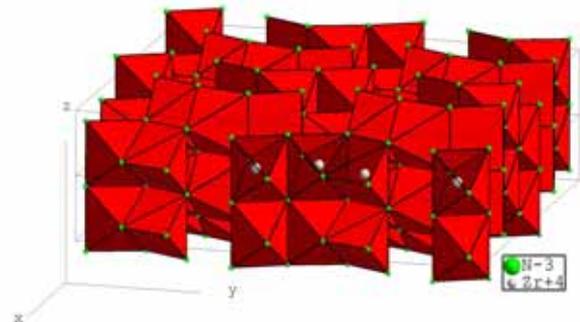


Abb.16: Polyederverknüpfung im Zr_3N_4

Das Verhalten unter Sauerstoffatmosphäre bzw. an Luft ist dem der Nitridoxide gleich, ab 500°C erfolgt die Reaktion zu m-ZrO₂ unter Stickstoffabspaltung. Unter "Inertgas" (N₂-, NH₃-Gas) oder Vakuum erfolgt ab $\sim 800^\circ\text{C}$ ein Zerfall in ZrN und Stickstoff.

2.2.2 Die γ -Phase

Das am häufigsten untersuchte Nitridoxid des Zirconiums ist die γ -Phase. Gilles et. al.^{38,39,40} schlossen aus dem Röntgenbeugungsdiagramm im Vergleich mit bekannten Verbindungen auf die Bixbyitstruktur (benannt nach dem Mineral Bixbyit (Fe,Mn)₂O₃). Dieser

2 Grundlagen

Strukturvorschlag konnte durch Bondars⁴⁷ bestätigt werden. In weitergehenden Untersuchungen fanden Ohashi et. al.⁴⁸, dass die γ -Phase eine deutliche Phasenbreite aufweist und die sauerstoffreichste Verbindung die Summenformel $\sim\text{Zr}_2\text{N}_{1,3}\text{O}_2$ hat. Erste Versuche der Synthese von Gilles et. al.^{38,39} zeigten die Schwierigkeit, homogene Proben mit der Idealstruktur A_2X_3 für Bixbyit zu gewinnen. Er ging von einer Reaktionsmischung ZrO_2/ZrN aus und setzte sie im Ammoniakstrom um. Die kleinsten Restmengen von Wasser im eingesetzten Ammoniakgas führten stets zu einem nicht kontrollierbaren Gehalt an Sauerstoff in der Probe. Durch die direkte Umsetzung von ZrO_2 mit Zr_3N_4 bei 700°C in einem abgeschlossenen Reaktionsgefäß (Quarzkapillare) konnte dieses Problem umgangen werden. Der Reaktionsverlauf wurde in situ durch Hochtemperaturröntgenpulverdiffraktometrie verfolgt. Es bildete sich ein zitronengelbes Pulver, das bei Raumtemperatur oxidations- und hydrolysebeständig ist. Untersuchungen mit der Heißgasextraktion ergaben eine Zusammensetzung der Summenformel $\text{Zr}_2\text{N}_2\text{O}$. Die röntgenographischen Untersuchungen von Lerch⁴¹ wiesen auf das kubische Kristallsystem hin (RG: Nr.206 ($\text{Ia}\bar{3}$), $a = 10,1394(1) \text{ \AA}$, Gitterkonstante in etwa verdoppelt gegenüber dem k-ZrO_2).

Die Bixbyitstruktur (Abb.17) leitet sich vom Fluorittyp ab, in dem $\frac{1}{4}$ der Anionen, je 2 pro AX_8 -Würfel, fehlen. Man unterscheidet 2 Arten vom 6-fach koordinierten Zirconium. In $\frac{1}{4}$ der Polyeder fehlen 2 auf einer Raumdiagonalen des Würfels liegende Anionen, bei den anderen Polyedern fehlen 2 auf einer Flächendiagonale. Die Anionenleerstellen sind entlang der Richtung der Raumdiagonalen der Elementarzelle angeordnet.

Gefunden wurde im $\text{Zr}_2\text{N}_2\text{O}$ ein mittlerer Bindungsabstand von $2,19 \text{ \AA}$. Dieser liegt zwischen den Bindungsabständen von Zr_3N_4 ($2,24 \text{ \AA}$) und dem von $\text{Zr}_7\text{N}_4\text{O}_8$ ($2,16 \text{ \AA}$) (s.2.2.3).

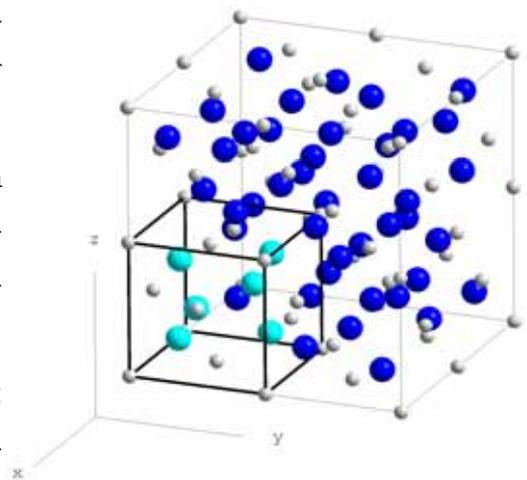


Abb.17: $\text{Zr}_2\text{N}_2\text{O}$ (γ -Phase)
(grau: Zr^{4+} , blau: N^{3-} , O^{2-})⁴⁹

2 Grundlagen

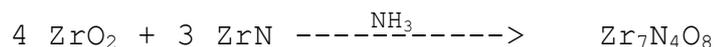
Obwohl die durchgeführten Neutronenbeugungsuntersuchungen keine eindeutigen Schlüsse auf das Vorliegen einer N/O-Ordnung in der γ -Phase zulassen, ließen erste MAPLE-Rechnungen⁵⁰ auf eine N/O-Ordnung in Zr_2N_2O schließen, wie sie von Thompson⁵¹ postuliert wurde. Die Überprüfung der Ergebnisse durch quantenchemische Rechnungen von T. Bredow⁵² et.al. durch eine CRYSTAL03-Simulation⁵³ und aktuelle MAPLE-Rechnungen zeigen eindeutig ein Energieminimum für die statistische Anionenverteilung.

Das Auftreten der Bixbyitstruktur für das Zirconiumnitridoxid mit einem Kation/Anion-Verhältnis von 2/3 zeigt die enge Verwandtschaft der Nitridoxide des Zirconiums zum System $Y_2O_3-ZrO_2$, als dessen der γ -Phase entsprechende Verbindung das Yttriumoxid (Y_2O_3) zu betrachten ist, das ebenfalls in der Bixbyitstruktur kristallisiert, wie Wells⁵⁴ beschrieb. Das Hochtemperaturverhalten der γ -Phase wurde durch in situ Hochtemperaturröntgendiffraktometrie bis $1000^\circ C$ untersucht. An der Luft reagiert es wie das Zr_3N_4 ab $500^\circ C$ mit dem Sauerstoff zu ZrO_2 . Unter Stickstoffgas tritt ab $\sim 840^\circ C$ ein irreversibler Zerfall in ZrN , N_2 -Gas und ein weiteres Nitridoxid des Zirconiums (β -Phase, $Zr_7N_4O_8$) auf. Ab $960^\circ C$ wird die reversible Umwandlung der β -Phase in eine Nitridoxidphase mit Fluoritstruktur (statistisch verteilte Anionenleerstellen) beobachtet.

2.2.3 Die β -Phase

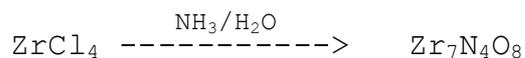
Sinkt die Leerstellenkonzentration in den Anion-Unterschuß-Fluoriten, so treten nach den A_2X_3 -Verbindungen die A_7X_{12} -Verbindungen auf. Diese sind aus dem Y-Zr-O ($Y_4Zr_3O_{12}$) bekannt (s.2.1.5). Ein Nitridoxid des Zirconiums mit der vermuteten Zusammensetzung $Zr_7N_4O_8$ (β -Phase) wurde erstmals von Gilles et. al.³⁹ beschrieben. Es wurde durch die Umsetzung von ZrO_2 mit ZrN im Ammoniakstrom bei $1000^\circ C$ als farbloses, bei Raumtemperatur oxidations- und hydrolyseunempfindliches Produkt erhalten (Rktgl.4).

2 Grundlagen



Rktgl.4: Darstellung (1) von $\text{Zr}_7\text{N}_4\text{O}_8$

Ein Nachteil dieses Syntheseweges ist, dass selbst nach 1 Woche Reaktionszeit kein phasenreines, homogenes Produkt zu erhalten war. So wurde neben dem nicht umgesetzten Edukt auch noch die sauerstoffreichere strukturell Verwandte β'' -Phase gefunden. Die Darstellung aus ZrCl_4 mit ungetrocknetem Ammoniak zeigte höhere Umsätze (Rktgl.5).



Rktgl.5: Darstellung (2) von $\text{Zr}_7\text{N}_4\text{O}_8$

Durch Änderung der Synthesetemperatur (850–900°C) und -zeit (1–5 h) wurden Probenzusammensetzungen der Reihe:

Zr_3N_4 - $\text{Zr}_2\text{N}_2\text{O}$ (γ -Phase) - $\text{Zr}_7\text{N}_4\text{O}_8$ (β -Phase) - β'' -Phase - ZrO_2 erhalten.

$\text{Zr}_7\text{N}_4\text{O}_8$ kristallisiert im trigonal-rhomboedrischen Kristallsystem (RG: Nr.148 ($R\bar{3}$), $a = 9,5380(2)$ Å und $c = 8,8498(3)$ Å, $Z = 3$). Wie von Gilles et. al.^{38,39,40} erkannt wurde, leiten sich die Kristallstrukturen aller bekannten Nitridoxide des Zirconiums von der Fluoritstruktur des $k\text{-ZrO}_2$ ab. Auch die Kristallstruktur von $\text{Zr}_7\text{N}_4\text{O}_8$ kann beschrieben werden, indem 1/7 der Anionen entfernt werden. Sie lässt sich als eine Stapelung von so genannten Bevan-Clustern $\text{Zr}_7\text{N}_4\text{O}_8$ (Abb.18, $\text{Zr}_7\text{N}_{12}\text{O}_{24}(\text{V}_0)_2$ [V_0 = Anionenleerstelle]) in Richtung der trigonalen c -Achse beschreiben. Der Bevan-Cluster kann aus einer Zr_7O_{14} - bzw. Zr_7O_{38} -Einheit des $k\text{-ZrO}_2$ abgeleitet werden, wenn man 2 Anionen von ihren Plätzen entfernt (Abb.19). Das Zentralatom ist somit 6-fach koordiniert, die 6 anderen Zirconiumatome 7-fach. In der Zr_7O_{14} -Einheit sind hingegen alle Zr-Atome 8-fach koordiniert. Die Kristallstruktur lässt sich als trigonal verzerrter Fluorittyp beschreiben, bei dem die Leerstellen entlang der trigonalen c -Achse angeordnet sind. In einer Elementarzelle (hexagonale Aufstellung) verlaufen 3 Stränge von gestapelten Bevan-Clustern, die über gemeinsame Kanten

2 Grundlagen

miteinander verknüpft sind. Wie auch bei anderen in diesem Strukturtyp kristallisierenden Verbindungen bekannt ist, besteht ein deutlicher Unterschied zwischen der mittleren Bindungslänge Zr-O-N ($2,16 \text{ \AA}$) und der mittleren Bindungslänge Zr-V_o ($2,37 \text{ \AA}$).

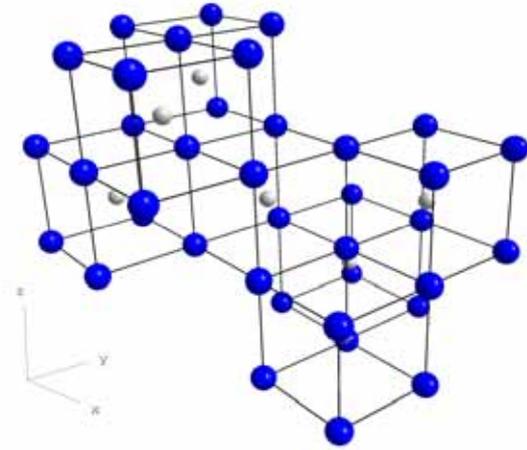


Abb.18: Zr₇O₁₄-Baueinheit

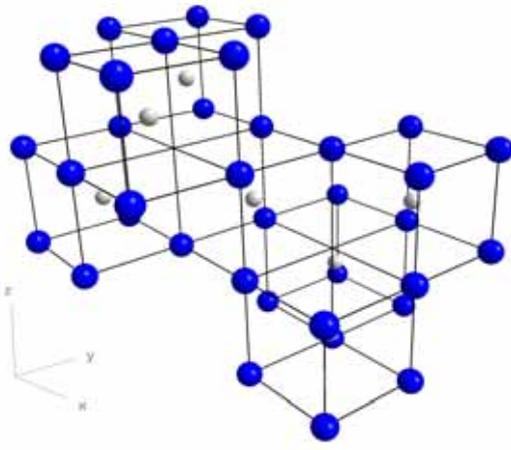


Abb.19: Bevan-Cluster

Die Verzerrungen lassen sich durch Relaxation des Gitters um die Leerstelle erklären. Auch für diese Verbindung wird von Thompson⁵¹ die Existenz einer N/O-Ordnung vermutet.

Die Phasenbreite der β -Phase ist gering. Es ist auch hier nicht möglich ein phasenreines Produkt zu erhalten. Man findet immer die γ - oder β'' -Phase als Nebenprodukt.

Die β -Phase zeigt beim Aufheizen unter Stickstoffatmosphäre bei etwa 960°C einen Ordnungs-/Unordnungsübergang in eine Phase mit Fluoritstruktur. An Luft erfolgt ab $\sim 500^\circ\text{C}$ die Reaktion zu ZrO_2 .

2.2.4 Die β' - und β'' -Phase

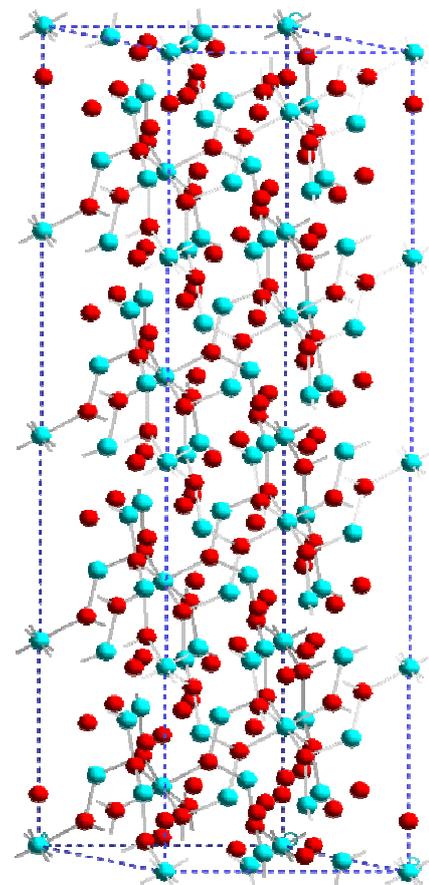
(Phasen mit A/X Verhältnissen von 7/12 und 1/2)

Die β' -Phase und β'' -Phase entstehen bei der Reaktion von ZrO_2 mit Stickstoffgas unter reduzierenden Bedingungen und Temperaturen oberhalb von 1400°C , in dem man das Heizelement aus Kohlenstoff gleichzeitig als Sauerstofffänger benutzt. Es wurde beobachtet, dass bei kurzen Abkühlzeiten (wenigen Sekunden) die β' -Phase bevorzugt entsteht. Wird die Probe langsam abgekühlt (Stunden) entsteht die von Cheng und Thompson⁵⁵ beschriebene

2 Grundlagen

β'' -Phase und $m\text{-ZrO}_2$. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur und Verlängerung der Reaktionszeiten kann die Ausbeute an β'' -Phase erhöht werden. Eine maximale Ausbeute an β'' -Phase wird nach Lerch⁵⁶ bei einer Reaktionstemperatur von 1900°C und einem Stickstoffgasdruck von höchstens 4 bar, sowie einer Reaktionszeit von ~ 3 h erreicht. Werden die oben genannten Reaktionsbedingungen erhöht, so wird die Konkurrenzreaktion, die Bildung von $\text{Zr}(\text{C},\text{N},\text{O})$ -Mischkristallen mit NaCl-Struktur zur Hauptreaktion. Wie erwähnt, ist es nicht möglich die β'' -Phase rein herzustellen. Messungen des Elektronenenergieverlustspektrums (EELS) weisen jedoch im Rahmen der Messgenauigkeit nicht auf Stickstoff im monoklinen Anteil hin.

Die β' - bzw. β'' -Phase zeigen eine geordnete Anionenleerstellenverteilung. Diese führt in der k-Fluoritstruktur zu einer trigonalen Verzerrung entlang einer der 4 Raumdiagonalen. Auftretende Strukturen können mit der geordneten Stapelung von Bevan-Clustern (s.2.2.3) und Zr_7O_{14} -Einheiten entlang der $[001]$ -Richtung beschrieben werden. Der Unterschied zwischen der β' -, β'' -Phase ist nur in der Stapelfolge zu erkennen. Die β' -Phase weist entlang der $[001]$ -Stapelrichtung eine alternierende Abfolge von Bevan-Clustern und Zr_7O_{14} -Einheiten auf (Abb.144). Hingegen zeigt die β'' -Phase im Mittel erst nach 4 oder mehr Bevan-Clustern eine Zr_7O_{14} -Einheit (Abb.20), sie war bis zu Beginn dieser Arbeit nicht wirklich verstanden (Tab.1). In Abb.14 sind die Phasenverhältnisse auf der ZrO_2 -reichen Seite des Systems $\text{Zr}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2$ bei Tem-

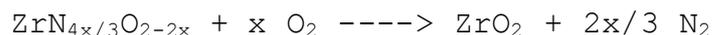


(rot: O^{2-} , blau: Zr^{4+})

Abb.20: Elementarzelle β'' -Phase
peraturen bis 1200°C in Stickstoffatmosphäre dargestellt. Durch

2 Grundlagen

Röntgenbeugungsmethoden wurde von Lerch⁴² festgestellt, dass sich unter Stickstoffatmosphäre zwischen 950°C und 1000°C ein Gemisch aus m-ZrO₂ und β''-Phase in eine t- oder k-Hochtemperaturphase (ZrN_{2n/3}O_{2-n}) mit statistisch verteilten Leerstellen umwandelt. DTA/TG Untersuchungen von Walter et. al.⁵⁷ zeigten einen Ordnungs-/Unordnungsübergang der β''-Phase mit sehr kleiner Hysterese bei etwa 960°C in eine Hochtemperaturphase mit statistisch verteilten Leerstellen. Ab einer Temperatur von ~1115°C wandelt sich m-ZrO₂ in t-ZrO₂ um. Im Bereich der Synthesetemperatur existiert keine Phase mit geordneten Leerstellen. Beim Abkühlen bilden sich bei ~990°C m-ZrO₂ und bei 960°C eine stickstoffhaltige Phase mit geordneten Leerstellen. Da die Leerstellen- bzw. O/N-Diffusion hier eine entscheidende Rolle einnimmt, ist die Abkühlrate für die Entstehung der β'-, β''- oder β-Phase ausschlaggebend (s.5.3.). Hochtemperaturuntersuchungen von β''/m-ZrO₂ Gemischen an Luft zeigen, dass oberhalb von 500°C die β''-Phase unter Zunahme des Feststoffvolumens um ~5 % zu m-ZrO₂ oxidiert. Wie bei den zuvor beschriebenen Nitriden und Nitridoxiden des Zirconiums erfolgt an der Luft oberhalb von 500°C die Reaktion mit Luftsauerstoff zum ZrO₂ (Rktgl.6) .:



Rktgl.6: Reaktion von ZrN_{4x/3}O_{2-2x} an der Luft

Dies wurde durch thermogravimetrische Messungen von Walter⁵⁷ bewiesen. Bei diesen ist ab 500°C eine deutliche Massezunahme und ein exothermes Signal zu beobachten. Aus dem experimentell ermittelten Massenunterschied lässt sich bei bekannten β''/m-ZrO₂ Verhältnis auf die mittlere Zusammensetzung der β''-Phase schließen. Es ergibt sich eine Zusammensetzung von Zr₇N_{3,2}O_{9,2} in guter Übereinstimmung mit den Werten der chemischen Analyse (Zr₇N_{3,0}O_{9,5}) und denen der Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) (Zr₇N_{3,1}O_{9,3}).

2 Grundlagen

2.2.5 ZrN

Zirconiummononitrid ZrN ist goldgelb mit metallischem Glanz. Unter Stickstoffatmosphäre schmilzt es inkongruent bei $\sim 2980^\circ\text{C}$. Es besitzt große Härte und metallische Leitfähigkeit. Bei einer Temperatur unter 8 K zeigt es Supraleitung^{58,59}.

Die NaCl-Struktur (Abb.21) des ZrN bleibt bis zum Schmelzpunkt erhalten (RG: Nr.225 ($Fm\bar{3}m$), $a = 4,61 \text{ \AA}$, $Z = 4$). Die Koordinationspolyeder (Oktaeder) sind kantenverknüpft (Abb.22).

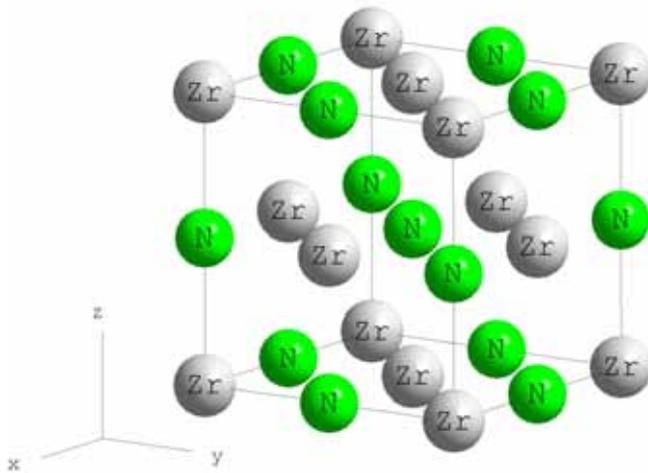


Abb.21: Elementarzelle ZrN

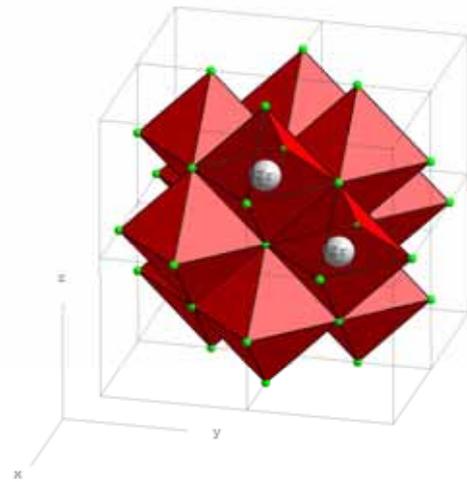


Abb.22: Polyederverknüpfung im ZrN

2.3 Nitridierung von kationisch dotiertem ZrO_2

Erste Versuche zum Stickstoffeinbau in kationisch vordotiertem ZrO_2 wurden von Cheng & Thompson^{55,60,61} unternommen. Sie nitrierten Y-Zr-O; dabei entstanden stickstoffhaltige Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Y}_m\text{Zr}_{1-m}\text{N}_{2n/3}\text{O}_{2-(m/2)-n}$. Mit steigender Nitridierungstemperatur stieg der Stickstoffgehalt der Proben, während der Anteil der m-Phase sank. Die erzeugten Leerstellen entstanden gemäß der Einbaugleichungen für Kationen und Anionen (Rktgl.1-2, s.1.3). Entstehende Leerstellen sind, wie Shaw⁶² zeigen konnte, bei sehr geringem Y_2O_3 -Gehalt von kleiner 1 mol-% geordnet verteilt. Steigt die Kationendotierung (Y_2O_3 -Gehalt > 3 mol-%), zeigen die nitrierten Proben eine statistische Leerstellenverteilung. Diese Phasen treten entweder als t- oder k- Typ auf. Mit steigendem Stickstoffgehalt ist immer

2 Grundlagen

weniger Y_2O_3 zur Bildung der t- oder k-Phase nötig. Die Stabilisierungseffekte durch Yttrium und Stickstoff (somit von Kationen und Anionen) bezüglich der Stabilisierung der k-Fluoritphase sind daher additiv. Die Umwandlungstemperatur hängt hauptsächlich von der Zahl der Sauerstoffleerstellen und nicht von der Art der Bildung dieser ab (d.h. welche Art der Dotierung). Wird eine Leerstellenkonzentration von 6 % im Fluoritgitter überschritten bildet sich bevorzugt ZrN.

Das System Y-Zr-O zeigt, nach Cheng⁶¹, mit steigendem Y-Gehalt eine Abnahme der Stickstofflöslichkeit. Mit Zunahme des Stickstoffgehalts stellten Cheng & Thompson^{55,60,61} eine Verringerung der Gitterkonstanten des mit Y_2O_3 dotierten k-Zirconiumnitridoxids fest. Die durch Stickstoffeinbau stabilisierte metastabile t-Phase hat ein kleineres Verhältnis der Gitterkonstante c/a als t-ZrO₂ ($c/a \rightarrow 1$). Dies bewirkt, dass sie sich nicht wie vom t-ZrO₂ bekannt ist, unter mechanischer Beanspruchung in die m-Phase umwandelt. Die Bildung der t'-Phase^{21,63} unter Bedingungen weitab vom Gleichgewicht ist aus dem System Y-Zr-O bekannt. Die fehlende Umwandlungsfähigkeit ist der Grund dafür, dass weder Nitridkeramiken mit ZrO₂ noch Keramiken mit Zirconiumnitridoxid verstärkt werden können. Wie von den Nitridoxiden des Zirconiums bekannt ist, oxidiert auch Y^{3+} -haltiges Zirconiumnitridoxid (Y-Zr-O-N) an der Luft bei Temp. über 600°C.

Auch Ca^{2+} -haltige Zirconiumnitridoxide (Ca-Zr-O-N) sind bekannt. In einer Reaktion von mit Ca^{2+} -stabilisiertem ZrO₂ und β -ZrNCl im Ammoniakstrom bei 950°C wurden sie von Ohashi et. al.⁶⁴ hergestellt. Auch hier bilden sich durch die Nitridierung zusätzliche Anionenleerstellen.

Die Oxidnitride Mg-Zr-O-N besitzen bei Raumtemperatur langreichweitig geordnete Anionenleerstellen. Ab ca. 900°C ist ein Übergang in eine Fluoritstruktur ohne Leerstellenordnung zu beobachten.

Weitere Untersuchungen zu Dotiergehalten und den resultierenden Strukturen in diesen Systemen führte Lerch^{35,36} durch.

3 Untersuchungsmethoden

3 Untersuchungsmethoden

3.1 Strukturuntersuchungen mit Beugungsmethoden

3.1.1 Röntgendiffraktometer

(TU Berlin/ SIEMENS (XRD) D 5000)

Im Hause wurden die röntgenographischen Untersuchungen mit dem Röntgendiffraktometer D 5000 mit Bragg-Brentano-Geometrie der Fa. SIEMENS (Abb.23) durchgeführt (40 kV, 30 mA, $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -Strahlung, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, Germanium (Ge)-Primärmonochromator). Die Präzisionsmechanik ermöglicht eine Winkelauflösung bis $0,01^\circ$. Als Analysator stand ein ortsempfindlicher Detektor (OED) mit Zählrohr (Linearzählrohr) der Fa. Braun zur Verfügung. Zur Probenvorbereitung wurde die feingepulverte Substanz auf einer polierten Si-Einkristallscheibe dünn mit Ethanol oder Aceton aufgeschwemmt. Bei der lateralen Probenauftragung kann sich für Partikel mit anisotropen Habitus (Plättchenform) das Problem der Textur ergeben. Bei unseren Messungen trat dieses Problem jedoch nicht auf. Eine weitere Möglichkeit,



Abb.23: Röntgenpulverdiffraktometer SIEMENS D 5000

genutzt wurde, war das Einbringen der Probe als Festkörper (Kristall, Tablette) auf einem Acrylprobenträger. Diese Probenvorbereitung führte vor allem in kleinen Winkelbereichen zu einem höheren Untergrund.

3.1.2 Energiedispersives Laue-Röntgendiffraktometer

(HASYLAB (Hamburg)/ Gerät F1)

Das im HASYLAB genutzte Huber-Vierkreis-Diffraktometer ermöglicht verschiedene Beugungsmethoden zur Material- und Struktur-

3 Untersuchungsmethoden

forschung durch Verwendung weißer und monochromatischer Synchrotronstrahlung (durchstimmbar von $\lambda = 0,4 - 2,5 \text{ \AA}$ (Si-Kristall (111)) an Einkristallen und Pulvern. Eine 2D-Detektion von Braggreflexen zur Messung diffuser Intensitäten in großen Streuvektorbereichen ist möglich. Es standen verschiedene Detektoren zur Verfügung: ein fixierter Ge-Detektor, ein NaI(Tl)-Szintillationszähler, eine Imageplate, SMART-CCD-System und ein ortsempfindlicher Multidetektor (PSD).

Bei unseren Untersuchungen wurde die diffuse, quasielastische Streuung zur Quantifizierung displaziver Transformationen und Ordnungs-/Unordnungstransformationen genutzt.

Die Messungen erfolgten bei einer Wellenlänge von $0,75 \text{ \AA}$. Für die Datensammlung wurde eine CCD-Kamera verwendet. Die Rohdaten wurden anschließend mit dem Programm MPAUS⁶⁵ in Ebenen des reziproken Raumes transformiert. Die Probengröße der mit Synchrotronstrahlung untersuchten Einkristalle betrug im Durchmesser zwischen 200 und 500 \mu m .

3.1.3 Neutronendiffraktometer Einkristall-/Pulverbeugung (HMI (Berlin) / Gerät E2)

Das Zweiachsendiffraktometer E2 (Abb.24) gibt die Möglichkeit verschiedene Monochromatoren auszuwählen und somit bei unterschiedlichen Wellenlängen zu messen (Cu(220) mit $\lambda = 0,91 \text{ \AA}$; Ge(331) mit $\lambda = 1,21 \text{ \AA}$). Zusätzlich konnte ein Analysatorkristall in den Strahlengang gebracht werden. Das Instrument besaß einen ortsempfindlichen Multidetektor (PSD) mit 400 Drähten im Abstand von $0,2^\circ$ in 2θ . Der Detektor erfasst einen 2θ -Bereich von 80° . Durch Verschieben der Detektorbank war es möglich einen maximalen Bereich von $-10 \leq 2\theta \leq 107^\circ$ zu untersuchen. Eine Drehung des Multidetektors um $0,1^\circ$ verdoppelte die Anzahl der Messpunkte. Streustrahlung wurde durch Radialkollimatoren ausgeblendet. Das Gerät konnte sowohl als Einkristalldiffraktometer als auch als Pulverdiffraktometer verwendet werden. Wenn das Gerät E2 als Einkristalldiffraktometer verwendet wurde, konnten verschiedene

3 Untersuchungsmethoden

Ebenen des reziproken Raums aufgenommen werden (Nutzung der Flat-Cone-Methode⁶⁶). Es handelte es sich um eine spezielle Anwendung der Weissenberg-Technik bei der ein Einkristall so orientiert wird, dass die zu untersuchende Zone der Φ -Achse entspricht und senkrecht zum Probenstisch steht. Die 0. Schicht der Zone wird in der horizontalen Ebene, die gleich der Streuebene des Monochromators ist, aufgenommen. Um höhere Schichten zu erfassen, wurden der Kristall und der Detektor um einen Winkel μ aus der vertikalen

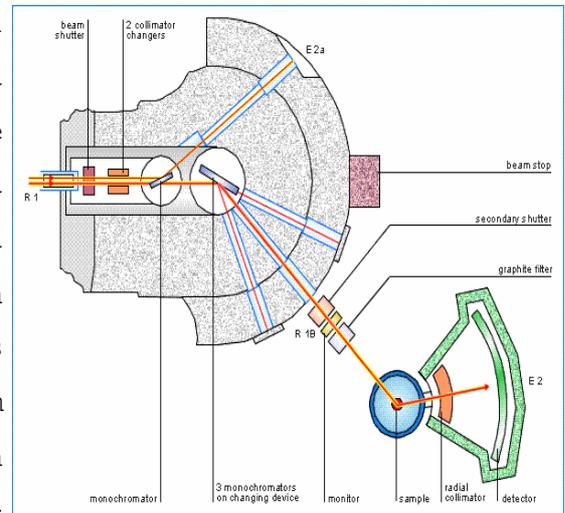


Abb. 24: Neutronendiffraktometer E2/HMI

Richtung gekippt. Die Flat-Cone-Technik ist besonders sinnvoll zur Aufnahme der diffusen Streuung zwischen den Braggreflexen. Durch Rotation des Kristalls um die Φ -Achse kann eine gesamte Ebene aufgenommen werden, so dass man den dreidimensionalen reziproken Raum abbilden kann.

Die Untersuchungen der diffusen Streuung wurden mit einer Wellenlänge von $0,91 \text{ \AA}$ durchgeführt. Für temperaturabhängige Untersuchungen stand ein Vakuumofen mit Niob-Heizelementen zur Verfügung.

3.1.4 Vierkreis Neutronendiffraktometer

(LLB Saclay (Frankreich)/ Gerät 5C2)

Das genutzte Vierkreis-Neutronendiffraktometer (5C2) (Abb. 25) ist für die Messung von Braggreflexen von Einkristallen sowie zur Bestimmung von Strukturparametern geeignet. Es können Kristallstrukturen und magnetische Strukturen von Einkristallen oder verzwillingten Einkristallen bestimmt werden. Die Analyse von fehlgeordneten Kristallstrukturen und den dazugehörigen anharmonischen Anteilen im Debye-Waller Faktor, Phasenumwandlungen und magnetischen Parametern ist möglich.

Die Messungen konnten bei zwei verschiedenen Wellenlängen

3 Untersuchungsmethoden

(Cu(220) mit $\lambda = 0,833 \text{ \AA}$ / Erbiumfilter $\lambda = 1,106 \text{ \AA}$) erfolgen. Das Gerät besaß einen Helium (^3He) oder Bortrifluorid (BF_3) ortsempfindlichen Detektor und erfasst Winkelbereiche von $-100^\circ < 2\theta < 130^\circ$. Die kurze Wellenlänge war für Untersuchungen kleiner Elementarzellen bis zu hohen Winkelbereichen geeignet; so konnten genaue Informationen über die temperaturbedingten Fehlordnungen gewonnen werden. Mit der größeren Wellenlänge konnten analog größere Elementarzellen bei hoher Auflösung bestimmt werden.

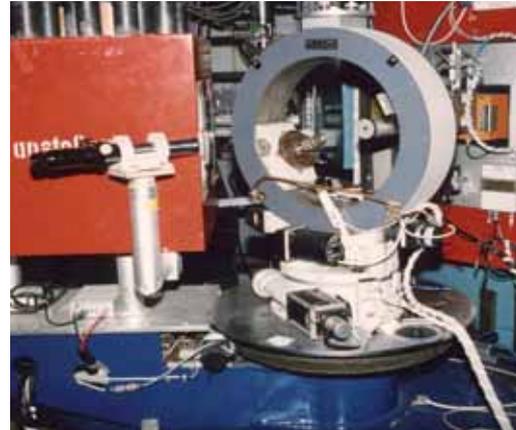


Abb.25: Vierkreis Neutronendiffraktometer (5C2)

Temperaturabhängige Aufnahmen im Bereich von 5 bis 300 K sind durch eine Heliumkühlung bzw. von 300 bis 1400 K mit Hilfe eines Ofens möglich.

3.1.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS)
(FHI (Berlin) / PHILIPS CM200-FEG)

Zur Oberflächencharakterisierung und ortsaufgelösten Phasenbestimmung wurde das TEM mit integrierter EELS (Fa. PHILIPS, CM200-FEG) (Abb.26) am FHI-Berlin genutzt. Zur Untersuchung wurden die Proben in ein Polymer eingebettet und auf wenige μm -Dicke mechanisch geschliffen und poliert. Die so vorbereiteten Proben wurden direkt im evakuierten Gerät untersucht. Mit dieser Methode erhielt man ortsaufgelöste strukturelle und chemische In-

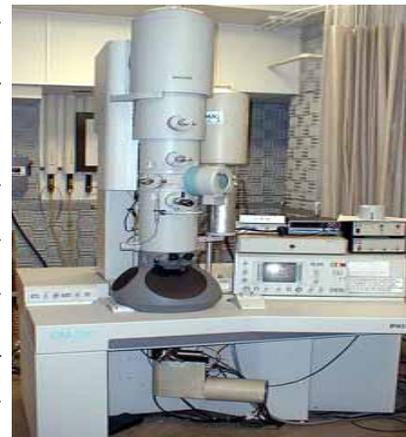


Abb.26: TEM PHILIPS CM200-FEG (200 kV) / EELS

3 Untersuchungsmethoden

3.2 Chemische Charakterisierung

3.2.1 Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS)

(TU Clausthal/ Cameca IMS-3f/5f)

Die Sekundärionenmassenspektrometrie (Cameca IMS-3f/5f) (Abb.27) ist eine Methode zur Oberflächenuntersuchung von Festkörpern. Aus den ionengeätzten Probekörpern in μm -Abmessung wurden im Hochvakuum mit Hilfe eines Primärionenstrahls geladene Teilchen aus der Probenoberfläche herausgeschlagen. Diese Sekundärionen wurden in einem Massenspektrometer identifiziert und quantifiziert. Es war möglich aus den untersuchten Tiefenprofilen qualitative Aussagen zur chemischen Zusammensetzung zu machen. Die Ablösung der Oberflächenatome erfolgte mit einer vertikalen Ortsauflösung im Nanometerbereich. Die laterale Auflösung lag bei etwa $50 \mu\text{m}$. Ein Bruchteil der abgelösten Atome war ebenfalls ionisiert (Sekundärionen) und konnte deshalb elektromagnetisch nach der Masse getrennt und erfasst werden. Die Messung von Iso-

Tab.2: Vgl. beider SIMS-Geräte

| Parameter | IMS-3f | IMS-5f |
|-------------------|-----------------------------------|--|
| Ionenquellen | Ar^+ , O^+ | Ar^+ , O^+ , Cs^+ |
| Ionenenergie [kV] | 4,5-15 | 4,5-15 |
| Detektionsmodi | p | p, n |
| Analysator | Elektrostat. & Magnet. Sektorfeld | Elektrostat. & Magnet. Sektorfeld |
| Ladungskomp. | keine | Flood Gun |

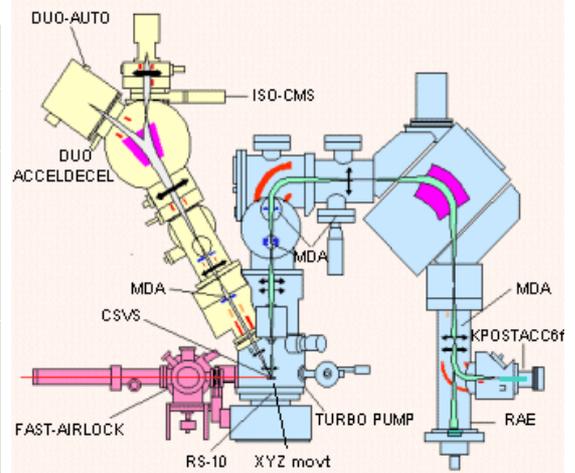


Abb.27: SIMS Cameca IMS-3f/5f

topen- und Elementverteilungen in der Nähe von Festkörperoberflächen ($\sim 10 \mu\text{m}$ Tiefe) ist möglich. Das Verfahren wird zur Untersuchung von Transportprozessen (Diffusion) in Festkörpern und von Heterogenreaktionen an Ober- und Grenzflächen eingesetzt.

Ein weitere Methode der SIMS ist die Ionenimplantation. Es war möglich nicht nur die Probe mit schweren Ionen abzutragen, son-

3 Untersuchungsmethoden

dern auch leichte Ionen in die Oberfläche bis zu einer Tiefe von 40 nm zu implantieren. Für die Untersuchungen zur Diffusion des Stickstoffs wurde der Tracer ^{15}N in die Oberfläche implantiert und nach den Diffusionsversuchen im SIMS-Modus detektiert und Diffusionstiefenprofile erstellt.

3.2.2 Heißgasextraktion

(TU Berlin/ LECO EF-300/TC-300)

Die Stickstoff- und Sauerstoffgehalte der Proben wurden mit der Heißgasextraktion bestimmt (Elektrodenofen EF-300, Analysator TC-300, Fa. LECO) (Abb.28). Im Elektrodenofen wurden die mit der gepulverten (~10 mg) Probe gefüllten Graphittiegel mit Flussmittel (Zinn, Nickel) auf ~2700 °C erhitzt. Der Sauerstoffanteil wurde über den Kohlendioxidgehalt (CO_2) durch einen mit Chromnikeldraht beheizten Infrarotdetektor bestimmt.

Ein Absorber trennt das CO_2 und die anderen entstehenden Gase vom freigesetzten molekularen Stickstoff ab. Als Trägergas wurde Helium verwendet. Die Stickstoffbestimmung erfolgt aus der Differenz



Abb.28: Heißgasextraktion

der Wärmeleitfähigkeit zwischen Gasmisch und reinem Helium über eine Wheatstonsche Messbrücke. Die Parameter wurden mit Hilfe entsprechender Substanzen kalibriert.

3.2.3 Mikroröntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA)

(TU Berlin/ ArtTAX®)

Das Röntgenfluoreszenzanalysegerät ArtTAX® (Abb.29) ist ein portables μ -XRF Spektrometer. Dieses Gerät ist geeignet zur Multi-elementanalyse für den Elementbereich von Na(11) bis U(92) und bietet dabei eine räumliche Auflösung von bis zu 75 μm .

Die Kernstücke des Systems sind ein Messkopf mit einer Metall-

3 Untersuchungsmethoden

Keramik-Minifokusröntgenröhre, eine hochfokussierende Röntgenoptik mit Polykapillarlinse und ein elektrothermisch gekühlter Si-Driftkammerdetektor. Der Messkopf trägt außerdem ein Videokameramodul mit Probenbeleuchtung, LED's zur optischen Kontrolle des Messobjektes und ein Helium-Spülsystem. Die Röntgenfluoreszenz wurde mit einem stickstofffreien, elektrothermisch gekühlten XFlash®-Detektor gemessen. Der XFlash ist ein Si-Driftkammer Detektor mit schneller, rauscharmer Elektronik. Die typische Energieauflösung für die Mn(K_α)-Linie bei einer Zählrate von 10 kcps beträgt 160 eV. Die integrierte CCD Kamera zeigte eine Abbildung der zu untersuchenden Probenregion (8 x 8 mm²). Zwei dimmbare weiße LED's beleuchten die Probe unter verschiedenen Winkeln, um die Bildqualität zu erhöhen. Die exakte Position des Röntgenstrahls auf der Probe, sowie der genaue Abstand zwischen Objekt und Spektrometer wird mit Hilfe von 3 Dioden bestimmt. Der Kreuzungspunkt wurde auf den Fokus der Polykapillarlinse justiert und über das Kamerabild sichtbar gemacht. Der Messkopf, eine motorgetriebene X,Y,Z-Positionierung, die Steuereinheit und eine Heliumgasflasche wurden direkt auf ein mobiles Stativ montiert. Die Reproduzierbarkeit der Messposition ist besser als ±10 µm. Die Übertragung und Weiterverarbeitung der Daten erfolgte in der Steuereinheit, die an einen Personalcomputer angeschlossen war. Die ArtTAX-Software führte die Elementidentifikation und den Untergrundabzug durch und berechnete die Nettosignalflächen. Es wurde keine weitere Probenvorbereitung benötigt.



Abb.29: µ-RFA (ArtTax®)

4 Experimenteller Teil

4.1 Nitridierung von Einkristallen im System M-Zr-O-N

Wie in den vorangegangenen Kapiteln erläutert wurde, ist der teilweise Ersatz von Sauerstoff durch Stickstoff eine Möglichkeit Anionenleerstellen in Materialien auf der Basis von ZrO₂ zu erzeugen. Die Wechselwirkung der Leerstellen mit den Atomen bzw. Ionen des Kristallgitters ist ein entscheidender Faktor für die Transporteigenschaften solcher Materialien und sollte in oxid-nitridischen Proben signifikant anders als in rein kationisch substituierten Proben sein. Hier beschriebene Forschungsergebnisse sind durch Zusammenarbeit der Gruppen im Schwerpunktprogramm SPP 1136 ("Substitutionseffekte in ionischen Festkörpern") der DFG entstanden.

Für die Experimente sind Einkristalle mit Abmessungen von 10,0 x 10,0 x 1,2 mm³ oder größer verwendet worden. Für spezielle Untersuchungsmethoden (z.B. mechanische Spektroskopie) werden Kantenlängen von bis zu 50 mm gefordert. Die Ausgangsprodukte zur Präparation solcher Einkristalle, über die im folgenden berichtet wird, wurden aus verschiedenen Quellen bezogen. Y-dotierte Einkristalle für Voruntersuchungen wurden von der Arbeitsgruppe Boysen/Frey (München) zur Verfügung gestellt. An diesen wurde ein zerstörungsfreies Verfahren zur Eindiffusion von Stickstoff optimiert. Für die richtungsabhängige Untersuchung der Transporteigenschaften sind Proben mit verschiedene Kristallorientierungen erforderlich. Hierzu wurden (100)-/(111)-orientierte Kristalle gleicher Zusammensetzung (Y-Zr-O, 9,5 mol-% Y₂O₃) von der Fa. CrysTec erworben. Die CaO, MgO und Sc₂O₃ dotierten Kristalle stellte uns die Arbeitsgruppe Aßmus zur Verfügung.

Die Versuche zur direkten Nitridierung bei der Einkristallherstellung, wurden an der Universität Frankfurt (a.M.) bei der Arbeitsgruppe Aßmus vor Ort durchgeführt.

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

4.2 Das Skull-Schmelzverfahren

Die Skull-Schmelzmethode^{67, 68} ist ein quasi tiegelfreies Schmelzverfahren und deshalb besonders geeignet für sehr hohe Schmelztemperaturen und sehr reine Materialien.

Für Untersuchungen bei sehr hohen Temperaturen (> 2000°C) steht oft kein geeigneter Tiegelwerkstoff zur Verfügung. Es besteht die Gefahr, dass das Schmelzgut in unerwünschter Weise vom Tiegelwerkstoff kontaminiert wird. Das Skullschmelzverfahren umgeht diese Problematik dadurch, dass sich während des Aufheiz- und Schmelzvorganges aus dem zu schmelzenden Ausgangspulver (sehr reines Material) an der kalten Wand einer wassergekühlten Tiegelform oder auch allein durch Abstrahlung, ein Sinterkrustentiegel bildet. Diese Sinterkruste bewirkt eine thermische Isolation zwischen Tiegel bzw. Außenraum und Schmelze und verhindert jegliche Kontamination der Schmelze durch Fremdstoffe. Die Sinterkruste umschließt die Schmelze wie der Schädel das Hirn, und wird deshalb in der englischen Fachliteratur als Skull (Hirnschale) bezeichnet.

Das Schmelzen erfolgt bei dieser Technologie vom Innenraum her. Bei richtiger Prozessführung vergrößert die Schmelze ihr Volumen solange, bis die für die Schmelze aufgewendete Energie die Wärmeverluste nicht mehr ersetzen kann, die durch die bei zunehmendem Schmelzvolumen sinkende Krustenstärke entstehen. Die Größe des Schmelzvolumens wird durch das Gleichgewicht von Wärmeableitung und Wärmezufuhr bestimmt. Bei dem von uns genutzten Prozess erfolgte das Aufheizen durch ein Hochfrequenzfeld. Dieses so genannte Hochfrequenz-Skull-Schmelz-Verfahren beschrieben erstmals Monforte, Swanekamp und van Uitert⁶⁹ von den Bell-Telephone Laboratorien.

4.2.1 Funktionsweise des Skull-Schmelz-Verfahrens

Unter Skull-Schmelzen wird eine Technologie verstanden, bei der ein elektromagnetisches Hochfrequenzfeld zum Aufheizen des

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

Schmelzgutes verwendet wird. Voraussetzung für dieses Verfahren ist, dass das zu schmelzende Material bei der Temperatur des Kühlmittels (Wasser), elektrisch nicht leitfähig ist oder zumindest so schlecht leitfähig ist, dass das Hochfrequenzfeld nicht merklich absorbiert wird. Außerdem muss die elektrische Leitfähigkeit mit der Temperatur zunehmen, was eine erhöhte Energieabsorption zur Folge hat.

Die von uns genutzte Skull-Schmelzanlage der Universität Frankfurt (a. M.) besaß einen zylinderförmigen Tiegel (Abb.30). Die Wände des Tiegels bestanden aus von Kühlwasser durchströmten Kupferrohren (Kühlfinger, Abb.31). Das Fassungsvermögen war ca. 5 kg ZrO₂-Schmelzgut. Den Tiegel umgab eine Hochfrequenzkupferspule (Abb.32), die von einem Hochfrequenzgenerator (Fa. Hüttlinger) gespeist wurde. Das erzeugte elektromagnetische Feld durchdrang den Tiegel und das zu schmelzende Material. Bei Zimmertemperatur absorbierte das ZrO₂ das elektromagnetische Hochfrequenzfeld (HF) nicht. Durch Vorheizprozesse musste eine genügend hohe Temperatur erreicht werden.



Abb.30: Skull-Tiegel



Abb.31: Tiegel & HF-Spule

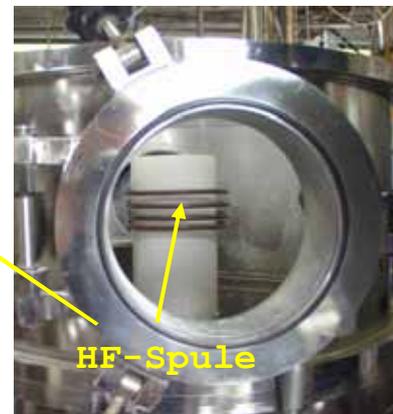


Abb.32: HF-Spule

Die Kopplungstemperatur von ZrO₂ liegt zwischen 1400°C und 1600°C. Für Tiegel mit Durchmessern von bis zu 20 cm Radius sind Frequenzen von 3 MHz bis 100 kHz zu wählen.

Zum Zünden (Vorheizverfahren) wurden Stücke aus Zirkoniummetall (Größe ~3 mm) und insgesamt 5 g auf 3 kg ZrO₂-Pulver in etwa 2/3 der Füllhöhe des Tiegels eingebettet. Das elektromagnetische

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

Feld induziert Wirbelströme in den Metallstücken und erwärmt diese. Die heißen Metallstücke heizen das umgebende ZrO₂-Pulver auf bis die Kopplungstemperatur erreicht wird. In zunehmendem Maße absorbiert das ZrO₂-Pulver jetzt selbst das Hochfrequenzfeld. Dies führt zu einer Abschirmung der Zr-Stücke, sodass sie bei nicht zu schnellem Anstieg der Energiedichte des Feldes ihre Schmelztemperatur von 1850°C nur langsam erreichen. Das Einbetten in dicht gepacktes ZrO₂-Pulver (Abb.33) und das lange Fortbestehen der festen Metallphase ist wichtig, um eine frühzeitige Oxidation des Metalls zu verhindern. Eine zu frühe Oxidation hätte zur Folge, dass die an das HF-Feld koppelnde kritische Pulvermenge oberhalb der Kopplungstemperatur nicht erreicht wird und die Temperatur nach der Oxidation des Metalls sofort wieder abfällt.

Koppelt genügend ZrO₂-Material an das Hochfrequenzfeld an, sintert das umgebende Pulver zusammen. Die im Volumen entstehenden Risse ermöglichen es dem umgebenden Gas einzudringen und das Zirkonium zur Reaktion zu bringen (Abb.35).



Abb.33: Tiegel mit ZrO₂

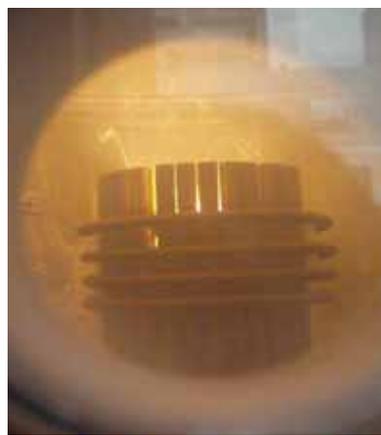


Abb.34: Zündung



Abb.35: ZrO₂-Schmelze

Nach diesen Vorgängen ist nur noch ZrO₂ und das zur Stabilisierung zugesetzt Y₂O₃-Pulver im Tiegel vorhanden. Bei der Einwaage muss das aus dem Zirkoniummetall entstehende Oxid berücksichtigt werden. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass nach der Umsetzung des Aufheizmetalls kein artfremdes Material den Schmelzregulus verunreinigt. Nach der Kopplung wird das Schmelz-

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

gut durch Steigerung der Hochfrequenzenergie geschmolzen. Experimentell lässt sich der im Inneren des Tiegels ablaufende Kopplungsvorgang über die Anodenspannung, den Anodenstrom und die Generatorleistung verfolgen. Im kalten Zustand wird nur wenig Energie aus dem elektromagnetischen Hochfrequenzfeld absorbiert, die Leerlaufverluste sind überwiegend durch die Absorption des metallischen Tiegels bestimmt.

Im heißen Zustand absorbiert das Material in starkem Maße Energie aus dem Hochfrequenzschwingkreis. Das hat zur Folge, dass bei gleicher Anodenspannung der Anodenstrom und somit die Generatorleistung stark ansteigen. Der genutzte Hochfrequenzgenerator (30 kW/ 3 MHz) kann in den Betriebsmodi Anodenspannungs-, Anodenstrom- oder Leistungsstabilisation betrieben werden. Die Leistungsstabilisation ist wegen der sich stark ändernden elektrischen Leitfähigkeit des Schmelzgutes der geeignetste Betriebsmodus. Bei fest vorgegebener Leistung liegt bei niedriger Temperatur eine hohe Anodenspannung an und der Anodenstrom ist gering. Sobald das Material die Kopplungstemperatur erreicht hat, steigt der Anodenstrom stark an, die Anodenspannung sinkt dementsprechend ab. Die Kombination von Spannungsbegrenzung und Leistungsstabilisation ermöglicht einen weitgehend automatischen Schmelzprozess. Eine homogene Verteilung des Dotierelements wird durch die thermische und die vom Hochfrequenzfeld erzeugte Konvektion der Schmelze gewährleistet (vertikal/horizontal). Die Kristallisation wurde bei der von uns genutzten Skull-Anlage durch Absenken des Tiegels aus dem Hochfrequenzfeld erreicht. Eine Keimbildung tritt dabei an der unteren Sinterkruste auf, die den wassergekühlten Tiegelboden bedeckt. Durch stetiges Absenken des Tiegels wachsen die Kristalle nach oben in das Tiegelvolumen hinein.

4.2.2 In situ Nitridierung beim Skull-Schmelzen

Die in dem vorangehenden Kapitel beschriebene Herstellung von ZrO₂-Einkristallen wurde für die Herstellung von Einkristallen in

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

den Systemen Y-Zr-O-N und Mg-Zr-O-N angewandt.

Die Y₂O₃-Dotierung wurde zu 5 mol% gewählt. Hierzu wurde der Tiegel (20 cm Durchmesser) mit einem ZrO₂- (3 kg) und Y₂O₃-Pulver (290 g) gefüllt. Das Zündmetall Zr-Granulat (5 g) wurde in das verdichtete Pulver eingebracht. Zur direkten Nitridierung wurde das Skull-Verfahren unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Nach Befüllen des Tiegels und Einsetzen in die Anlage wurde diese mit einer Membranpumpe evakuiert. Dann wurde in den Reaktionsbehälter Stickstoffgas (Reinheit 5.0) bis zum Atmosphärendruck eingelassen. Zum Entfernen der Luft wurde die Vorgehensweise dreimal wiederholt. Vor Heizbeginn wurde ein konstanter Stickstoffgasstrom durch den Reaktor eingestellt. Als Strömungswächter und Rückschlagventil diente eine Waschflasche mit Silikonöl. Etwa ~10 min nach Einschalten des Hochfrequenzfeldes konnte man das Ansteigen des Anodenstroms und die Stabilisierung der Anodenspannung beobachten. Helles Leuchten im Reaktorraum zeigte den Schmelzbeginn an (Abb.34).

Der vollständige Schmelzprozess war nach einer Stunde beendet. Die Kristallisation wurde durch das Absenken (~10 mm/h) des Tiegels aus dem Hochfrequenzfeld eingeleitet. Beim Absenkvorgang wurden der Anodenstrom und die Anodenspannung kontrolliert, um ein Abbruch des Kopplungsprozesses durch zu schnelles Absenken zu verhindern.

Eine langsame Absenkgeschwindigkeit der Schmelze wurde gewählt, um eine gute Kristallisation des Schmelzregulus zu gewährleisten. Der Stickstoffstrom musste bis zum Prozeßende aufrechterhalten werden.

Nach dem Abkühlen der Schmelze wurde der Schmelzregulus dem Tiegel entnommen und mit dem Hammer zerkleinert. Im Regulus befanden sich bernsteinfarbene Einkristallsäulen.

In Abb.36 ist der Kristall auf der weißen Skullhülle zu erkennen. Im oberen Teil ist eine unterschiedlich dunkle bernsteinfarbene Einkristallsäule zu sehen. Aus dem Einkristall wurden im Abstand von 2 mm Proben entnommen, um ein Stickstoffprofil über

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

den gesamten Kristall erstellen zu können (Abb.38). Die Analyse ergab, dass trotz einer Verfärbung keine nachweisbaren Mengen an Stickstoff eingebaut wurden.



Abb.36: ZrO₂-Einkristalle aus dem Skull Schmelzversuch



Abb.37: Untersuchter Einkristall

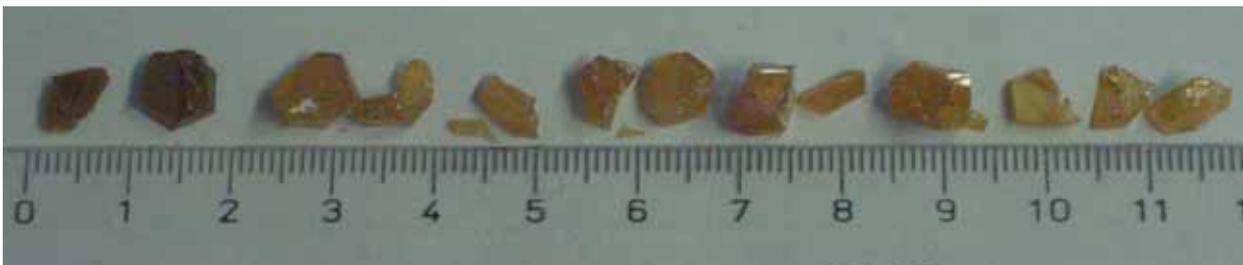


Abb.38: Portionierter Einkristall

Im 2.Versuch wurden unter Formiergasatmosphäre (Stickstoff/ Wasserstoff = 98 Vol-%/ 2 Vol-%) und sonst gleichen Bedingungen Einkristalle im System Mg-Zr-O-N mit 20 mol-% MgO Dotierung hergestellt. Der Wasserstoffanteil im Gas diente zur Minimierung des Sauerstoffpartialdrucks während des Schmelzprozesses (Bildung von Wasser und Kondensation im kalten Teil der Anlage).

Die erhaltenen Einkristalle waren noch stärker dunkelbraun verfärbt. Auch bei diesen Kristallen ergab die Untersuchung mit der Heißgasextraktion, dass im Reaktionsprodukt kein Stickstoff vorhanden war.

Im direkten Vergleich der verschiedenen Kristalldrüsen sieht man den Farbunterschied der Einkristalle (Abb.39-41). Je stärker die

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO_2 -Einkristalle

reduzierenden Bedingungen waren, desto dunkler wurden die Einkristalle. Es trat weder in den Regula, noch an den Oberflächen der Einkristalle die Bildung von Zr_3N_4 oder ZrN auf.

Der nicht erfolgte Stickstoffeinbau wurde auf den bei der Darstellung zu hohen Sauerstoffpartialdruck in der Apparatur zurückgeführt. In zukünftigen Versuchen wird deshalb mehr Zirkonium als Sauerstofffänger bei gleicher Formiergasbegasung verwendet werden.



Abb. 39: $MgO-ZrO_2$



Abb. 40: $Y_2O_3-ZrO_2/N_2$



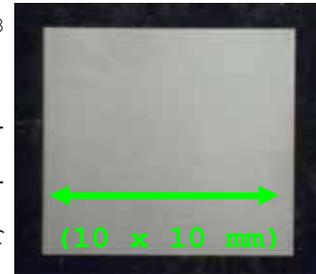
Abb. 41: $MgO-ZrO_2/(N_2;H_2)$

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

4.3 Nitridierung in der Vakuumsinteranlage

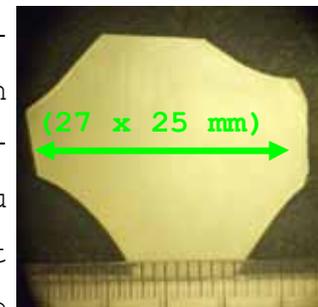
4.3.1 Probenaufbereitung

Die kommerziell erworbenen, mit Yttriumoxid (Y₂O₃ 9,5 mol-%) dotierten ZrO₂-Einkristalle der Fa. CrysTec (Abb.42), bedurften keiner weiteren Vorbehandlung, da sie bereits gerichtet gesägt geliefert wurden. Die Ausrichtung war vom Hersteller vorgegeben; die größte Fläche des Kristalls besaß eine (100)- oder (111)-Ausrichtung.



**Abb.42: Y-Zr-O
CrysTec**

Die von den kooperierenden Arbeitsgruppen erhaltenen Kristalle hatten eine Größe von mehreren Zentimetern. Um das Eindiffundieren des Stickstoffs zu erleichtern und um homogene Proben zu erhalten, mussten diese mit einem Diamantsägeblatt (Minitom) unter Wasserkühlung in ca. 2 mm dünne Scheiben (Abb.43) gesägt werden. Danach wurden die farblosen und lichtdurchlässigen Ausgangskristalle (Abb.42-43) mit polarisiertem Licht auf Homogenität geprüft. Am Mikroskop konnte das Vorliegen von Einkristallen bestätigt werden. Es traten keine Interferenzbilder auf (Abb.106).



**Abb.43: Y-Zr-O
(9,5 mol-% Y₂O₃)**

Die Einkristallscheiben wurden in die Vakuumsinteranlage eingebracht und dann einem einheitlichen Temperatur- und Druckprogramm unterworfen. Um das in dem Graphitdämmmaterial des Ofens befindliche Wasser zu entfernen, wurde die Anlage vor jeder Nitridierung mit reduzierter Atmosphäre (Vakuum, < 10⁻² bar) bei 1900°C für mindestens zwei Stunden ausgeheizt. Auf diese Weise konnte der Sauerstoffpartialdruck in der Vakuumsinteranlage minimiert bzw. konstant gehalten werden.

Die Vorversuche ergaben, dass je nach Befüllung die Nitridierungsparameter angepasst werden mussten. Innerhalb der Versuchsreihe wurden jedoch die Parameter möglichst konstant gehalten. Das bedeutete, dass die Probenmenge und Ofenparameter (Stick-

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

stoffdruck, Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit) nur gering verändert wurde.

Die aus den Vorversuchen bestimmten Temperatur- und Zeitparameter wurden in das Grundprogramm der Vakuumsinteranlage eingegeben. Mit diesen Daten konnten die Nitridierungen in der Vakuum-Sinteranlage (FSW 100/150-2200LA/PS) der Fa. FCT Anlagenbau GmbH vollautomatisch durchgeführt werden (Abb.44).



Abb.44: Vakuumsinteranlage FSW



Abb.45: Probenhalter mit Graphittiegel

Die Erwärmung der Proben mit Hilfe eines elektrischen widerstandsbeheizten Graphitkorbes gestattete ein homogenes Temperaturprofil in der Heizzone. Der Probentiegel aus Graphit war konzentrisch von dem Graphitheizelement umgeben. Im Probentiegel standen kleinere Graphittiegel (Fa. LECO), in denen sich die Kristallscheiben senkrecht stehend auf zuvor nitridierten ZrO₂-Tabletten befanden (Abb.45).

Die Vakuumsinteranlage erlaubte Proben unter Stickstoff, Argon oder im Vakuum bei automatisch gesteuerten Druckverhältnissen zu erhitzen. Das Grundprogramm zur Nitridierung der Einkristalle bestand aus einer definierten Heizrate von 20 K/min. Bis 400°C erfolgte die Steuerung des Heizstroms über ein Thermoelement. Ab 400°C wurde sie durch eine vollautomatische Pyrometersteuerung geregelt. Das Aufheizen erfolgte immer unter Vakuum. Zum Atmosphärenwechsel vom Vakuum ($< 10^{-2}$ bar) auf 1,06 bar Stickstoffatmosphäre wurde die Temperatur 10 min konstant gehalten. Die

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

Stickstoffeinpeisung erfolgte aus einer Gasflasche (Fa. MESSER; Reinheit 5.0). Die gewünschten Verweilzeiten wurden vor Versuchsbeginn dem Programm vorgegeben. Die Proben verblieben nach Reaktionsende zur Abkühlung auf Raumtemperatur im Ofen unter Stickstoff. Das Abkühlen dauerte je nach Synthesetemperatur bis zu 2 h.

Die bei der Nitridierung entstandene Oberflächenschicht aus Zr-C-O-N wurde durch Abschleifen mit Diamantschleifscheiben (MD-Allegro/-Largo, Körnung 600/1200, Fa. Struers) bzw. SiC-Schleifpapier (Körnung 120/220, Fa. Struers) unter Wasserkühlung am Labopol 5 (Fa. Struers, Abb.48) entfernt (Abb.47). Zu diesem Zweck wurden die Proben mit Heißkleber (150°C) auf Probenhalterungen aus Aluminium befestigt (Abb.46).



Abb.46: Probenfixierung



Abb.47: Probenreinigung



Abb.48: Labopol 5

Nach dem Abschleifen der Zr-C-O-N Schicht wurden die Heißkleberreste mit Aceton entfernt. Je nach dem welche Untersuchungsmethode folgte wurde die Probenoberfläche weiter behandelt. So war es notwendig, die Proben für spektroskopische-, SIMS- oder Härteuntersuchungen zu polieren. Dazu mussten die Proben in ein Acrylharz (DuroFix 2, Fa. Struers) gebettet werden. Die Nachbearbeitung erfolgte am Labopol 5 mit Hilfe von Diamantschleifscheiben verschiedener Körnung (s.o.), sowie mit Poliertüchern und entsprechenden Diamantsuspensionen (Dia Pro, Fa. Struers) von 9 bzw. 3 µm Korngröße. Eine abschließende Politur erfolgte mit der OP-S Suspension (0,04 µm Korngröße, Fa. Struers). Alle Proben

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

wurden durch Erhitzen des Acrylharzes auf die Temperatur von 180°C ausgebettet. Die Endreinigung erfolgte mit Zellosetüchern und Aceton bzw. Tetrahydrofuran (THF).

4.3.2 Bestimmung der Syntheseparameter

Zur Ermittlung der Ofenparameter für die einzelnen Systeme M-Zr-O wurden Bruchstücke oder Verschnitte von den zu untersuchenden Einkristallen für die Voruntersuchungen genutzt. Für das Grundprogramm der Vakuumsinteranlage wurden folgende Parameter eingestellt:

- 1) Aufheizen bis 400°C unter Vakuum bis zur Pyrometersteuerung (ca. 25 min)
- 2) Aufheizrampe 20 K/min bis 1100°C unter Vakuum (ca. 40 min)
- 3) Ofenatmosphäre wird von Vakuum auf 1,07 bar Stickstoff geändert, Temperatur wird bei diesem Schritt konstant gehalten (10 min)
- 4) Aufheizrampe wird unter Stickstoffatmosphäre mit 20 K/min gefahren bis zur Reaktionstemperatur
- 5) Reaktionstemperatur wird gehalten (Verweilzeit: 1-12h)
- 6) Abkühlen unter Stickstoffatmosphäre durch Ausschalten der Heizung (mind. 60 min)

Mit Hilfe der Vorversuche konnte schnell festgestellt werden, bis zu welchen Maximaltemperaturen und maximalen Nitridierungszeiten die verschiedenen M-Zr-O-Systeme in der Vakuumsinteranlage verbleiben konnten.

Die Versuche ergaben, dass bei allen kationendotierten ZrO₂-Einkristallproben schon ab 1500°C ein Stickstoffeinbau erfolgte und Verweilzeiten bis zu zwölf Stunden angewandt werden konnten. Bei Nitridierungstemperaturen von 1700°C waren Verweilzeiten von maximal sechs Stunden sinnvoll, da bei diesen Proben eine starke Schicht von Zr-C-O-N aufwuchs. Der Stickstoffeinbau wurde unter den in Tab.3-6 angegebenen Reaktionstemperaturen und -zeiten bei einem Stickstoffdruck von $p_{\max} = 1,07$ bar durchgeführt:

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

Tab.3: Syntheseparameter für das Y-Zr-O-N

| Temp. / Zeit | 1 h | 2 h | 3 h | 4 h | 5 h | 6 h | 8 h | 10 h | 12 h |
|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1500°C | | x | | X | | x | x | x | x |
| 1600°C | X | x | | X | | x | x | x | |
| 1700°C | X | |
| 1800°C | | x | | X | | x | x | x | |
| 1900°C | | x | | X | | | x | | |
| 2000°C | | x | | | | | | | |
| 2100°C | | x | | | | | | | |

Tab.4: Syntheseparameter für das Ca-Zr-O-N

| Temp. / Zeit | 1 h | 2 h | 3 h | 4 h | 6h | 8 h |
|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1500°C | | | | | x | x |
| 1600°C | | | | | x | |
| 1700°C | | x | x | x | x | x |
| 1850°C | x | | | | | |

Tab.5: Syntheseparameter für das Sc-Zr-O-N

| Temp. / Zeit | 2 h | 4 h | 6 h | 8 h |
|--------------|----------|----------|----------|----------|
| 1500°C | | | x | x |
| 1600°C | x | X | | |
| 1700°C | x | X | | |

Tab.6: Syntheseparameter für das Mg-Zr-O-N

| Temp./ Zeit | 2 h | 4 h | 6 h | 8 h |
|-------------|----------|----------|----------|----------|
| 1500°C | | | X | X |
| 1600°C | X | X | X | |

In den Vorversuchen wurde bei allen Systemen festgestellt, dass es eine eindeutige Abhängigkeit zwischen der Gesamtprobenmenge in der Vakuumsinteranlage und dem maximalen Stickstoffeinbau

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

gab. So sind große Einkristalle und große Probenmengen nach gleicher Reaktionszeit noch nicht mit einer gold- bis metallisch-rotfarbenen Zr-C-O-N Schicht bedeckt und benötigen auch längere Zeit zur Nitridierung. Die Farbe der Schicht variiert mit dem Zr/C/O/N-Verhältnis. Vorversuche zeigten, dass es nicht sinnvoll ist, kleinere Einkristalle (< 5 mm Kantenlänge) im Temperaturbereich 1500–1700°C längeren Reaktionszeiten als 4 h zu unterwerfen. Über 1700°C sind nur noch Reaktionszeiten bis zu 2 h sinnvoll, da hier schon ein starkes Aufwachsen der Oberflächenschicht zu beobachten war, die zur mechanischen Zerstörung der Kristalle führte. Die Ausbildung der Oberflächenschicht, sowie die mechanische Zerstörung der Kristalle (Abb.49), lässt sich gut an den Bildern von kommerziell erworbenen Kristallen zeigen die diesen Nitridierungsexperimenten unterworfen waren.



Abb.49: v. l. n. r. 1500°C, 1600°C, 1700°C, 1800°C, 1900°C / 2 h

Bei höheren Reaktionstemperaturen (> 1700°C) ist die Oberfläche von einer schwarzen Schicht (Zr-C-O-N/ZrC/C) bedeckt. Unter dieser befanden sich die oben beschriebenen farbigen Schichten. Diese Kristalle zersprangen spontan und konnten nicht präpariert und untersucht werden.

Zur Ermittlung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurden jeweils zwei Probenreihen unter den gleichen Versuchsbedingungen hergestellt. Es ist hier anzumerken, dass zwischen den Probenreihen das Heizelement und die Dämmatten der Sinteranlage erneuert werden mussten. Dies ist bei der Diskussion der Ergebnisse zu beachten.

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

4.4 Nitridierung Y₂O₃ dotierter ZrO₂-Einkristalle

4.4.1 Nitridierung bei 1500°C

Die ersten Nitridierungsversuche wurden bei 1500°C und 1,07 bar Stickstoffdruck in zwei Versuchsreihen von 2 bis 12 h Reaktionszeit durchgeführt. Proben mit bis zu 4 h Nitridierungszeit zeigten eine dunkle Verfärbung (schwarz). Ab Reaktionszeiten von 6 h sind goldgelbe Verfärbungen zu erkennen. Die Farbe wurde mit steigender Nitridierungszeit immer intensiver und geht bei langen Reaktionszeiten in metallisch-rot über. Bei 10 h und länger behandelten Proben war ein spontanes Abplatzen und Zerspringen zu beobachten. Wie aus der unten abgebildeten Probenreihe-2 ersichtlich ist (Abb.50), wächst mit erhöhter Reaktionszeit die unerwünschte goldgelbe Zr-C-O-N Schicht auf den Kristallen.

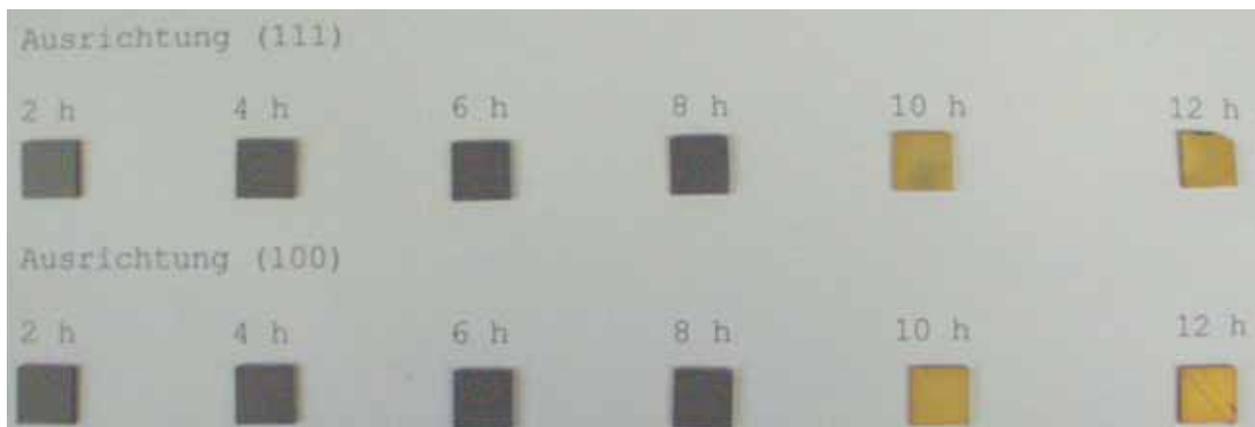


Abb.50: Probenreihe-2 Nitridierung bei 1500°C / (2 - 12 h)

Vergleicht man die verschieden gerichtet gesägten ZrO₂-Einkristalle ((100)/(111)), so sind keine signifikanten Abweichungen beim Stickstoffgehalt oder bei der Färbung festzustellen. Die Ermittlung des Stickstoffgehaltes der Kristalle ergab folgende Ergebnisse für die Probenreihen-1 und -2 in (Abb.51-53).

Wie die Auftragungen zeigen, steigt der Stickstoffgehalt ab 2 h Nitridierungszeit mit steigender Reaktionszeit in Form einer Geraden an. Dies weist auf einen nicht diffusionsgesteuerten Stickstoffeinbaumechanismus hin. Es konnte die Sättigung der

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

Probe mit Stickstoff, die Lerch⁴¹ an nitridierten Pulverproben feststellte, im einkristallinen Material bestätigt werden.

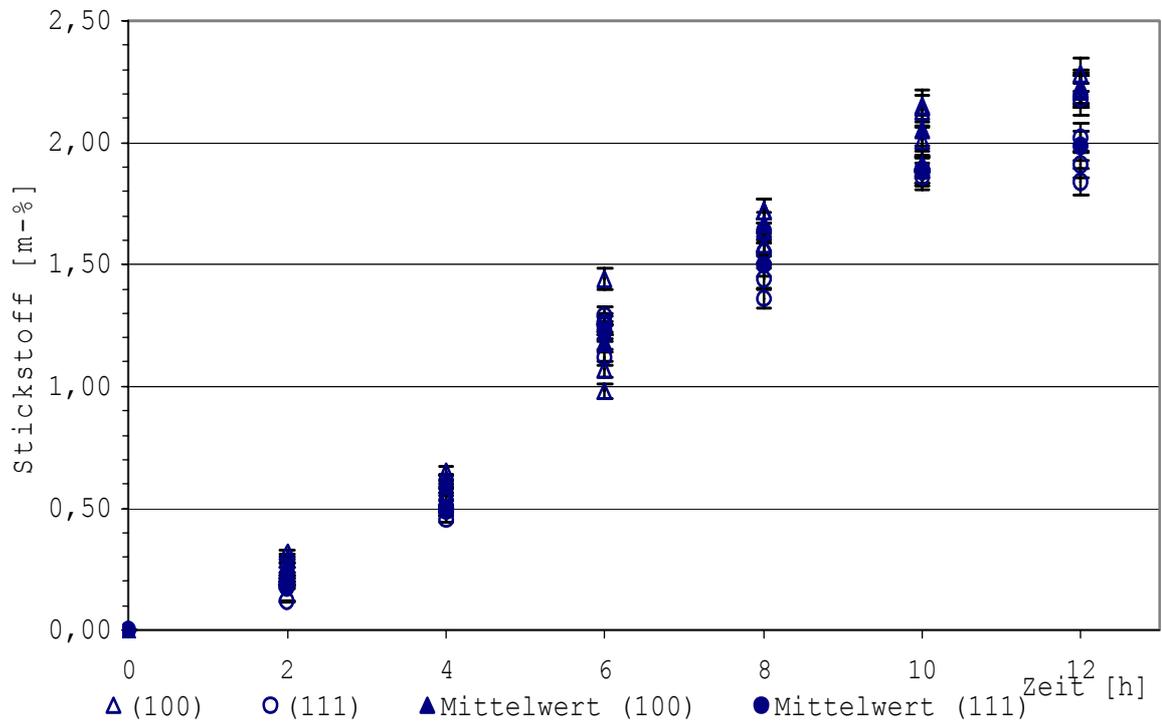


Abb.51: Probenreihe-1 1500°C (Stickstoffgehalte in m-%)

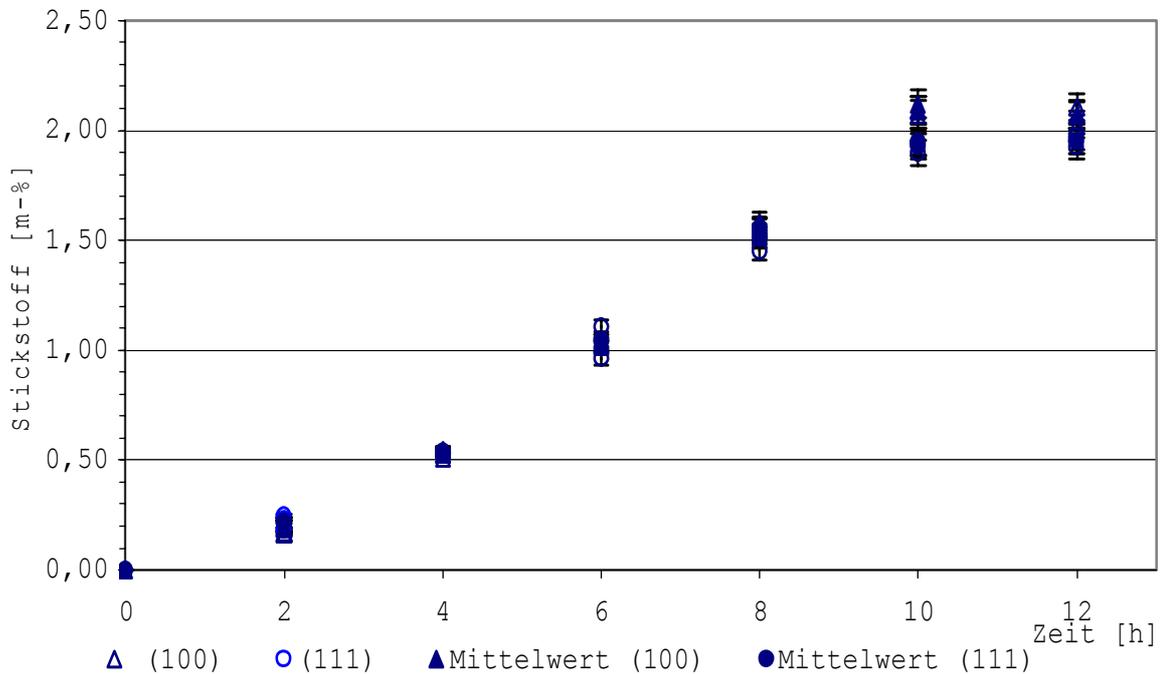


Abb.52: Probenreihe-2 1500°C (Stickstoffgehalte in m-%)

Der Einbau des Stickstoffs erfolgt ab einer Nitridierungstemperatur von 1500°C. Der maximale Stickstoffeinbau wird in der Probe mit 10 h Verweilzeit in beiden Probenreihen erreicht. Danach

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

ist ein deutliches Abflachen der Auftragungen zu erkennen.

Die geringere Streuung der Messwerte der Probenreihe-2 ist mit der Optimierung der Ofenparameter und mit der Modifizierung des Ofenprogramms bei der Nitridierung erklärbar (vorheriges Ausheizen des Ofens). In beiden Probenreihen (Abb.53) ist ab 2 h Nitridierungszeit ein linearer Anstieg des Stickstoffgehaltes zu erkennen. Die detektierte Menge des eingebauten Stickstoffs ist bei den jeweiligen Ofenbedingungen gleich, so dass die Ergebnisse reproduzierbar sind.

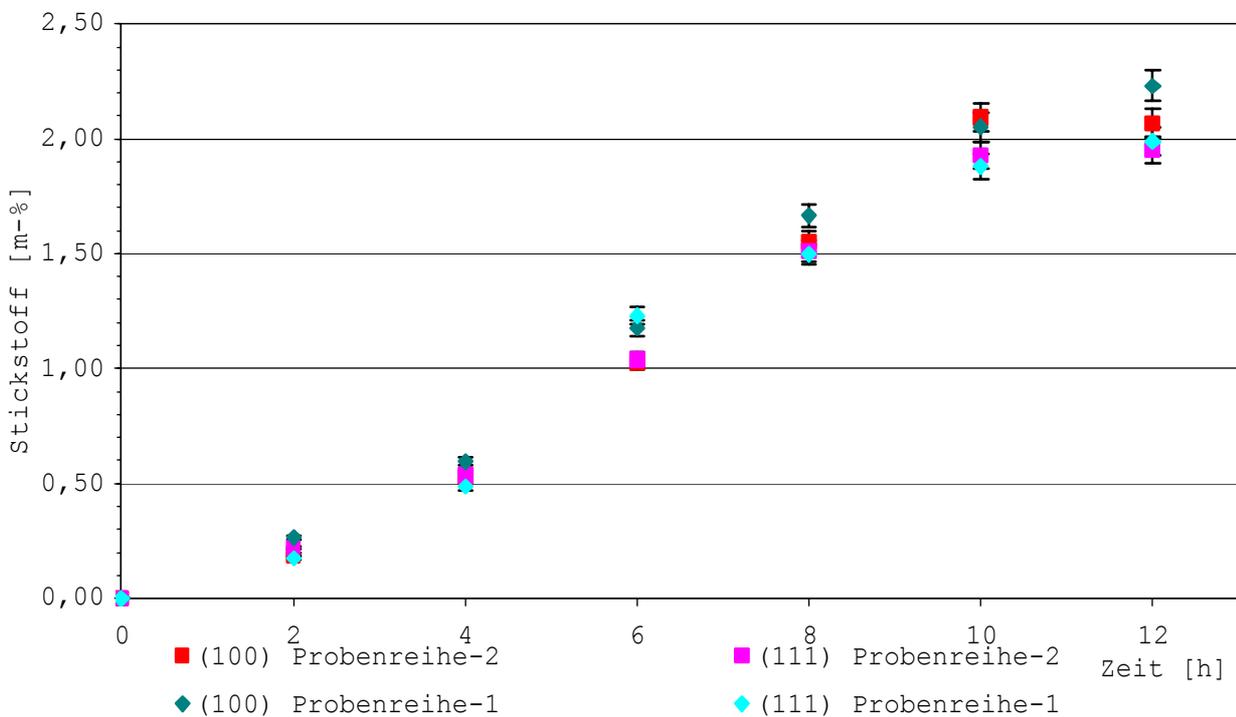


Abb.53: Vergleich der mittleren Stickstoffgehalte [m-%] Probenreihen-1 und -2

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

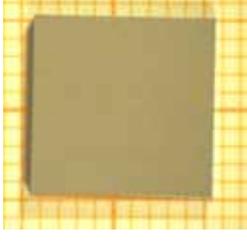
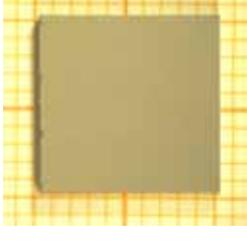
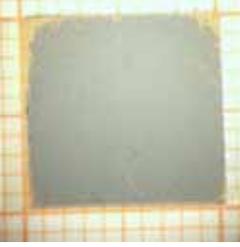
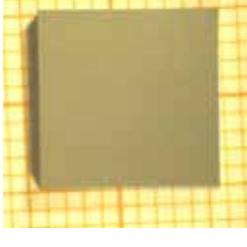
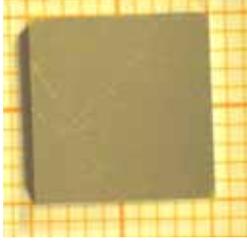
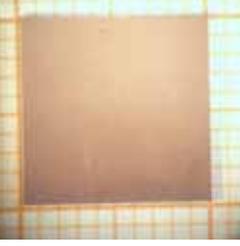
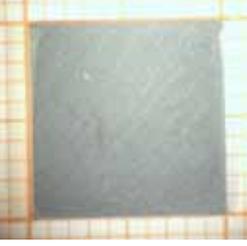
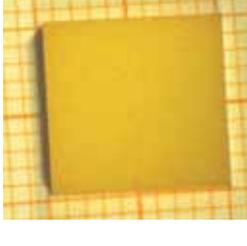
| Zeit | Probenreihe-1 | Poliert | Probenreihe-2 | Oberfläche |
|------|---|---|--|---|
| 2 h |  |  |  |  |
| 4 h |  |  |  |  |
| 6 h |  |  |  |  |
| 8 h |  |  |  |  |
| 10 h |  |  |  |  |
| 12 h |  |  |  |  |

Abb.54: Nitridierung bei 1500°C Ausrichtung (100)

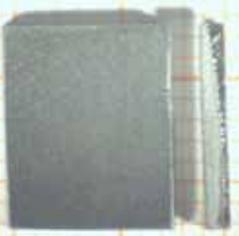
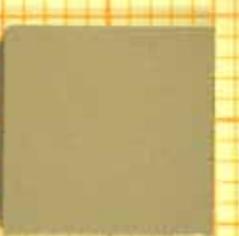
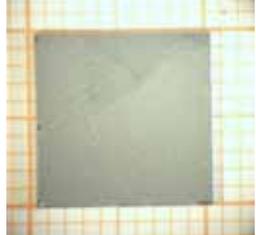
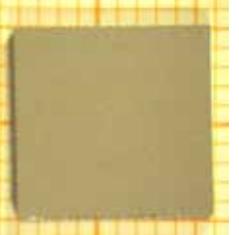
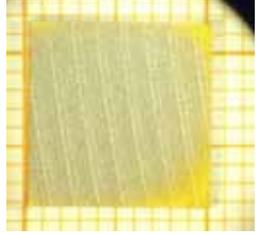
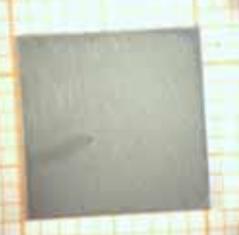
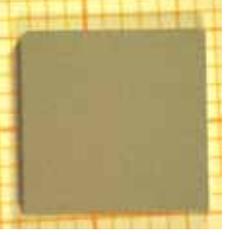
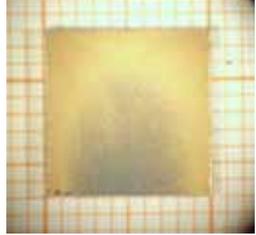
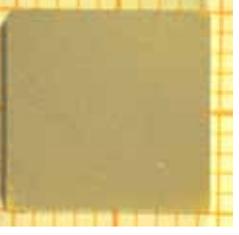
| Zeit | Probenreihe-1 | Poliert | Probenreihe-2 |
|------|---|---|--|
| 2 h |  |  |  |
| 4 h |  |  |  |
| 6 h |  |  |  |
| 8 h |  |  |  |
| 10 h |  |  |  |
| 12 h |  |  |  |

Abb.55: Nitridierung bei 1500°C Ausrichtung (111)

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

4.4.2 Nitridierung bei 1600°C

Die bei Temperaturen von 1600°C hergestellten Probenreihen zeigten schon bei der kürzesten Reaktionszeit ein Aufwachsen der goldgelben Zr-C-O-N Schicht von den Ecken her. An den 2 und 4 h nitridierten Kristallen war bereits die gesamte Oberfläche mit dieser Schicht überzogen. Die Schicht ist aber noch sehr dünn und lässt sich bei der Präparation ohne die Proben zu zerstören, restlos entfernen. Wie aus der Abb.56 zu erkennen ist, sind die Proben mit 6 h Reaktionszeit und länger nicht mehr mechanisch stabil. Nach Entnahme aus dem Reaktionsbehälter oder spätestens bei der Präparation zersprangen die nitridierten Einkristalle. Proben mit Reaktionszeiten länger als 4 h waren rötlich verfärbt. Nach Säuberung der Probenoberfläche zeigte sich die darunter liegende goldfarbene Schicht. Erst nach dem Entfernen dieser Schicht wurden die Risse auf dem gesamten Kristall sichtbar. Auch punktuell einwachsende Schicht in den Kristall oder an den während der Nitridierung entstandenen Bruchkanten war zu beobachten.

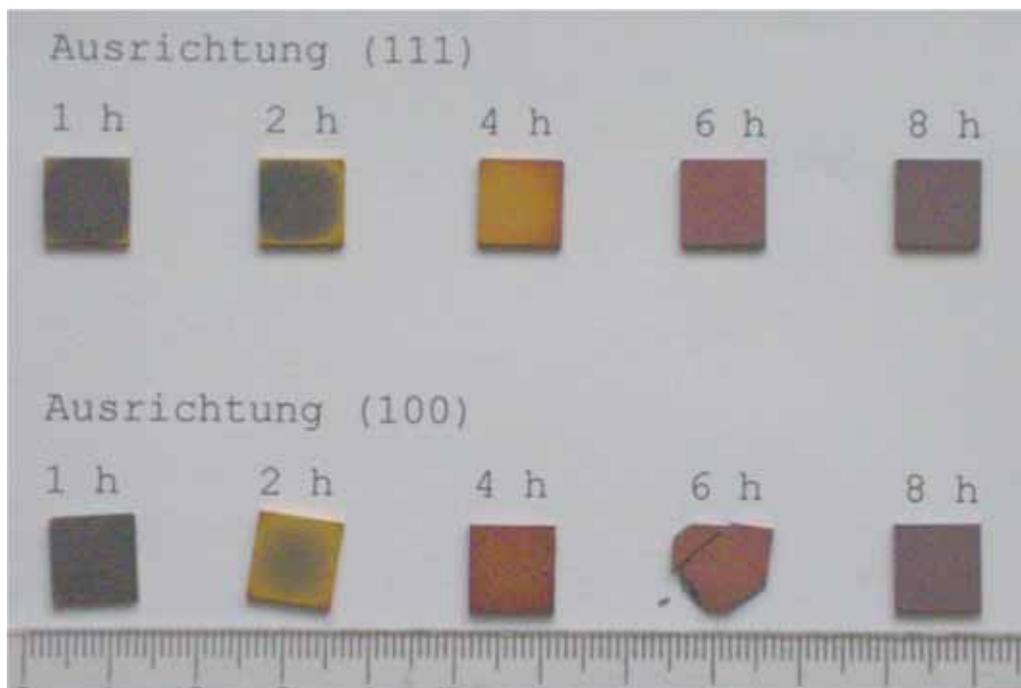


Abb.56: Probenreihe-2 Nitridierung bei 1600°C / (1-8 h)

Die Stickstoffbestimmungen zeigen bei den Proben mit langen Reak-

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

tionszeiten stark streuende Stickstoffgehalte. Dies lag an der komplizierten Präparation. Die Abweichungen zu hohen Stickstoffgehalten können durch das Anhaften und Einwachsen der farbigen Schicht an den untersuchten Proben erklärt werden (Zr-C-O-N bzw. ZrN Reste). Abweichungen zu niedrigen Stickstoffgehalten sind mit der schnell aufwachsenden Schicht und dem damit gehinderten Stickstofftransport in die Probe zu erklären. Auch zeigen die Proben mit dicker Oberflächenschicht im Innern keine dunkle Farbe, sondern sind transparent und nur schwach braun gefärbt. Bei Probenreihe-1 bzw. -2 konnten die Proben, die nach 8 h Reaktionszeit erhalten wurden, nicht ausgewertet werden, da keine Probenpräparation möglich war.

Beide Probenreihen zeigen schon visuell größere Abweichungen von einander (Abb.60-61). In der Probenreihe-1 wuchs erst nach 6 h Reaktionszeit die Zr-C-O-N Schicht auf. Während bei Probenreihe-2 dies bereits nach 1 h erfolgte. Diese Tatsache ließ schon auf einen Unterschied im Stickstoffgehalt schließen. Die gemessenen Stickstoffgehalte bei Nitridierungszeiten von 2-4 h sind im Vergleich zur Probenreihe-2 um 1,0 m-% kleiner. Erst bei den 6 h nitridierten Proben wird dieser Unterschied geringer (Abb.57-59).

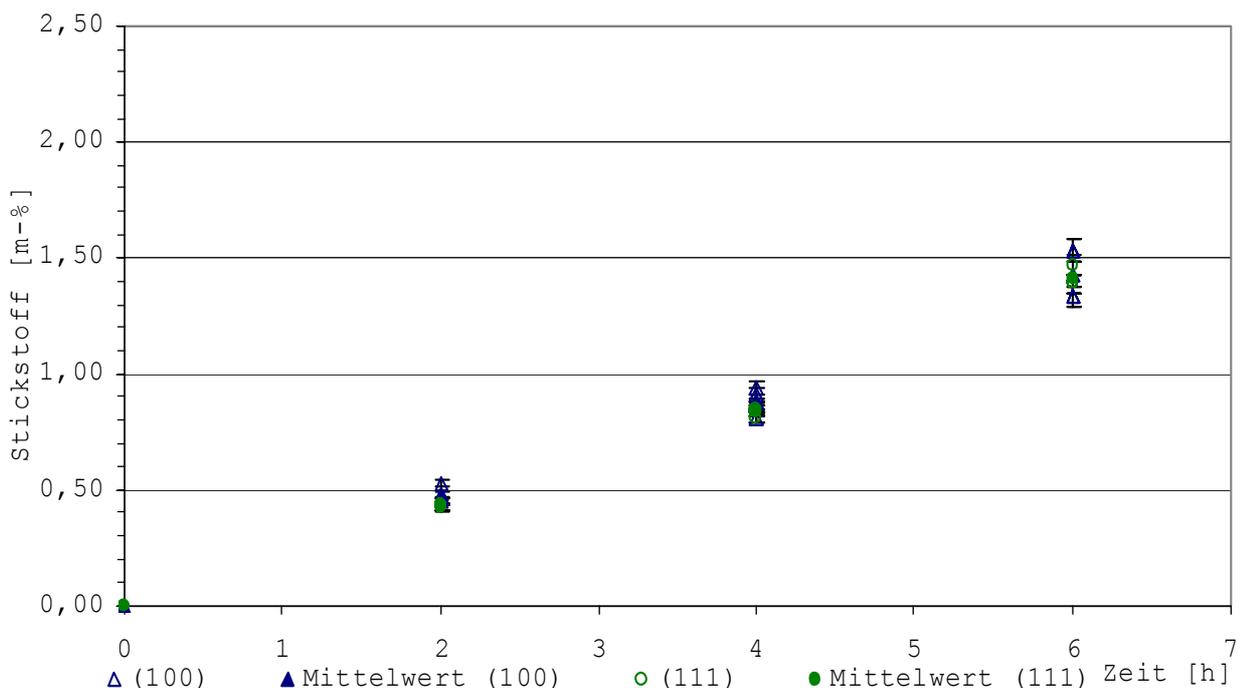


Abb.57: Probenreihe-1 1600°C

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

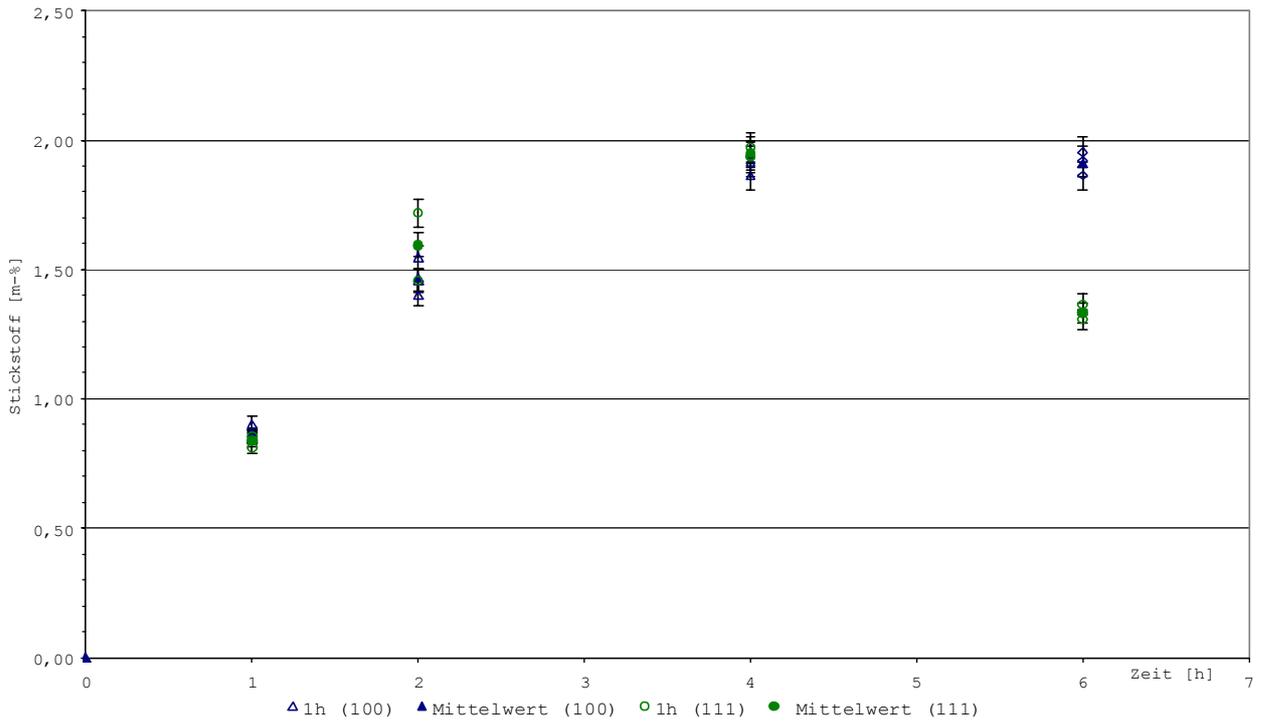


Abb.58: Probenreihe-2 1600°C

Beide Probenreihen haben den gleichen Gesamtverlauf im Stickstoffgehalt. Dieser steigt in der Reaktionszeit von 1-4 bzw. 6 h auf einen Maximalwert an und stagniert bzw. fällt mit längeren Reaktionszeiten ab (Abb.59).

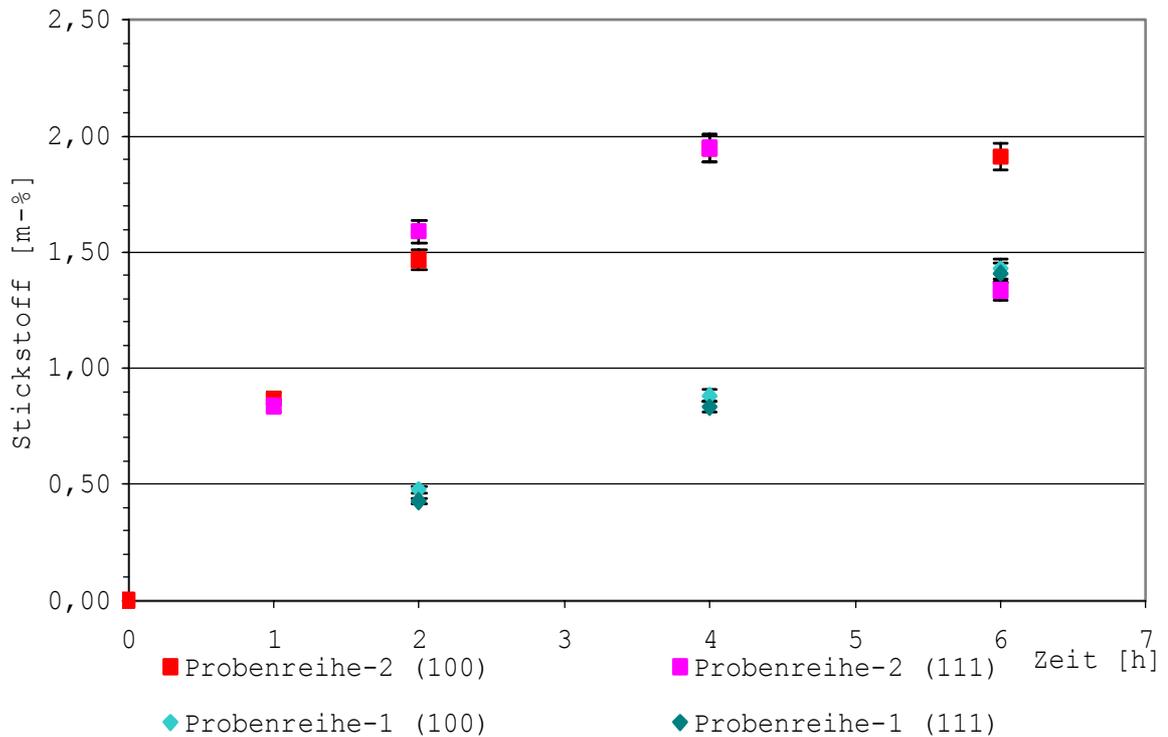


Abb.59: Vergleich der Probenreihen-1 und -2

| Zeit | Probenreihe-1 | Poliert | Probenreihe-2 | Oberfläche |
|------|---------------|---------|---------------|------------|
| 1 h | | | | |
| 2 h | | | | |
| 4 h | | | | |
| 6 h | | | | |
| 8 h | | | | |

Abb.60: Nitridierung bei 1600°C Ausrichtung (100)

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO_2 -Einkristalle

| Zeit | Probenreihe-1 | Poliert | Probenreihe-2 | Oberfläche |
|------|---------------|---------|---------------|------------|
| 1 h | | | | |
| 2 h | | | | |
| 4 h | | | | |
| 6 h | | | | |
| 8 h | | | | |

Abb.61: Nitridierung bei 1600°C Ausrichtung (111)

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

4.4.3 Nitridierung bei 1700°C

Wie aus den vorhergehenden Versuchen zu erwarten war, sollte unter diesen Bedingungen eine Nitridierung in kürzerer Zeit erfolgen. Die Probenreihe-1 zeigte ein Aufwachsen der Zr-C-O-N Schicht nach 2 h und Probenreihe-2 schon nach 1 h (Abb.64-65). Im Vergleich mit Probenreihe-2 ist ein langsamerer Anstieg des Stickstoffgehalts zu erkennen. Die Ergebnisse weisen bei den 2, 4, 6 h Nitridierungszeit Abweichungen des Stickstoffgehalts von 1 m-% auf. Proben mit Nitridierungszeiten länger 2 h sind nicht mehr präparierbar. Bei Probenreihe-1 wurde der höchste Stickstoffgehalt in der Probe mit 6 h Reaktionszeit ermittelt. In beiden Probenreihen ist eine Sättigung des Stickstoffgehalts in der Probe zu beobachten. Auch das Aufwachsen der Zr-C-O-N Schicht ist vergleichbar (Abb.62). Die Proben mit Reaktionszeiten länger 6 h zeigen eine stark ausgebildete Oberflächenschicht mit nadelförmigen Einwüchsen in das Volumen (s.4.4.5).

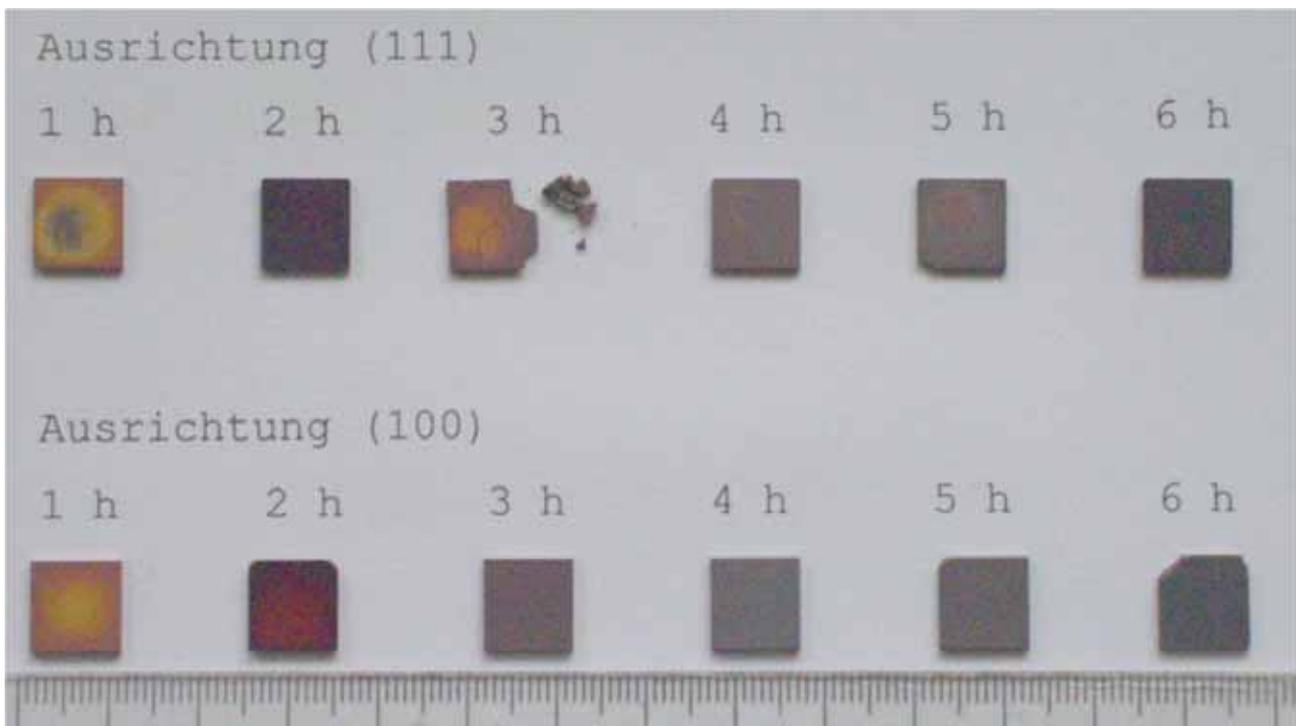


Abb.62: Probenreihe-2 Nitridierung bei 1700°C

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

Bei der Probenreihe-2 ließen sich Proben mit Reaktionszeiten länger als 1 h nicht mehr präparieren. Die 2 h Proben schienen zwar äußerlich unversehrt, wurde jedoch die Oberfläche poliert, so war ein feinverteiltetes Netzwerk von Rissen zu erkennen. Diese machten es unmöglich, die Probe zu bearbeiten. Proben dieser Versuchsreihe mit längeren Reaktionszeiten zersprangen spontan bei geringster mechanischer Belastung. Auffällig bei diesen Proben war die stark ausgeprägte Zr-C-O-N Schicht auf dem darunter nur schwach braun gefärbten transparenten Kristall. Untersuchungen mit Hilfe der Heißgasextraktion ergaben auch stark streuende Stickstoffgehalte. Es wurden Gehalte von 0,9-1,5 m-% ermittelt.

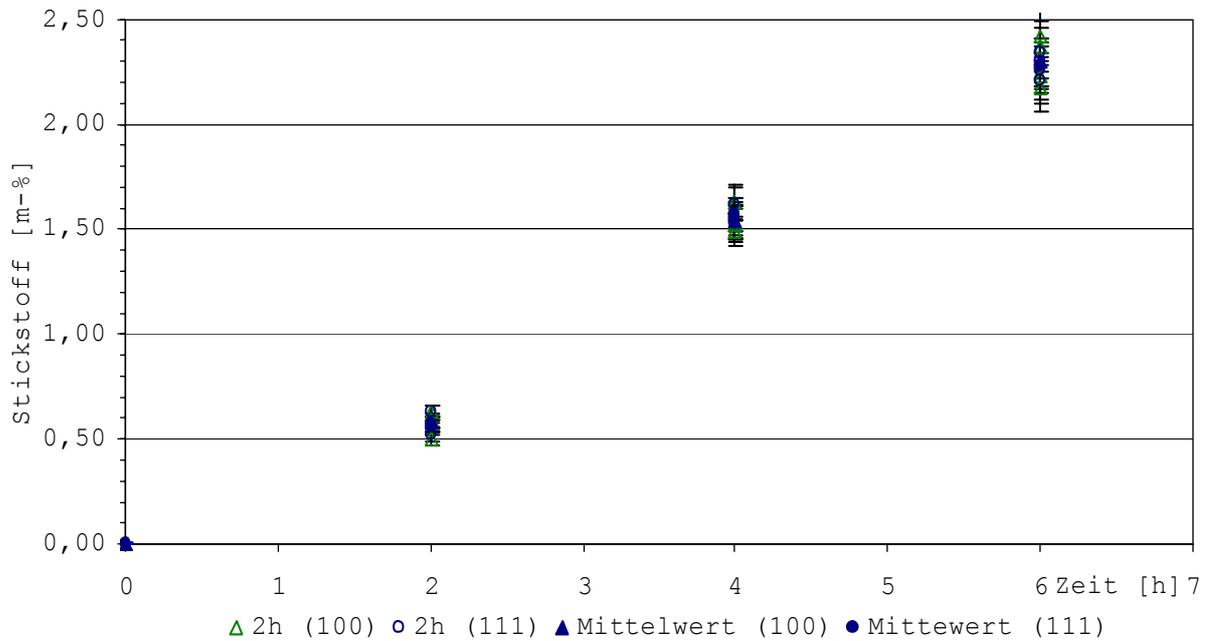


Abb.63: Probenreihe-1 1700°C (Stickstoffgehalte in m-%)

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO_2 -Einkristalle

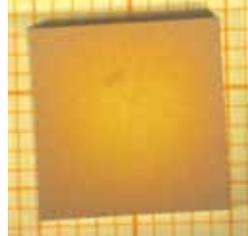
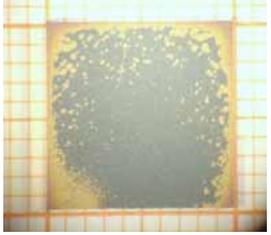
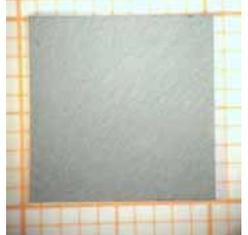
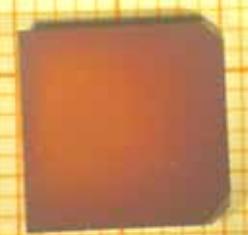
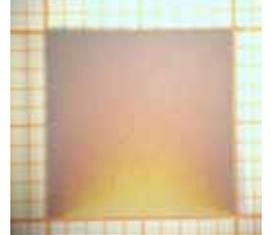
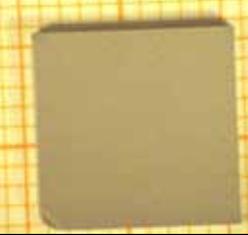
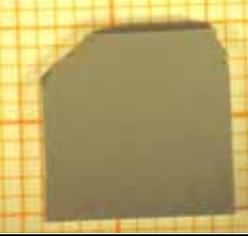
| Zeit | Probenreihe-1 | Poliert | Probenreihe-2 | Oberfläche |
|------|---|---|--|---|
| 1 h | | |  |  |
| 2 h |  |  |  |  |
| 3 h | | |  |  |
| 4 h |  |  |  |  |
| 5 h | | |  |  |
| 6 h |  |  |  |  |

Abb.64: Nitridierung bei 1700°C Ausrichtung (100)

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO_2 -Einkristalle

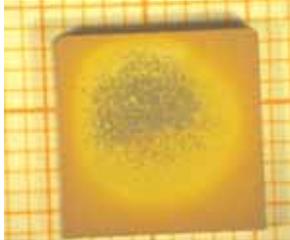
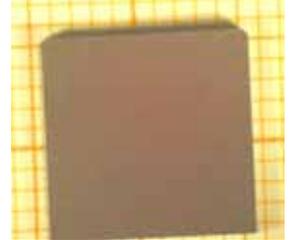
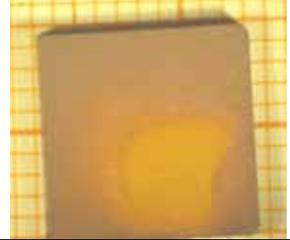
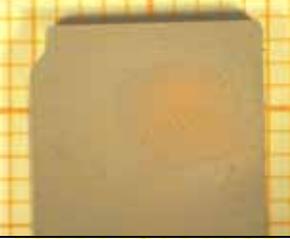
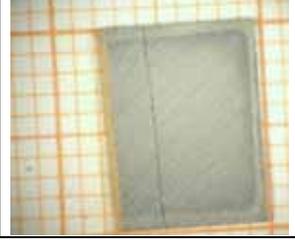
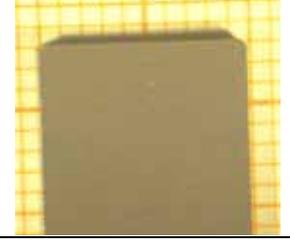
| Zeit | Probenreihe-1 | Poliert | Probenreihe-2 | Oberfläche |
|------|---|---|--|---|
| 1 h | | |  |  |
| 2 h |  |  |  |  |
| 3 h | | |  |  |
| 4 h |  |  |  |  |
| 5 h | | |  |  |
| 6 h |  |  |  |  |

Abb.65: Nitridierung bei 1700°C Ausrichtung (111)

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

4.4.4 Nitridierung bei Temperaturen > 1700 °C

Die Nitridierung der Einkristalle bei Temperaturen oberhalb von 1700 °C führte zu einem verstärkten Aufwachsen der Zr-C-O-N Schicht. Schon bei der kürzesten Reaktionszeit waren die Proben mechanisch instabil (Abb.67-69). Eine Präparation war nicht möglich. Auffällig ist die schwarze Verfärbung der Oberfläche. Unter dieser befindet sich eine rote Schicht und darunter die goldfarbene Schicht, wie bei den zuvor beschriebenen Proben, die bei niedrigeren Reaktionstemperaturen erhalten wurden. Werden die Bruchkanten betrachtet, erscheinen diese im Bereich der aufgewachsenen Schicht silbern gefärbt und haben nadelförmige Einwüchse in den darunter befindlichen, schwach braun gefärbten Kristall (Abb.68). Zur Präparation des Einkristalls mussten die Zr-C-O-N Schichten entfernt werden. Die Abtragung war nur durch vorsichtiges Polieren möglich. Nach dem Polieren der Proben zeigte die Oberfläche eine verästelte Rissbildung. Wie in Abb.67 zu erkennen ist, platzten Probenteile aus und die Präparation der zweiten Probenseite war nicht möglich. Die untersuchten Probenstücke wiesen nur geringe Stickstoffgehalte auf.

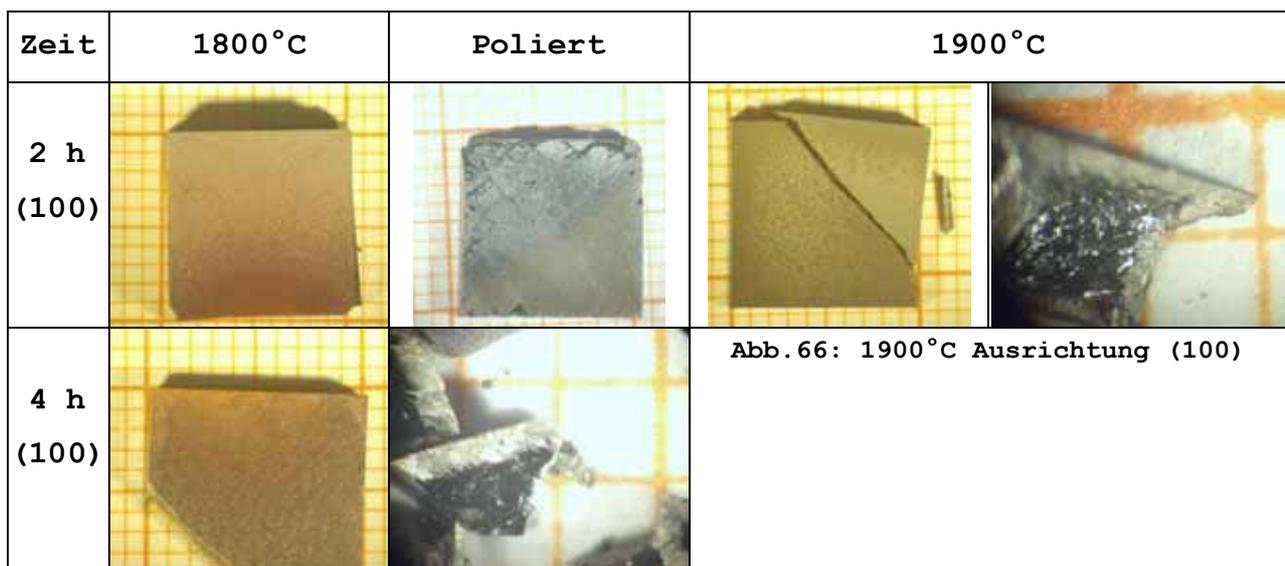


Abb.66: 1900 °C Ausrichtung (100)

Abb.67: 1800 °C Ausrichtung (100)

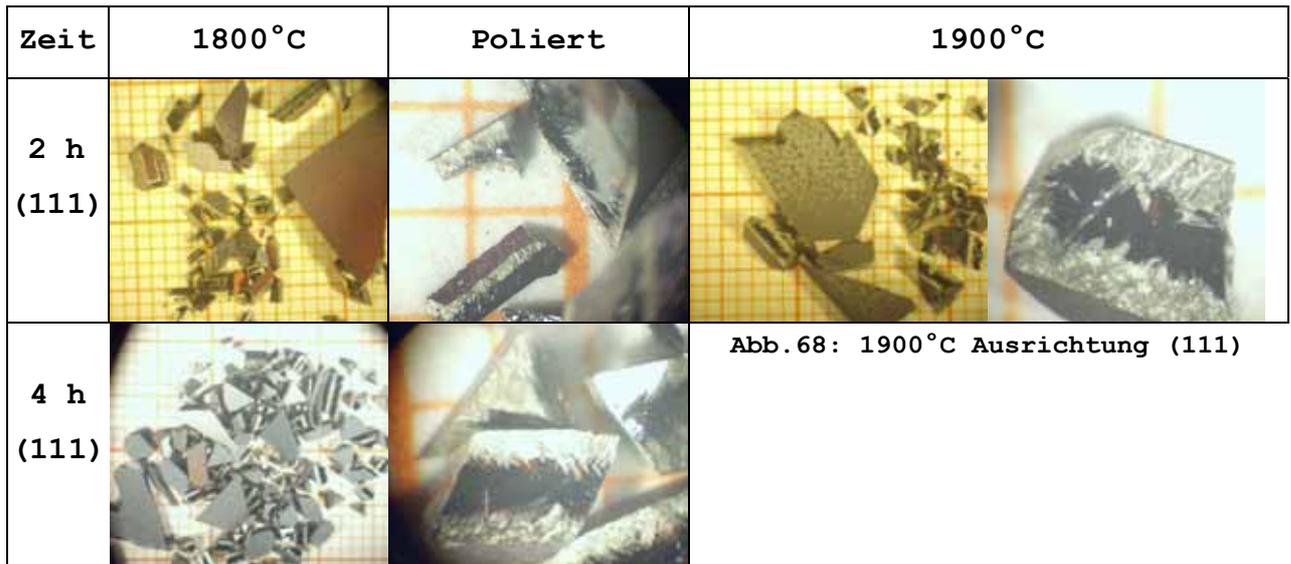


Abb.68: 1900°C Ausrichtung (111)

Abb.69: 1800°C Ausrichtung (111)

4.4.5 TEM-/HRTEM-Untersuchungen der Einkristalle

Die bei den Nitridierungsversuchen erhaltenen Proben mit aufgewachsener Oberflächenschicht Zr-C-O-N wurden mit der Methode der TEM und HRTEM, am FHI Berlin in Zusammenarbeit mit Dr. Wang Di, untersucht. Das Aufwachsen der Schicht bei beiden Ausrichtungen ((100)/(111)) der Y-Zr-O-N Proben (9,5 mol% Y₂O₃) wurde bei Reaktionstemperaturen über 1700°C und Reaktionszeiten länger 6 h beobachtet (s.4.4.3).

Zur Probenvorbereitung wurden die Einkristalle auf wenige µm mechanisch abgetragen. Die Untersuchungen erfolgten am CM200 FEG (Fa. Philips). Es wurden die Untersuchungsmethoden der Selected Area Electron Diffraction (SAED), der Hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) und der EELS angewandt.

Alle Proben zeigen die gleiche Morphologie und es werden keine unterschiedlichen Grenzflächen zwischen der Oberflächenschicht und dem einkristallinen Material gefunden. An den Grenzflächen befinden sich längliche Domänen, die in den Einkristall einwachsen (Abb.70). Die Anzahl der Domänen nimmt mit der untersuchten Probentiefe ab.

Untersuchungen mit der Elektronenbeugung an der Grenzfläche der Oberflächenschicht und dem kristallinen Material (Matrix) zeigen die in Abb.71-72 auftretenden Reflexe. Beide Beugungsbilder bil-

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO_2 -Einkristalle

den eine auf die $[110]$ -Richtung projizierte flächenzentrierte k-Struktur ab.

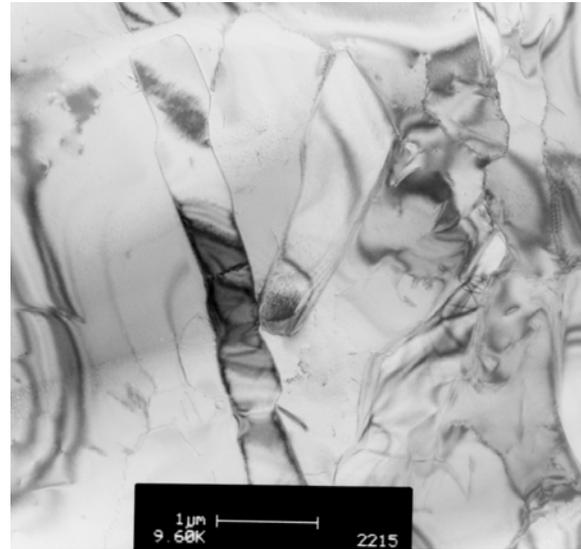
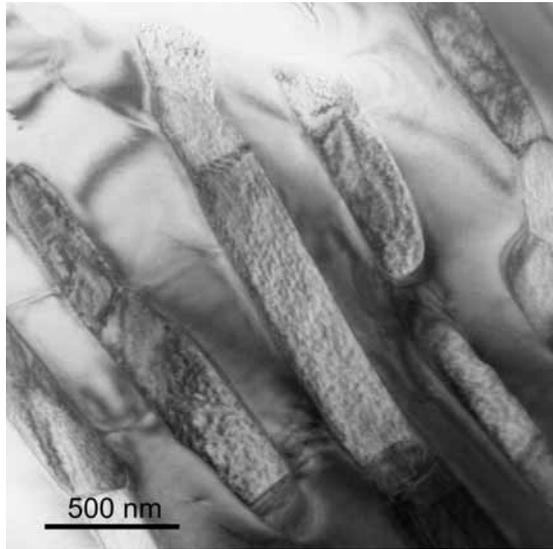


Abb.70: Grenzfläche der Oberflächenschicht zum Einkristall

Diese entsprechen in der Matrix der k - ZrO_2 Fluoritstruktur und in den Domänen der k -Natriumchloridstruktur vom ZrN .

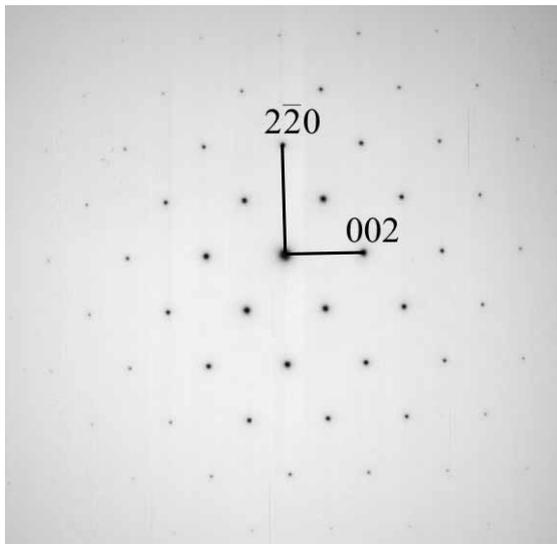


Abb.71: k - ZrO_2 (Fluoritstruktur)

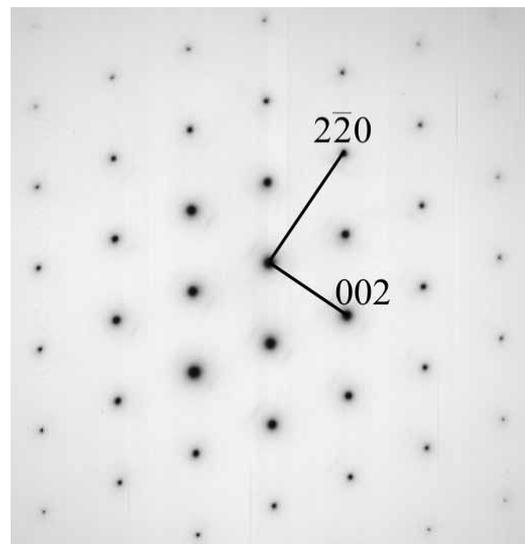


Abb.72: ZrN (NaCl-Struktur)

Die aufgenommenen EEL-Spektren der untersuchten Regionen zeigen die chemische Zusammensetzung (Abb.73-74).

Im einkristallinen Material (M = Matrix) werden als Hauptkomponenten Zirkonium und Sauerstoff ermittelt, neben Yttrium und einem geringen Anteil an Stickstoff.

Das Spektrum der aufgewachsenen Oberflächenschicht zeigt als Hauptkomponenten Zirkonium und Stickstoff, neben geringen Anteilen

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO_2 -Einkristalle

len von Yttrium und Sauerstoff, die aber auch von dem angrenzenden Bereich des Einkristalls stammen können.

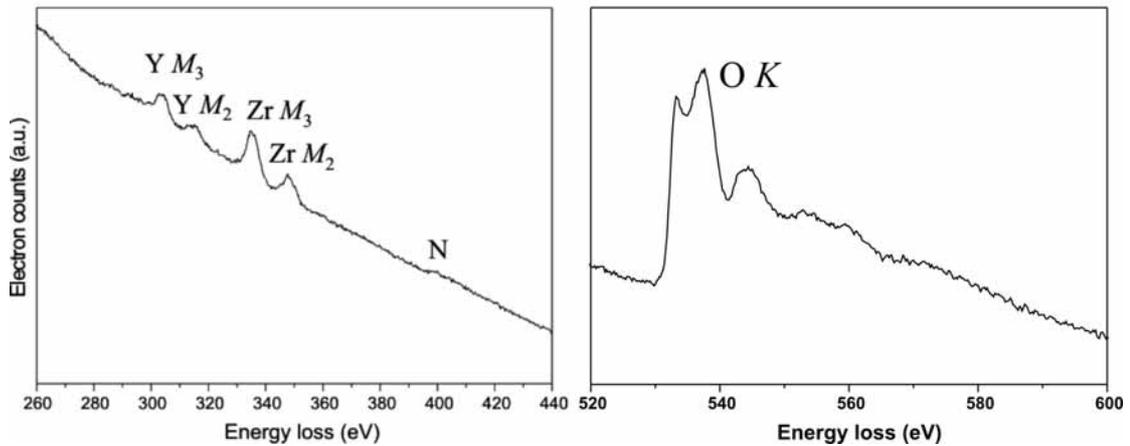


Abb.73: EEL-Spektren der Matrix des Y-Zr-O-N Einkristalls

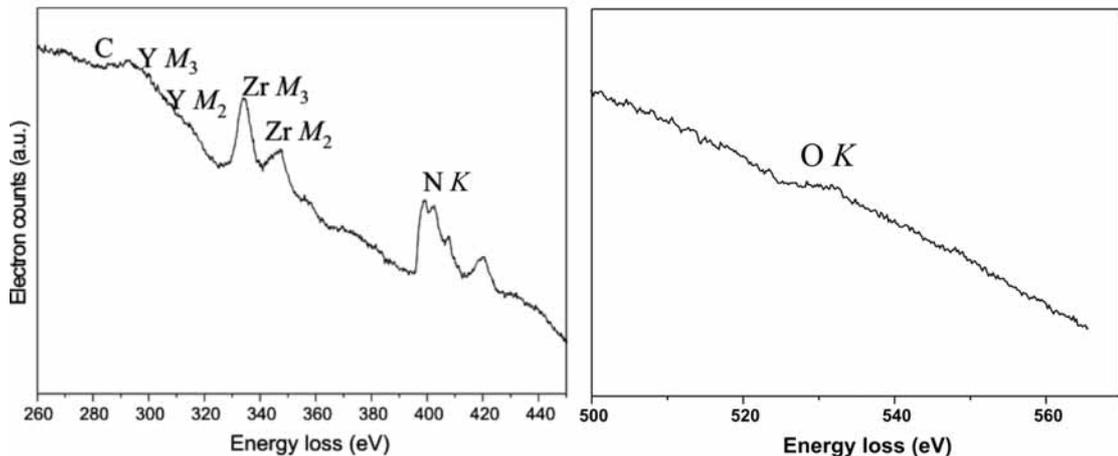


Abb.74: EEL-Spektren der Domäne des Y-Zr-O-N Einkristalls

Die Elementidentifizierung gibt Auskunft über die Sauerstoffverteilung in der Probe (Abb.75). Der dunkle Bereich zeigt die nadelförmige Domäne im Matrixmaterial (dunkle Bereiche entsprechen einem geringem Sauerstoffgehalt).

Im Anschluss folgten Untersuchungen mit der Methode der HRTEM, um die lokalen Strukturen der Grenzfläche zwischen Domäne und einkristallinem Material aufzuklären. Untersuchungen

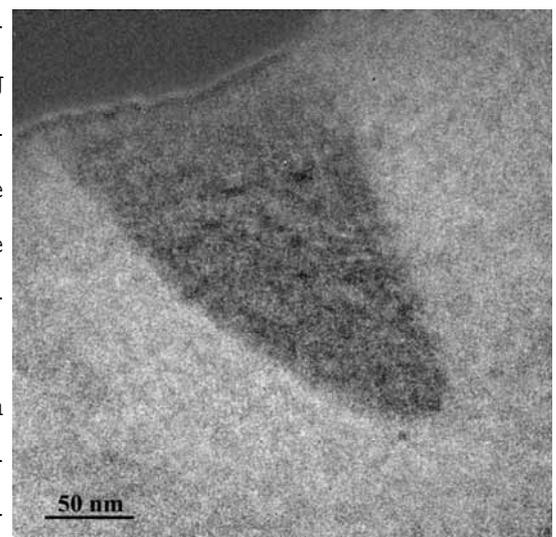


Abb.75: Sauerstoffverteilung an der Grenzfläche

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

des einkristallinen Y-Zr-O-N Materials zeigen keine Überstrukturen (Abb.76). In Abb.77 ist die hochauflösende Aufnahme der Domäne in der Grenzfläche gezeigt. Die fouriertransformierten Aufnahmen zeigen die Beugungsreflexe der untersuchten Phasen. Der mit einem Kreis markierte Reflex ist der 111-Reflex der ZrN-Struktur, der daneben liegende Reflex (mit einem Pfeil gekennzeichnet) ist der 111-Reflex des k-ZrO₂. Die Kontraststreifen in der Domäne werden durch Beugungsmuster (Artefakte) verursacht.

HRTEM-Aufnahmen

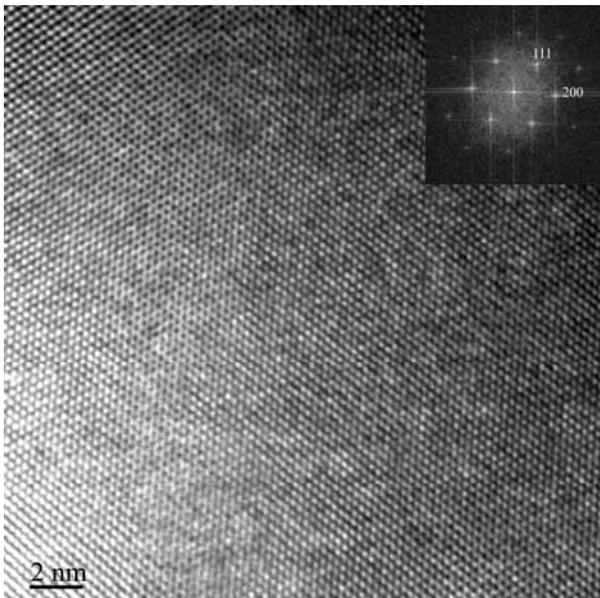


Abb.76: Matrix (Y-Zr-O)

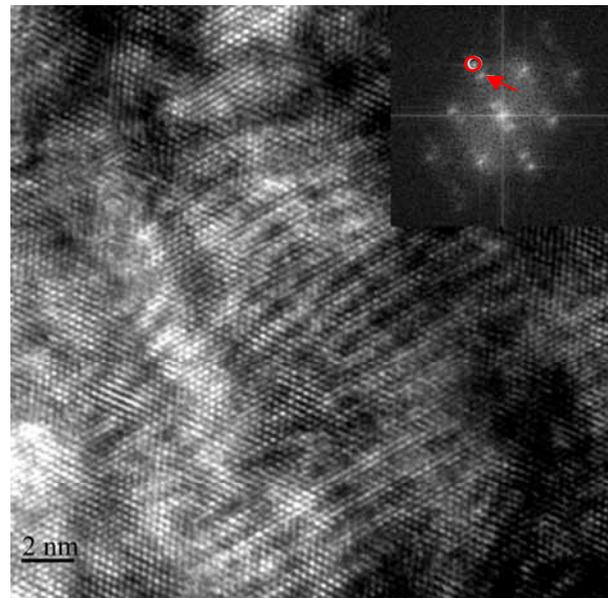


Abb.77: Grenzbereich ZrN (Domäne) / Y-Zr-O (Matrix)

Die Grenzflächen zwischen Domäne und kristallinem Material sind verschieden. Meist ist der Übergang auf den langen Seiten der Domäne zum kristallinen Material epitaktisch. In Abb.78 erkennt man, dass die [111]-Richtung des Y-Zr-O-N senkrecht zur Grenzfläche verläuft und die Domäne mit der [200]-Richtung angrenzt. Aber auch andere Anordnungen wie die [111]-Richtung des Y-Zr-O-N senkrecht zur Grenzfläche und die [111]-Richtung der Domäne zur Grenzfläche werden gefunden.

Es existieren noch andere mögliche Anordnungen in den Grenzregionen, sowie breite stark ungeordnete Bereiche, in denen selbst die Domänengröße stark variieren (Abb.81).

M = Matrix (Y-Zr-O-N Einkristall); D = Domäne (ZrN-Schicht)

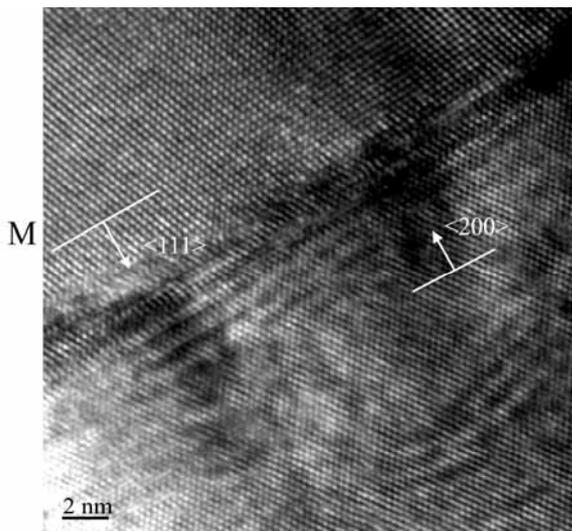


Abb.78: Grenzfläche Y-Zr-O-N / ZrN

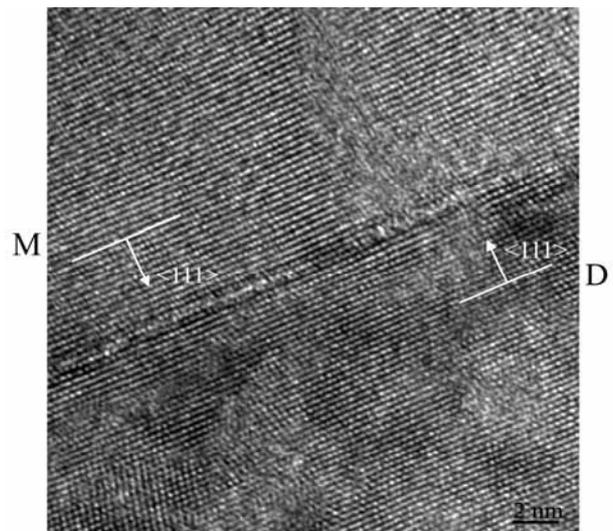


Abb.79: Grenzfläche Y-Zr-O-N / ZrN

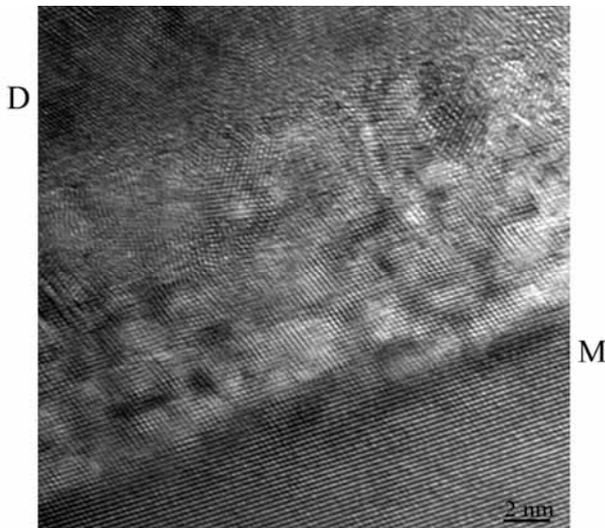


Abb.80: ungeordnete Grenzfläche

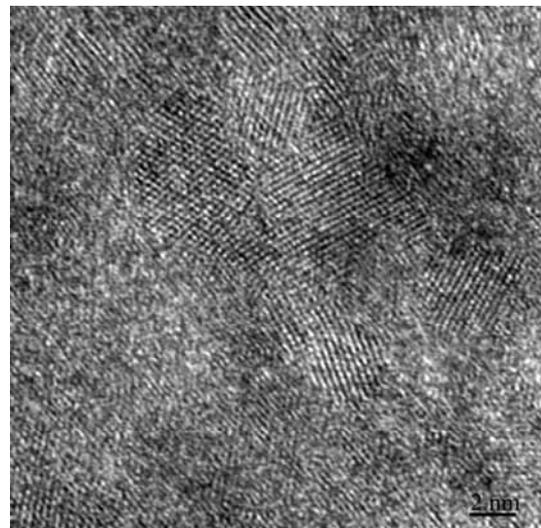


Abb.81: Grenzfläche mit Domänen

4.4.6 Y-Zr-O Einkristalle unter Argonatmosphäre

Neben den Nitridierungsexperimenten wurden Versuche unter Argon mit den in 4.4 beschriebenen Synthesebedingungen durchgeführt. Die Proben wurden bei $1700^{\circ}C$ für 2 h unter Argonatmosphäre erhitzt dabei werden Einkristalle mit einer silbergrau metallisch glänzenden Oberfläche erhalten. Nach dem Abschleifen der Oberfläche weist der Einkristall eine dunkelbraune ins schwarz gehende Farbe auf und ist nicht transparent (Abb.82). Reoxidationsversuche an der Luft zeigten eine Entfärbung zu milchigweißen Einkristallen. Die Entstehung der dunklen Verfärbung wird mit den reduzierenden Bedingungen bei der carbothermischen Her-

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

stellung und den dabei entstehenden Farbzentren begründet. Weiterführende Untersuchungen zeigen jedoch für die im Kristall enthaltenen Metalle keine Oxidationsstufenänderung (s.4.4.7).



Abb.82: Y-Zr-O, Argonatmosphäre (1700°C / 2 h)

4.4.7 Bestimmung des Oxidationszustandes mit der XPS⁷⁰

Wie im vorangehenden Abschnitt erwähnt, ändert sich die Farbe beim Nitridieren der Proben. Um festzustellen ob die Farbänderung mit einer Änderung des Oxidationszustandes des Zr⁴⁺ einhergeht, wurden die XPS-Spektren der nitridierten, der unter Argon erhitzten und der im Graphittiegel geglühten Probe aufgenommen. Aus dem erhaltenen XPS-Spektrum ist zu erkennen, dass die untersuchte Zr(3d)-Region der nitridierten Probe (1,32 m-%) nur eine Zirconiumspezies enthielt (Abb.83).

Es gibt keinen Hinweis auf niedrigere Oxidationszustände, da sich dies in einem weiteren Signaldublett zeigen würde, welches bei 0,8 bis 1,0 eV niedrigerer Energie für Zr³⁺ zu finden wäre. Auch Hinweise auf Signale für die Oxidationszustände Zr²⁺ bzw. Zr⁰ wurden nicht gefunden.⁷¹

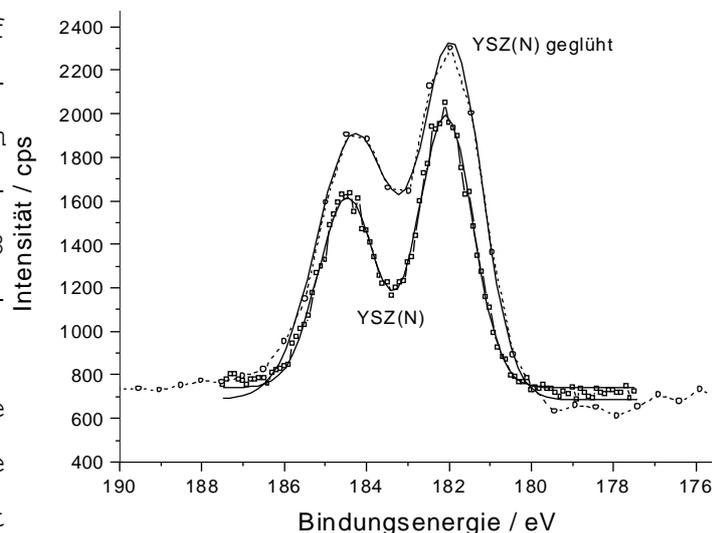


Abb.83: XPS-Spektrum des Zr3d-Bereiches

Die Untersuchungen der geglühten Probe zeigten ebenfalls keine Veränderung der gefundenen Signale.

Untersuchungen zur Feststellung der Änderung des Oxidationszustandes des Y³⁺ zeigen keine Änderung im XPS-Spektrum, so dass auch hier vom Erhalt der Oxidationszahl ausgegangen werden kann.

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

Somit ist die schwarze Färbung der Y-Zr-O-N Kristalle nicht auf die Bildung eines niedrigeren Oxidationszustandes des Zirconiums oder des Yttriums zurückzuführen.

4.4.8 Zusammenfassende Betrachtungen zum Y-Zr-O-N

Die angefertigten Versuchsreihen zeigen signifikante Unterschiede, besitzen aber auch Gemeinsamkeiten.

Die Probenreihe-1 wurde dargestellt, ohne den Ofen vor Versuchsbeginn auszuheizen. Im Vergleich zu Probenreihe-2 wurden in der Probenreihe-1 die gleichen Stickstoffgehalte erst nach längeren Verweilzeiten erreicht. Bei Probenreihe-2 wurde vor jeder Nitridierung die Vakuumsinteranlage bei 1900°C für 2 h konditioniert. Die abgeänderte Vorgehensweise hatte zur Folge, dass der Sauerstoffpartialdruck im Ofeninneren erniedrigt wurde. Dies ist offenbar die Ursache dafür, dass die Proben schon nach kürzeren Reaktionszeiten höhere Stickstoffgehalte aufwiesen. Diese Annahme wurde durch die Ergebnisse der Probenreihen-1 und -2 bei der Nitridierung bei 1500°C gestützt. Die Proben zeigen äußerst fast identische Stickstoffgehalte bei gleichen Verweilzeiten. Wird bei höheren Temperaturen nitridiert, reduziert sich der O₂-Anfangspartialdruck schneller in der ausgeheizten Anlage. Die Konkurrenzreaktion, die Bildung von Zr-C-O-N, wird eher zur Hauptreaktion. Ist die Entstehung der Zr-C-O-N Schicht auf der Probe erfolgt, wird das weitere Eindiffundieren des Stickstoffs in den Einkristall durch diese Schicht behindert. Wird die Anlage nicht konditioniert, so sinkt im ersten Schritt der Sauerstoffpartialdruck nur langsam ab, dementsprechend steigt der Stickstoffpartialdruck auch nur langsam im Reaktionsbehälter an. Das bedeutet, dass in diesem Fall die Bildung der Zr-C-O-N Schicht nicht die bevorzugte Reaktion ist. Im weiteren Reaktionsverlauf kann der Stickstoff über die Oberfläche eindiffundieren (Bildung von Y-Zr-O-N) bis die Reaktion des ZrO₂ zum Zr-C-O-N bevorzugt ist. Gemeinsam haben alle Versuchsreihen, dass der Stickstoffgehalt linear ansteigt. Der maximale Stickstoffeinbau ist bei einer

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

Y₂O₃-Dotierung von 9,5 mol-% mit 2,2 m-% Stickstoff erreicht. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den in der Habilitationsschrift von Lerch⁴¹ erhaltenen Werten entsprechender Keramiken. Auch die Nitridierungskinetik zeigt einen sehr ähnlichen Verlauf (annähernd linearer Anstieg des N-Gehalts mit der Zeit). Dies spricht gegen den diffusionskontrollierten Stickstoffeinbau und damit auch für eine große Beweglichkeit des Stickstoffs in diesen Kristallen. Vielmehr könnte der Schritt der Bindungsbrechung im Stickstoffmolekül der entscheidende sein. Dieser Annahme entgegenstehen die Nitridierungsversuche an Proben, deren Oberfläche mit Rutheniumtrichlorid (RuCl₃) beladen wurde. Da Ruthenium bekanntermaßen den Bindungsbruch im Stickstoffmolekül fördert, sollte eine Nitridierung bei niedrigeren Temperaturen von ca. 1000°C möglich sein. Aus diesem Versuch erhaltene Proben wiesen keine Verfärbungen auf und mit der Methode der Heißgasextraktion war ein Stickstoffeinbau nicht nachweisbar.

Untersuchungen des AK J. Janek⁷² der Universität Gießen stellten bei elektrochemischen Nitridierungsversuchen fest, dass die Bildung des (N₂)²⁻-Ions nach Adsorption des N₂ auf der Oberfläche, der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Dies erklärt den nicht erfolgten Stickstoffeinbau bei dem Nitridierungsversuch mit der Rutheniumverbindung als Katalysator.

Das Aufwachsen der Zr(O,N,C)-Schicht ist bei der Probenreihe-2 auch bei niedrigen Reaktionstemperaturen von 1500-1600°C schon bei kurzen Reaktionszeiten zu beobachten. Die aufgewachsene Schicht ist jedoch so dünn, dass diese ohne weiteres bei der Nachbearbeitung entfernt werden kann.

Bei Reaktionstemperaturen über 1700°C ist nur eine Reaktionsführung bis zwei Stunden sinnvoll, da längere Reaktionszeiten zur Zerstörung des Einkristalls durch die aufwachsende Schicht führten. Höhere Reaktionstemperaturen haben zur Folge, dass auch bei kürzester Reaktionszeit der Einkristall durch Aufwachsen der Zr-C-O-N Schicht und den resultierenden mechanischen Spannungen

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

zerstört wird. Untersuchungen zur maximalen Dicke der Oberflächenschicht ergaben, dass ab einer Dicke von ca. 160 µm der Kristall zerspringt. Bei Schichtdicken knapp unterhalb dieses Wertes ist die mechanische Entfernung der Oberflächenschicht problematisch, da die Kristalle durch die mechanischen Belastungen beim Schleifvorgang bzw. beim Polieren zerstört wurden. Auffällig war, dass die Kristalle mit den verschiedenen Orientierungen ein unterschiedliches bevorzugtes Bruchverhalten aufwiesen. Die Orientierung (100) zeigte eine bevorzugt diagonale Rissbildung zu den Schnittkanten, demgegenüber zersprang der (111) ausgerichtete Kristall parallel zu den Schnittkanten (Abb.84-85).

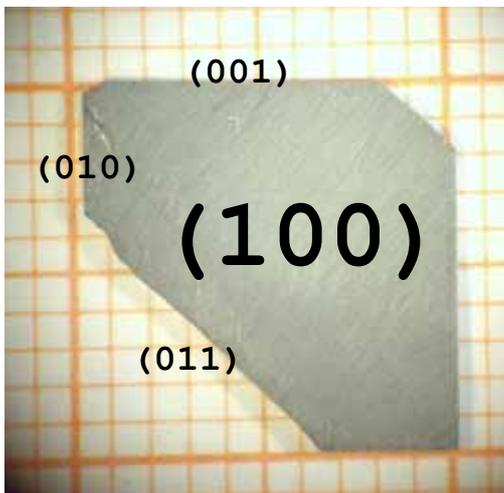


Abb.84: Ausrichtung (100)

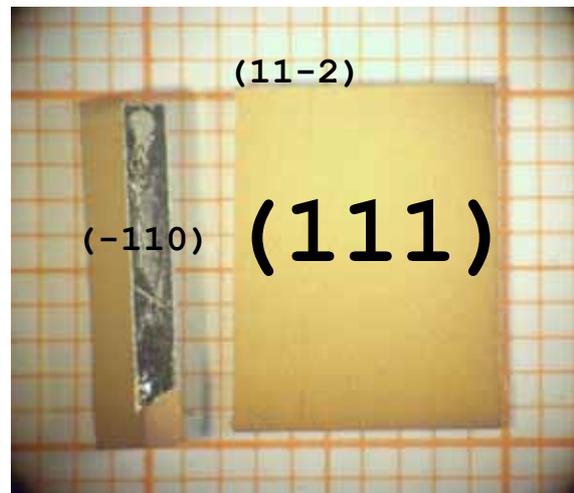


Abb.85: Ausrichtung (111)

Die bevorzugte Bruchfläche entsprach in beiden Fällen der (110)-Ebene und den dazu äquivalenten Ebenen im kubischen ZrO₂, über analoges Bruchverhalten berichtete Stanescu⁷³.

Die Stickstoff-/Sauerstoffanalysen mit Hilfe der Heißgasextraktion ergeben das folgende Bild (Abb.86). Mit steigenden Reaktionszeiten und -temperaturen ist eine lineare Zunahme des Stickstoffgehalts zu beobachten. Ein signifikanter Unterschied im Stickstoffgehalt wurde für die beiden untersuchten Orientierungen der Yttrium dotierten Einkristalle nicht gefunden.

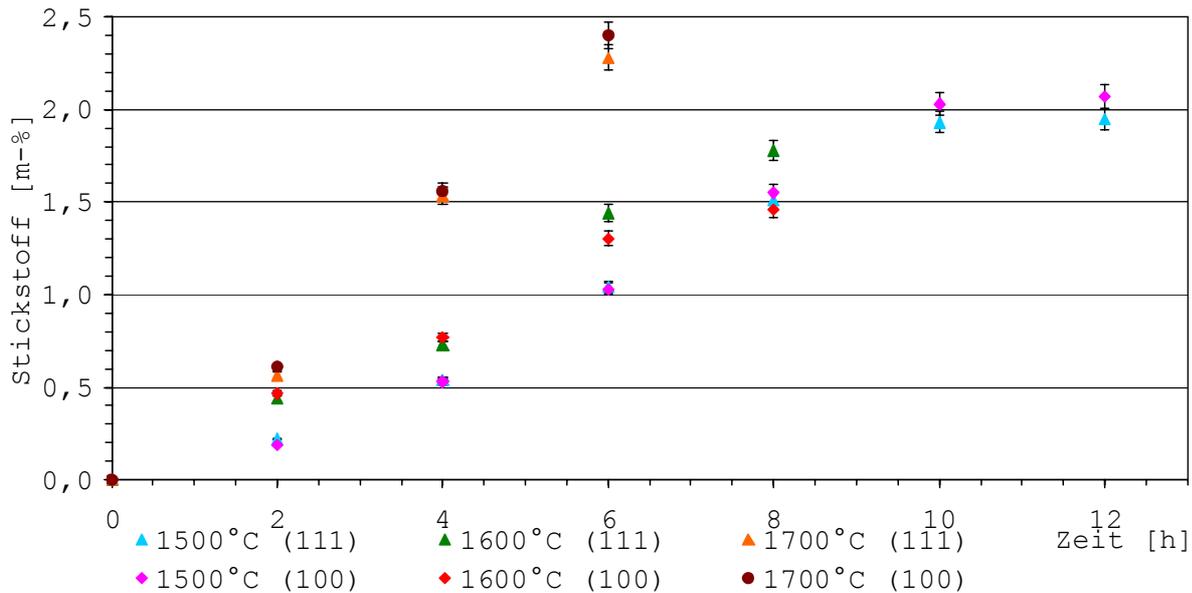


Abb.86: Stickstoffgehalt in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Wird ein lineares Zeitgesetz (1.Ordnung) angewendet, wie von Lerch⁴¹ und Kilo (s.4.6.3) beschrieben, und bei isothermen Bedingungen der Shrinking-Core Mechanismus für Plättchen angenommen, können aus dem Umsatz gegen Zeitauftragungen die Geschwindigkeitskonstanten (k) ermittelt werden (Abb.87). Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten lässt sich über die Arrheniusgleichung ($k=k_0e^{-E_A/RT}$, $R = 8,314 \text{ Jmol}^{-1}$ (allgem. Gaskonst.)) für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Nitridierung die Aktivierungsenergie $E_A = 118,0 \pm 23,0 \text{ kJmol}^{-1}$ für dieses System abschätzen (Abb.88). Der erhaltene Wert stimmt mit dem für die Diffusion von Anionen in kationenstabilisierten ZrO₂-Keramiken überein⁷⁴. Untersuchungen von Kilo an mit 10 mol-% Y₂O₃ dotierten ZrO₂ Einkristallen zeigten für Tracerdiffusionsversuche mit O¹⁸ eine Aktivierungsenthalpie von $\sim 97 \text{ kJmol}^{-1}$. Die gefundene Aktivierungsenergie für den Stickstoffeinbau in kationendotierte Einkristalle hat die gleiche Größenordnung.

Demgegenüber liegt die Aktivierungsenergie für die Nitridierung der ZrO₂-Pulverproben deutlich höher $E_A = 800,0 \text{ kJmol}^{-1}$ (Lerch⁴¹). Es ergibt sich der Widerspruch des Geschwindigkeitsgesetzes 1.Ordnung mit Aktivierungsenergien eines diffusionskontrollierten Stickstoffeinbaus.

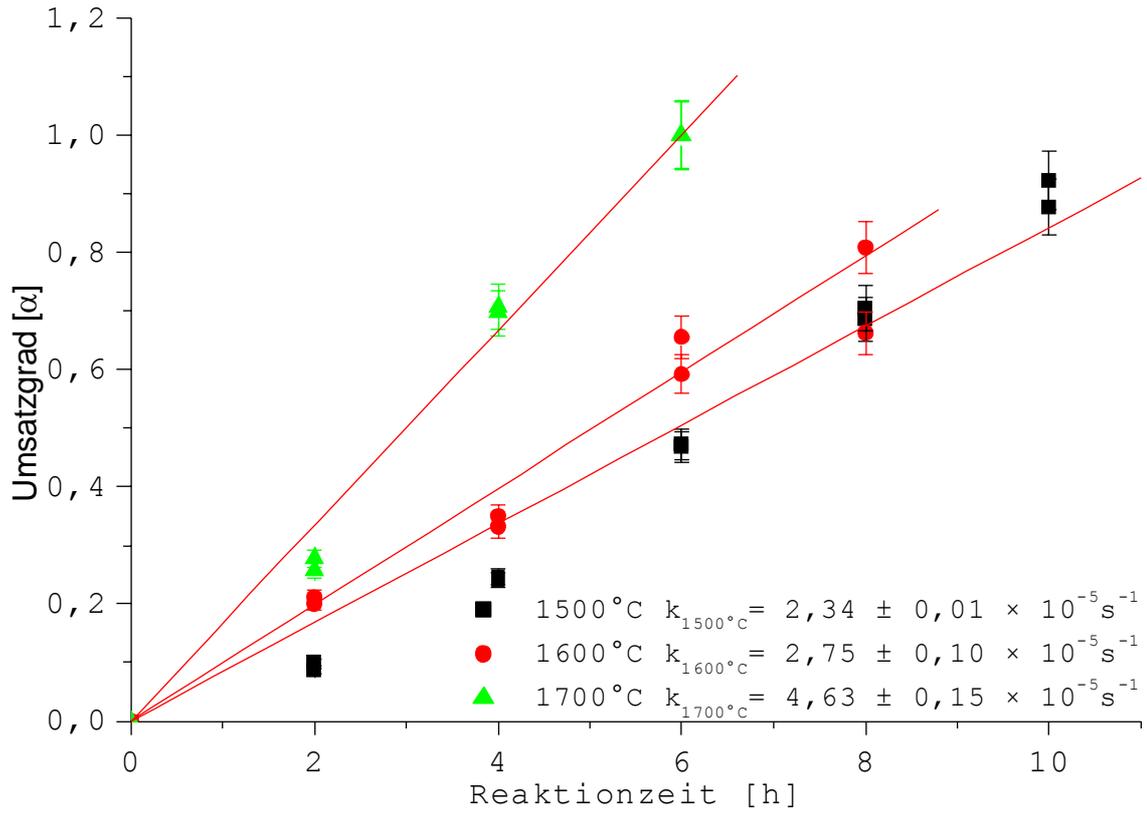


Abb.87: Umsatzgrad [α] gegen die Nitridierungszeit

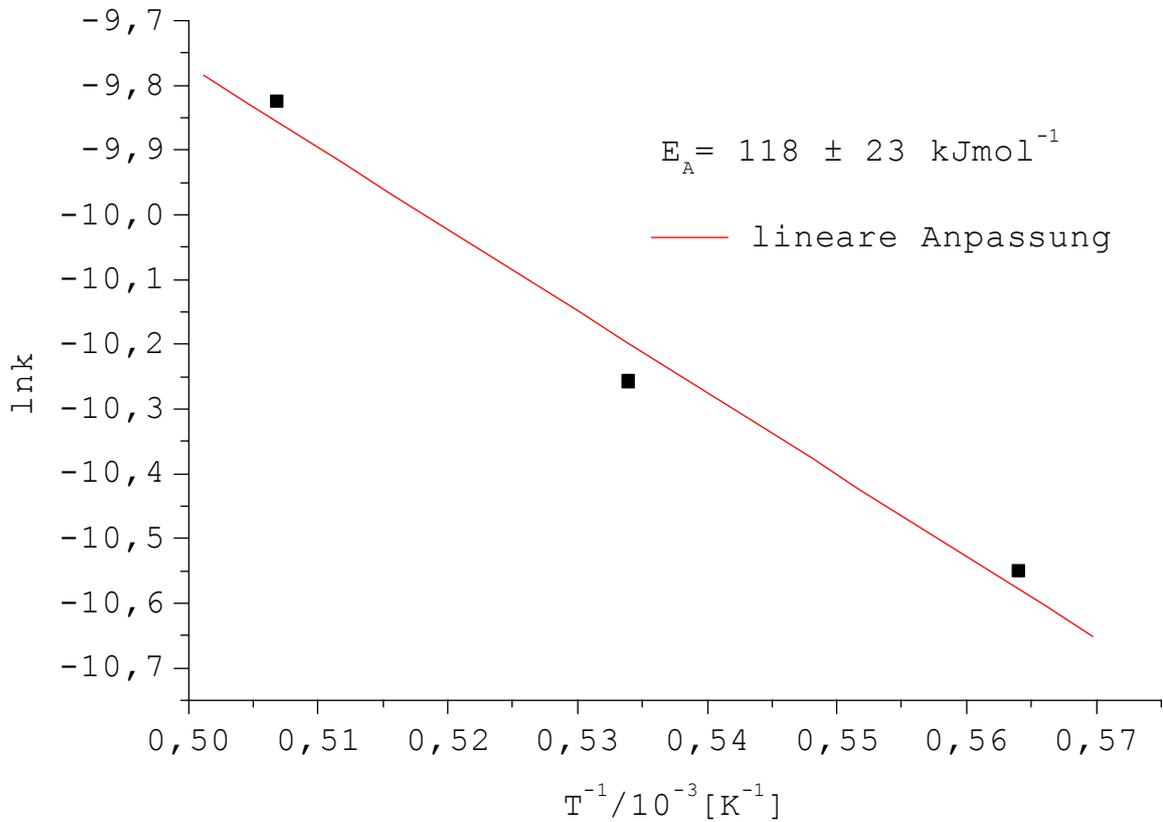


Abb.88: Arrheniusplot zur Bestimmung von E_A

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

Auffällig ist, dass die lineare Anpassung der Stickstoffgehalte bei der Reaktionstemperatur von 1500°C erst nach 2 h Reaktionszeit korreliert. Während der ersten 2 h ist die Reaktion diffusionsgesteuert (parabolischer Bereich). Erst danach erfolgt der Stickstoffeinbau mit einem Reaktionsschritt 1. Ordnung (linearen Bereich). Es ist eindeutig zu erkennen, dass hier verschiedene Reaktionsordnungen eine Rolle spielen und die Beschreibung des Stickstoffeinbaus in kationendotierte ZrO₂-Einkristalle bei Reaktionstemperaturen von 1500°C nicht allein mit einer Reaktion 1. Ordnung zu beschreiben ist.

Die Diffusion wurde von Kilo beschrieben. Dieser erklärt, dass der Austausch des Stickstoffs gegen Sauerstoff ein gekoppelter Prozess an den gleichen Adsorptionsplätzen auf der Oberfläche ist. Die gekoppelte Diffusion mit Oberflächenaustausch wird in 4.6.3 näher beschrieben.

Der zweite Reaktionsschritt (linear) könnte der von Janek beschriebene sein; die Bildung der adsorbierten (N₂)²⁻-Spezies. Verarmt diese während der Reaktion so wird die Bildung dieser geschwindigkeitsbestimmend.

Die Nitridierung bei Reaktionstemperaturen von 1600 und 1700°C können dagegen gut mit dem linearen Zeitgesetz beschrieben werden, da hier die Aktivierungsenergie zur Diffusion schon erreicht ist und der Einbau allein von der Bildung der adsorbierten Stickstoffspezies abhängt.

4.5 Beugungsuntersuchungen an Y-Zr-O-N

Die Bestimmung der Realstruktur der nitridierten Einkristalle durch Neutronen- und Röntgenbeugung wurde in der Arbeitsgruppe Frey (München) durchgeführt. Die Messungen sollen den Einfluss von Stickstoff auf die Defektstruktur der nitridierten Proben untersuchen.

Die mit Neutronen- und Röntgenbeugungsmethoden untersuchten Substanzen aus der Gruppe der kationensubstituierten M-Zr-O-N Verbindungen lassen sich grob in zwei Strukturtypen einteilen: Strukturen mit vorwiegend langreichweitiger Ordnung, die offenbar bei Ionen mit Radien vergleichbar zu auftreten (man beachte die Überstrukturen, z.B. bei Sc³⁺, Mg²⁺), und solche die bei deutlich größerem Ionenradius nur mehr oder weniger statistisch verteilte Leerstellen und Nahordnung aufweisen (im wesentlichen kubische Fluoritphase, z.B. bei Y³⁺, Ca²⁺).

Die Fern- und Nahordnung, sowie die N/O-Leerstellenordnung von dotiertem ZrO₂ wurde bestimmt. Es wurden vergleichende Messungen vor und nach der Nitridierung durchgeführt und an Proben mit nahezu gleicher Leerstellenanzahl, unabhängig von der Art der Dotierung. Auch die Temperaturabhängigkeit der Defektstruktur wurde untersucht, um so die Veränderungen mit der Methode der Analyse der diffusen Streuung zu dokumentieren. Die Messergebnisse der diffusen Streuung wurden mit verschiedenen Fehlordnungsmodellen beschrieben. Für die Datenanalyse wurde eine Transformation der Rohdaten mit Hilfe des Programms TVtueb⁷⁵ durchgeführt, um ein direktes Abbild im reziproken Raum zu erhalten. Das Programm wurde dahingehend erweitert, dass die Verfeinerung von strukturellen Defektmodellen anhand der Messdaten möglich ist.

Die nitridierte Probe Y_{0,17}Zr_{0,83}O_{1,68}N_{0,16} wurde mit Hilfe der Neutronenbeugung am Gerät E2 (HMI) untersucht. Unter Verwendung der Flat-Cone-Methode war es möglich, verschiedene Schichten einer vorgegebenen Zone aufzunehmen. Für diese Messungen wurde bevor-

zugt die $[1\bar{1}0]$ -Zone gewählt.

Die Untersuchung der diffusen Streuung zeigen charakteristische Motive, wie z.B. Rautenbänder senkrecht zur $[111]$, in die sich diffuse Maxima eingliedern (Abb.89). Jeweils in abgewandelter Form zeigen alle dotierten ZrO_2 -Proben mit kubischer Struktur diese Motive. Es wurde ein Fehlordnungsmodell basierend auf statistisch verteilten Leerstellen verfeinert. Die umgebenden Ionen einer Schale sind um den gleichen Betrag radial auf die Leerstellen bzw. von ihnen weg verschoben (Abb.90). Der Zr-O Abstand in $[111]$ ist gegenüber dem Wert der idealen Fluoritstruktur kleiner und liegt nun etwa bei dem des kleinsten Abstandes in $m-ZrO_2$. Die gemessene diffuse Streuung, die mit dem Modell gut angepasst werden kann, wird von einer rhomboedrischen Nahordnung verursacht.

Vergleich der Messung mit der Simulation aus dem Strukturmodell

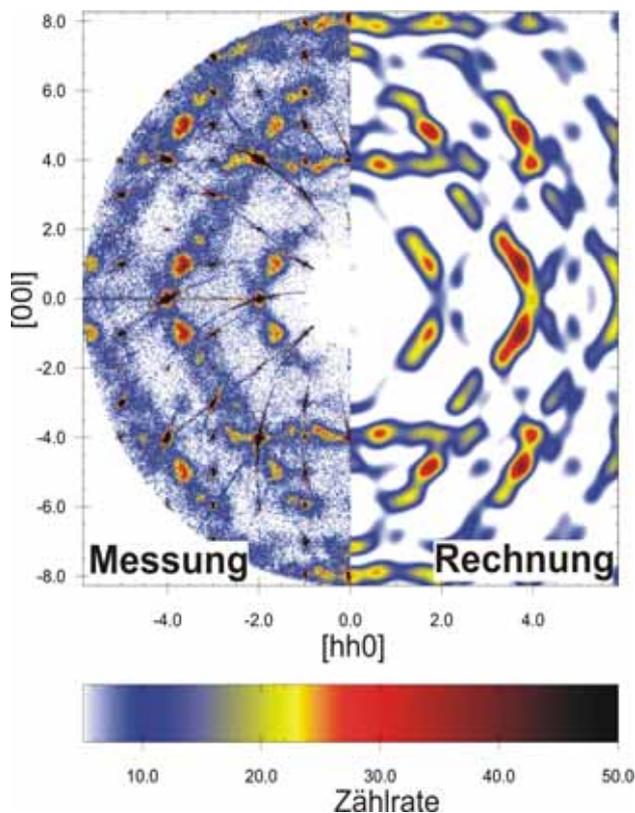
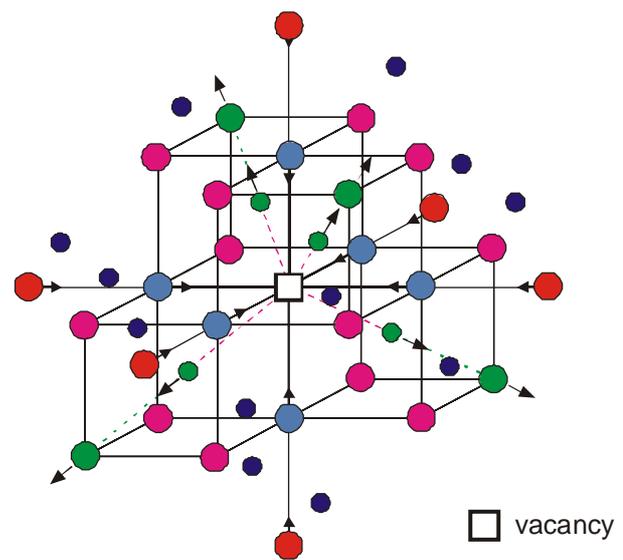


Abb.89: Diffuse Streuung



| | Schale | Atom | Anzahl | Richtung | Verschiebung [Å] |
|---|--------|------|--------|----------|------------------|
| ● | 1 | Zr | 4 | [111] | 0.239(1) |
| ● | 2 | O | 6 | [100] | -0.2055(5) |
| ● | 3 | O | 12 | [110] | 0.0647(4) |
| ● | 4 | Zr | 12 | [113] | -0.0673(4) |
| ● | 5 | O | 4 | [111] | 0.140(1) |
| ● | 6 | O | 6 | [100] | -0.0700(5) |

Abb.90: Leerstelle (V_0) mit Umgebung

Ausgehend von dem Material $ZrO_2 + Y_2O_3$ (9.5 mol-%) wurden ein in Argonatmosphäre erhitzter Einkristall ($Y_{0.17}Zr_{0.83}O_{1.915}$) und ein ni-

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

tridierter Einkristall ($\text{Y}_{0.17}\text{Zr}_{0.83}\text{O}_{1.68}\text{N}_{0.158}$) untersucht.⁷⁶ Die 0. Schicht der $[1\bar{1}0]$ -Zone wurde aufgenommen. Der quaternäre Kristall zeigt die charakteristische Verteilung der diffusen Streuung (ähnlich der $\text{Y}_{0.04}\text{Zr}_{0.96}\text{O}_{1.64}\text{N}_{0.233}$ Probe), die sich mit dem Shell-Cluster-Modell anpassen ließ. Das Erhitzen des Kristalls in Argonatmosphäre verursachte eine Farbänderung von farblos zu schwarz. Dieser ternäre Einkristall zeigt zusätzlich diffuse Maxima an Positionen tetragonaler Reflexe, die sich nicht mit dem obigen Modell beschreiben ließen⁷⁷. Es liegen hier also zwei getrennte diffuse Phänomene vor: zum einen die diffusen Maxima, die durch eine tetragonale Nahordnung erklärt werden, zum anderen die charakteristische entlang Bändern verteilte diffuse Streuung, die durch das Defektclustermodell beschrieben werden konnte (Abb.91). Dieses Phänomen kann auf eine „rhomboedrische“ Nahordnung zurückgeführt werden. Anschließend wurde der in Argongas erhitze Einkristall an der Luft wieder oxidiert, wodurch dieser milchig-weiß wurde. Auch diese Probe zeigt beide Phänomene: rhomboedrische neben tetragonaler Nahordnung. Obwohl experimentelle Schwierigkeiten (hoher Untergrund) bei dieser Untersuchung keinen genauen Vergleich der Messungen erlauben, ist zu erkennen, dass diese Probe ein ähnliches Bild der diffusen Streuung liefert wie die in Argongas erhitze Probe.

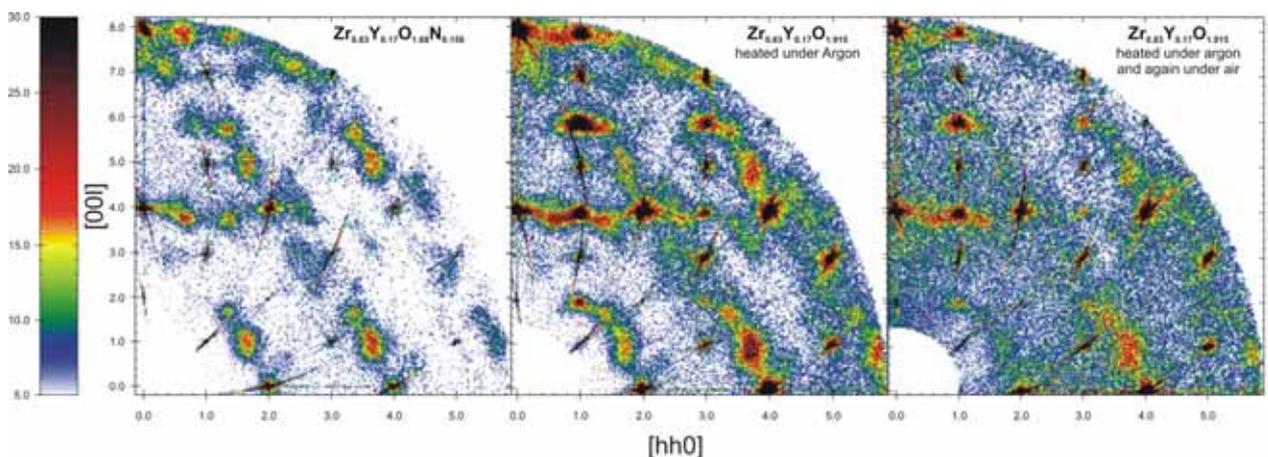


Abb.91: Diffuse Streuung Y-Zr-O-(N)

Röntgenmessungen am Gerät F1 (HASYLAB) zeigten ebenfalls eine diffuse Streuung, die sich mit dem Fehlordnungsmodell nur unge-

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

nügend anpassen ließ. Sie war bei den Proben bei 930°C nahezu verschwunden, im Gegensatz zu den Neutronenbeugungsbeobachtungen.

Dies weist auf die Abnahme der Kationenordnung mit zunehmender Temperatur hin. Neutronenbeugungsuntersuchungen der Bragg-Streuung am Gerät 5C2 ermöglichen die Berechnung der gemittelten Struktur, die das Fehlordnungsmodell bestätigt.

4.6 Untersuchungen zur Stickstoffdiffusion in Y-Zr-O-N^{78,70}

Die Neutronenbeugungsuntersuchungen zur Prüfung der Homogenität der Kristalle lassen auf eine hohe Beweglichkeit des Stickstoffs schließen, da selbst nach Reaktionszeiten von nur wenigen Stunden anscheinend homogene Proben erhalten wurden. Dies wird gestützt durch erste Messungen zur Diffusion von Stickstoff in diesen Proben, die in der Gruppe von Prof. Borchardt (Univ. Clausthal) durchgeführt wurden.

Zur Untersuchung der Selbstdiffusion benötigt man eine wohl definierte Tracerquelle, die mit einem stabilen Isotop angereichert ist. Die Selbstdiffusion von Stickstoff und Sauerstoffanionen wurde in verschiedenen dotierten Y-Zr-O-N Proben mit stabilen Tracern ¹⁵N und ¹⁸O untersucht. Dabei wurden zwei Methoden des Traceraustausches verwendet:

- Ionenimplantation
- Austausch aus der Gasphase

Die Tracerschicht wurde hergestellt durch:

1. Implantation von ¹⁵N mit einer Energie von 30 keV in Tiefen von einigen 10 nm.
2. ¹⁵N₂ Austausch mit der Gasphase (> 98% ¹⁵N₂, Sauerstoffanteil unter 0,1%, Chemotrade, Leipzig)

Die verwendeten Methoden haben jeweils ihre spezifischen Vor- und Nachteile:

Die Vorteile der Ionenimplantation sind die Schnelligkeit, Re-

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

produzierbarkeit und Homogenität des Dotiervorgangs. Auch ist die eingebrachte Dotandenmenge genau zu kontrollieren.

Nachteile sind die geringen Implantationstiefen und die Beeinflussung des Dotierungsprofils durch Channeling- und Diffusionseffekte. Die Ionenimplantation verursacht Strahlschäden, in der Regel durch eine Bildung von Leerstellen, die damit die Defektchemie in genau dem oberflächennahen Bereich verändern, wo die Diffusionsexperimente durchgeführt werden. Die Ionenimplantation wurde trotzdem durchgeführt, da im untersuchten System durch die Y-Dotierung eine hohe Konzentration an Anionenleerstellen vorhanden ist, so dass nicht zu erwarten war, dass sich zusätzlich gebildete Leerstellen gravierend auswirken. Der oberflächennahe Bereich der Probe wurde mit Stickstoff (Isotop N¹⁵) angereichert, so dass sich ein Gradient des Stickstoffgehaltes in dem Bereich, wo die Selbstdiffusion gemessen wurde, ausbildete. Dies könnte sich insbesondere dann stark auf den Selbstdiffusionskoeffizienten auswirken, wenn sich durch die Implantation nahe der Oberfläche eine andere Phase ausbildet, was allerdings hier nicht zu erwarten war.

Die meisten der oben beschriebenen Probleme können durch einen gasförmigen Tracer vermieden werden. Für die Diffusion der Anionen N³⁻ und O²⁻ kann man die elementaren Gase ¹⁵N₂ und ¹⁸O₂ verwenden. Ein großes Problem der Methode des Austausches mit der Gasphase ist, dass die Kinetik des Oberflächenaustausches sehr langsam im Vergleich zur Diffusion im Volumen sein kann. Insbesondere bei Verwendung von reaktionsträgen Gasen wie N₂ wurde dieser Effekt beobachtet, in dessen Folge dann die Diffusionsprofile extrem flach und damit nur schwer messbar waren.

Nach Einbau der Traceratome wurden die Diffusionsglühungen unter Vakuum bei Temperaturen zwischen 300 und 1000°C durchgeführt.

Die Versuche wurden an nitridierten und mit 9,5 mol-% Y₂O₃ dotierten Y-Zr-O-N Proben vorgenommen. Die Nitridierungen erfolgten bei 1850 und 2000°C für 2 h. Die Proben enthielten 1,32 bzw. 1.55 m-% Stickstoff (verifiziert durch Heißgasextraktion).

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

4.6.1 Ionenimplantation von ¹⁵N

Die Ionenimplantation ist eine Standardmethode zur Dotierung von Halbleitern. Die zu implantierenden Atome oder Moleküle werden ionisiert, in einem elektrostatischen Feld beschleunigt und auf das Targetmaterial geschossen. Dabei sind beliebige Energien, Ion-Substrat-Kombinationen und auch Implantationsdosen möglich. Beide Y-Zr-O-N Proben wurden mit ¹⁵N bei einer Ionendosis von $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantiert. Die Implantationsenergie betrug 30 keV. Dies entspricht einer Implantationstiefe von 40 nm (berechnet mit dem TRIM-Programm⁷⁹ (**TR**ansport of **I**ons in **M**atter-Computerprogramm zur Monte-Carlo-Simulation der Wechselwirkungen, die in amorphe Festkörper implantierte Ionen erfahren⁸⁰). Nach der Implantation wurden die Proben in kleine Stücke von $5 \times 5 \times 0,5 \text{ mm}^3$ geschnitten. In mit dieser Methode hergestellten Proben (Tab.7) konnte erstmals die Tracerdiffusion von Stickstoff in einkristallinem 9,5-Y-Zr-O-N Material untersucht werden.

Tab.7: Yttrium-dotierte nitridierte ZrO₂-Einkristalle

| Probenname | Glühzeit [h] | T [°C] | N-Gehalt [m-%] | N-Besetzung [%] |
|------------|--------------|--------|----------------|-----------------|
| YZrON-17 | 2 | 1700 | 0,69 | 2,7 |
| YZrON-18 | 2 | 1850 | 1,32 | 5,3 |
| YZrON-20 | 2 | 2000 | 1,55 | 6,1 |

4.6.2 Diffusionsglühen

Bei dem Diffusionsglühen wurden die mit ¹⁵N dotierten Proben mit 1.32 bzw. 1,55 m-% Stickstoff in einem Edeltstahlofen in einem Quarzrohr unter Vakuum ($p < 10^{-7} \text{ mbar}$) auf Temperaturen von 600 bis 1200K erhitzt. Nach Beendigung des Experiments wurden die Proben in dem kalten Teil des Ofens abgekühlt. Nach kurzer Zeit (1 min) war die Temperatur um ca. 200°C abgesunken, so dass man davon ausgehen konnte, dass die Stickstoffdiffusion beendet war. In Abb.92 sind die gemessenen Tiefenverteilungsprofile des Tracers vor und nach der Diffusion exemplarisch gezeigt. Die Auftra-

gung des Verhältnisses ¹⁵N zum insgesamt detektierten Stickstoff über die Eindringtiefe ergibt eine abflachende Gaußkurve. Der Diffusionskoeffizient wird aus dieser Auftragung durch Anpassung des 2.Fick'schen Gesetzes⁸¹ bestimmt. Die Stickstoffdiffusion in Y-Zr-O-N kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

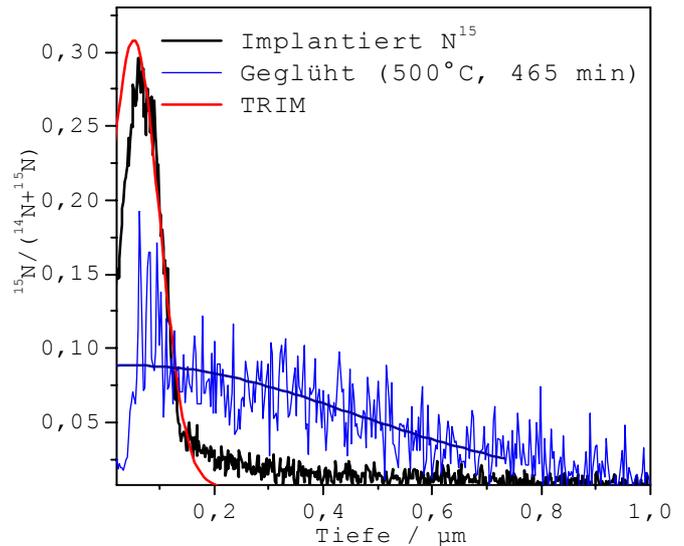


Abb.92: ¹⁵N-Tiefenprofil der N-Selbstdiffusion in Y-Zr-O-N bei 673°C

$$c(x, t) = \frac{I(^{15}\text{N})}{I(^{14}\text{N}) + I(^{15}\text{N})} = \frac{Q}{(2\pi(\Delta R_p^2 + 2Dt))^{0,5}} \exp\left(-\frac{(x - R_p)^2}{2(\Delta R_p^2 + 2Dt)}\right)$$

Q = Gehalt an ¹⁵N in der Probe

I(¹⁵N) bzw. I(¹⁴N) = gemessene Intensitäten der Sekundärionen bzw. -cluster

R_p = Diffusionstiefe

ΔR_p = Breite des Gaußprofils in der Auftragung

G1.1: Bestimmung des ¹⁵N-Diffusionskoeffizienten

Zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten wurden aus Abb.92 für R_{p,SIMS} = 49 nm und ΔR_{p,SIMS} = 110 nm bestimmt. Das erhaltene Gaußprofil zeigte eine lange Schulter zu hohen Eindringtiefen die durch den Effekt des Ionenchanneling⁸¹ erklärt werden kann. Ab einer Tiefe von 1000 nm ist die natürliche Isotopenverteilung des Stickstoffs ¹⁵N mit 3,67×10⁻³ festzustellen.

In der Abb.93 erkennt man den linearen Temperaturverlauf der Diffusionskoeffizienten, aus dem sich folgende Werte für die Aktivierungsenthalpie und den Vorfaktor der Stickstoffdiffusion ergeben:

$$D(^{15}\text{N}, 9,5\text{YSZ (N)}) = 0,8 [0,1/8, 4] \cdot e^{-\frac{2,1 \pm 0,2 \text{ eV}}{kT}} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

G1.2: Arrheniusanpassung

Die Aktivierungsenthalpie (ΔH) von 2,1 ± 0,2 eV ist höher als für die Sauerstoffdiffusion⁸⁵ (~ 1,0 eV in YSZ), aber viel kleiner

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

ner als für die Kationendiffusion⁸² mit Werten von 4 und 5 eV. Für den Diffusionskoeffizienten (D_0) wurde ein Wert von $\ln D_0 = -0,22 \pm 2,1$ bestimmt.

Die für die Aktivierungsenergie und den Diffusionskoeffizienten ermittelten Messwerte wurden in allen gemessenen Y-Zr-O-N Proben, unabhängig vom Stickstoffgehalt, gefunden.

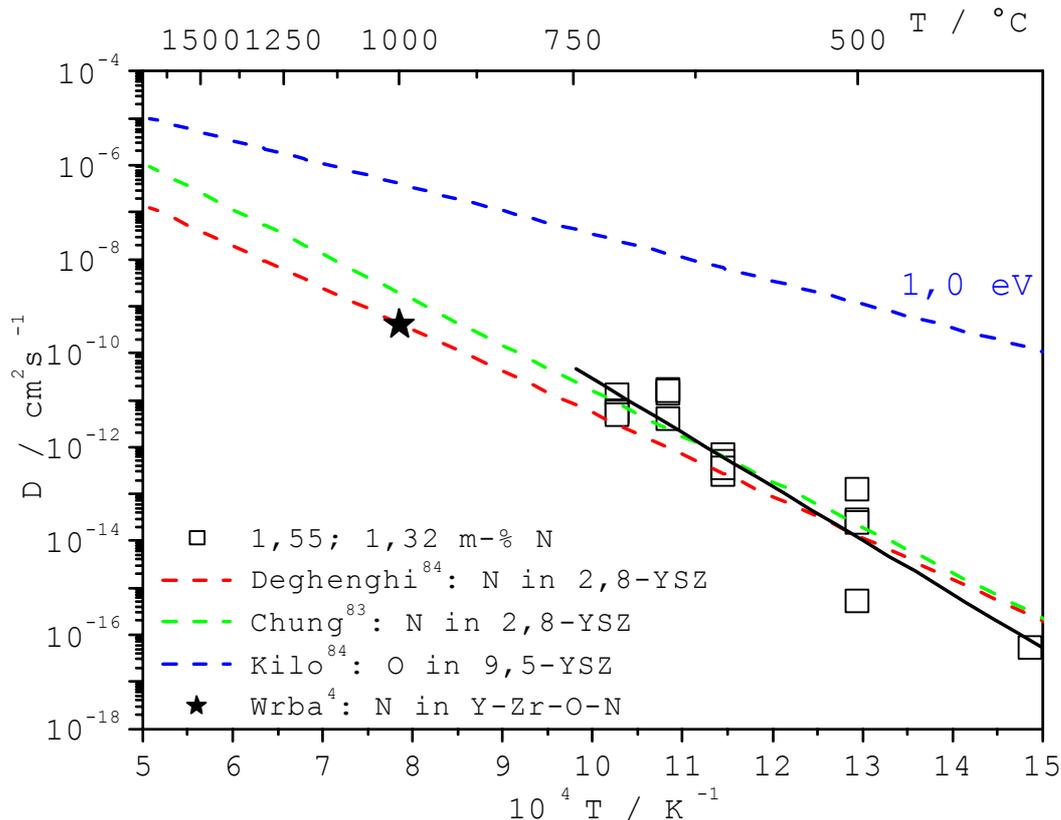


Abb.93: Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten

Zum Vergleich werden auch Werte zum Stickstoffeinbau in YSZ aus den Arbeiten von Chung⁸³, Deghenghi⁸⁴ und Wrba⁴, sowie zur Sauerstoffselbstdiffusion in 9,5-YSZ von Kilo⁸⁵, gezeigt.

Die Diffusionskoeffizienten (Abb.93) stimmen sehr gut mit den Werten von Chung et al.⁸³ und Deghenghi et al.⁸⁴ überein, die den Stickstoffeinbau in polykristallinem, t-YSZ, das 2,8 mol-% Y₂O₃ enthielt, untersucht hatten. Die von uns gefundene Aktivierungsenthalpie ist geringfügig höher als dort angegeben.

Werden Sauerstoff- und Stickstoffdiffusion bei einer Temperatur von 700°C verglichen, erkennt man, dass die Stickstoffdiffusion um vier Größeneinheiten langsamer gegenüber der Sauerstoffdiffu-

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

sion^{85,86} ist (Abb.93). Im Gegensatz zur Kationendiffusion in stabilisierten ZrO₂ ist sie aber um viele Größenordnungen schneller. Wird die Stickstoffdiffusion in den beiden Proben (1,32 bzw. 1,55 m-% Stickstoff) miteinander verglichen, ist der gefundene Unterschied unerheblich, insbesondere wenn man davon ausgeht, dass die Anionenleerstellenanzahl zunimmt und damit auch die Leitfähigkeit bei diesen Proben ansteigen sollte. Wenn man von Rktgl.2 ausgeht, sollte die Stickstoffdiffusion mit dem Stickstoffgehalt steigen. Das gefundene, unerwartete Verhalten könnte in dem Aufbau (Mikrodomänen) des Zr-O-N Einkristallsystems begründet sein. Es ist nicht gesichert, dass alle Stickstoffanionen im Kristallgitter statistisch verteilt vorliegen, es könnten auch Mikrodomänen⁸⁷ mit geordneten Strukturen enthalten sein. Wenn dies der Fall ist, können die Ergebnisse zur Diffusion nicht mit der Leitfähigkeit korreliert werden da das angelegte elektrische Feld die Stabilität der Mikrodomänen beeinflusst. Untersuchungen von Kilo⁸⁸ zur Bestimmung des Stickstoffdiffusionskoeffizienten zeigen, dass die Stickstoffdiffusion ab einer Temperatur von 570°C die Geschwindigkeit der Sauerstoffdiffusion erreicht und bei höheren Temperaturen diese übertrifft (Abb.94).

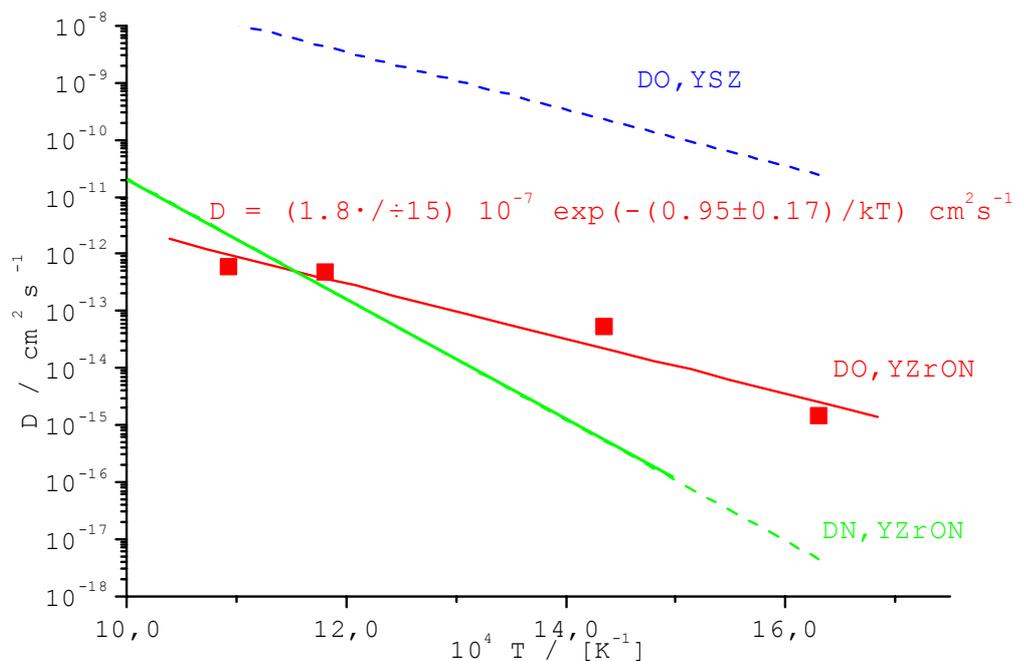


Abb.94: Arrheniusauftragung der Selbstdiffusion in Y-Zr-O-(N)

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

4.6.3 ¹⁵N-Tracerdotierung durch Oberflächendiffusion

Mittels Gasphasenaustausch wurde die Stickstoffdiffusion bei drei verschiedenen O₂-Partialdrücken (10⁻¹⁰ bis 10⁻²⁴ mbar), aber konstantem Stickstoffpartialdruck (200 mbar 95% ¹⁵N₂) unter identischen Diffusionsbedingungen untersucht.

Dazu wurde die Probe (1,55 m-%) in der in 4.6.2 beschriebenen Apparatur bis 800 °C unter Vakuum erhitzt und bis zum Erreichen der Temperaturkonstanz belassen. Danach wurde die Turbomolekularpumpe abgeschaltet und in den Reaktionsbehälter Stickstoffgas, aus dem Isotop ¹⁵N₂ bestehend, eingelassen, bis sich die oben beschriebenen Partialdrücke eingestellt hatten. Der Sauerstoffpartialdruck wurde durch Einbetten der Proben in Pulver aus Kohlenstoff bzw. Titanpulver (Sauerstoffgetter) eingestellt. Während des Atmosphärenwechsels wurde nur eine minimale Temperaturänderung festgestellt. Die Probe wurde unter diesen Bedingungen für 30 min Glühzeit belassen, was einer Diffusionslänge von 150 µm im Festkörper entspricht (Gl.2). Nach Ende des Experimentes erfolgte die Abkühlung der Proben in dem kalten Teil des Ofens.

Die Untersuchung ergab, dass oberhalb eines O₂-Partialdruckes von 10⁻¹⁴ mbar nach dem Experiment, ein Teil des Stickstoffs durch Sauerstoff ersetzt wurde. Der N-Gehalt betrug nur noch jeweils 0,7 m-%; die Proben waren auch optisch transparent und nicht mehr schwarz wie im vollständig nitridierten Zustand. Es konnte bis heute nicht eindeutig geklärt werden, ob die Entfärbung durch den Stickstoffverlust oder durch elektronische Effekte in der Probe ausgelöst wird.

Es erfolgten drei weitere Versuche mit einer in Kohlenstoffpulver gebetteten, einer in Titanpulver gebetteten und einer in einen Graphittiegel liegenden Probe. Bis auf die erste Probe, die in Titanpulver gebettet war, entfärbten sich alle.

Trotzdem hatten die Proben ¹⁵N aufgenommen wie aus dem deutlich höheren N¹⁵-Gehalt hervorging. Es muss aber darauf hingewiesen

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

werden, dass der Gesamtgehalt an Stickstoff deutlich abnahm. Am geringsten war der Stickstoffverlust bei der in Titanpulver ge-
glühten Probe. Der größte Stickstoffverlust trat in der in rei-
ner ¹⁵N-Atmosphäre (Graphittiegel) ge-
glühten Probe auf.

Abb.95 zeigt die SIMS-Tiefenprofile für die drei untersuchten
Proben im Bereich der Oberfläche. Man erkennt, dass an der Ober-
fläche nicht die Isotopenzusammensetzung des ¹⁵N₂-Gases mit
> 95 %, sondern deutlich niedrigere Werte gefunden werden. Der
Gasaustausch ist demnach oberflächenbestimmt, der Oberflächenge-
halt an Stickstoff nimmt mit steigendem Sauerstoffpartialdruck
ab.

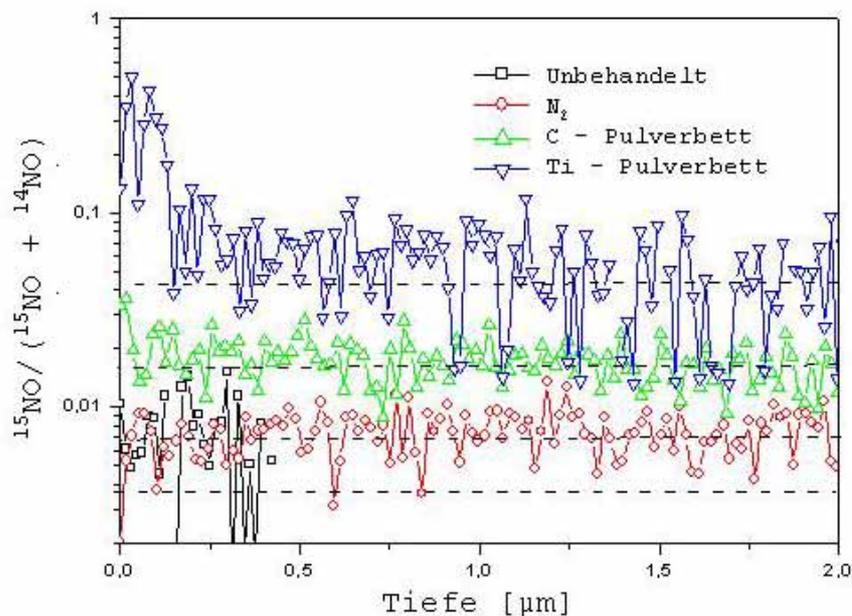


Abb.95: SIMS-Tiefenprofil der Probe Y-Zr-O-(¹⁵N) (Oberflächenbereich)

Üblicherweise beschreibt man die gekoppelte Diffusion und den
Oberflächenaustausch mit einer Kinetik 1.Ordnung und erhält dann
folgende Gl.3⁸⁹ für das Diffusionsprofil $c(x,t)$:

$$c(x,t) - c_0 = (c_g - c_0) \cdot \left(\operatorname{erfc} \frac{x}{(4Dt)^{0,5}} - \exp(h \cdot x + h^2 \cdot D_0 t) \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{(4Dt)^{0,5}} + h \cdot (Dt)^{0,5} \right) \right)$$

Gl.3: Stickstoffaustauschkoeffizient der Oberfläche

In Gl.3 sind t die Diffusionszeit, x die Tiefe, c_g und c_0 die

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

Konzentrationen des Tracers im Gas (> 95 %) bzw. dessen natürliche Häufigkeit (0,366 %), und D der Diffusionskoeffizient. Aus dem Parameter h kann man über $h = D \cdot k$ die Geschwindigkeitskonstante k für die Gasaustauschreaktion (1. Ordnung) berechnen. Für $x = 0$ vereinfacht sich die Gl.3 zu Gl.4:

$$c(x = 0, t) - c_0 = -(c_g - c_0) \cdot \exp(h^2 \cdot D_0 t) \cdot \operatorname{erfc}(h \cdot (Dt)^{0,5})$$

Gl.4: Stickstoffaustauschkoeffizient der Oberfläche (1. Ordnung)

Unter Verwendung der oben erhaltenen Diffusionskoeffizienten kann man dann die Geschwindigkeitskonstanten des Stickstoffs ($k = k(N_2)$) als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks bestimmen. Man erkennt aus Abb.96, dass die Reaktionskonstante mit dem Sauerstoffpartialdruck gemäß Gl.5 zusammenhängen:

$$k(N_2) = 1,7 \cdot 10^{-9} p(O_2)^{-0,034} \text{ cm s}^{-1}$$

Gl.5: ¹⁵N-Oberflächenaustauschkoeffizient

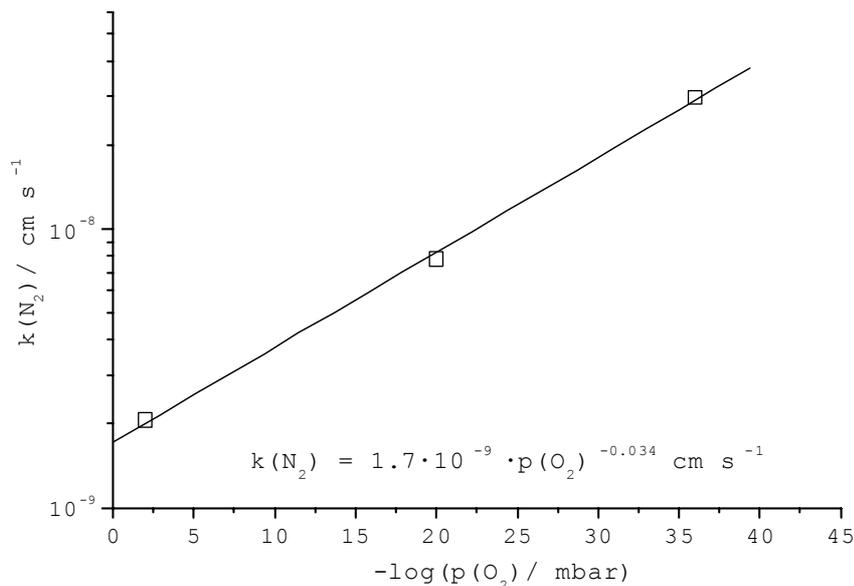


Abb.96: Abh. des ¹⁵N-Oberflächenaustauschkoeffizienten vom Sauerstoffpartialdruck bei 800 C ($p(N_2) = 200 \text{ mbar}$)

Der negative Wert für den Austausch an der Probenoberfläche weist darauf hin, dass der O- und der N-Austausch miteinander gekoppelt sind. Vermutlich geschieht das dadurch, dass beide Austauschreaktionen an der Oberfläche an den gleichen Adsorptionsplätzen ablaufen.

4.7 Nitridierung CaO-dotierter ZrO₂-Einkristalle

Als Ausgangsmaterial diente ein mit CaO (15 mol-%) dotierter ZrO₂-Einkristall. Der Einkristall wurde, um eine vollständige und homogene Dotierung mit Stickstoff zu gewährleisten, in 1,5 mm dünne Scheiben gesägt. Es wurden durchsichtige Scheiben mit einer Abmessung von 20 x 20 mm² erhalten, die in der Vakuumsinteranlage bei einem Stickstoffdruck von max. 1,07 bar und variablen Sintertemperaturen und -zeiten einem Temperaturprogramm unterworfen wurden (Tab.4). Um unerwünschte Reaktionen mit dem Graphittiegel zu unterbinden, wurden die Proben auf in vorgehenden Versuchen gesinterten ZrO₂-Presslingen gebettet.

4.7.1 Nitridierung bei 1500°C

Die 6 h nitridierte Probe besitzt eine goldgelbe Oberflächenschicht, die nicht sehr dick ist und somit leicht durch Schleifen entfernt werden kann. Nach dem Entfernen der Schicht, zeigt der Einkristall eine leichte Braunfärbung. Der nitridierte Einkristall lässt sich weiterhin gut bearbeiten. Auffällig ist die unterschiedliche Verfärbung des Kristalles (Abb.97).

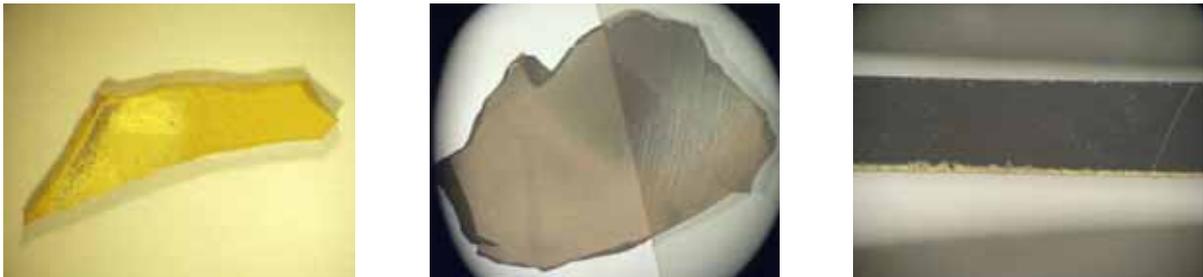


Abb.97: Ca-Zr-O-N Einkristall 1500°C / 6 h

Die Stickstoffbestimmung mit Hilfe der Heißgasextraktion ergab mit 1,71 m-% Stickstoff den zweithöchsten Wert von allen Ca dotierten ZrO₂-Einkristallen.

Die mit 8 h Verweilzeit nitridierte Probe konnte nicht präpariert werden.

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

4.7.2 Nitridierung bei 1600 °C

Nach einer Verweilzeit von 6 h in der Vakuumsinteranlage bei 1600 °C ist eine goldgelbe Oberflächenschicht mit etwa gleicher Ausprägung wie bei 1500 °C entstanden. Bei mikroskopischen Untersuchungen erkennt man, dass diese dicker ist als die der Probe des Versuchs bei 1500 °C. Der Einkristall wird komplett von dieser umschlossen. Nach Entfernen der Schicht, zeigte sich auch hier ein brauner lichtdurchlässiger Kristall. Im Durchlicht erkennt man die braune Verfärbung (Abb.98).

Der Kristall lässt sich weiterhin gut bearbeiten. Die unterschiedliche Verfärbung des Kristalles ist wieder auffällig.



Abb.98: Ca-Zr-O-N Einkristall 1600 °C / 6 h

Der in diesem Einkristall bestimmte Stickstoffgehalt entspricht 1,66 m-% etwa dem der Probe bei 1500 °C.

4.7.3 Nitridierung bei 1700 °C

Wie in den Nitridierungen bei 1500 °C bzw. 1600 °C beschrieben, tritt bei 1700 °C ebenfalls eine den Einkristall umfassende goldgelbe Oberflächenschicht auf, die mit steigender Nitridierungstemperatur und -dauer immer ausgeprägter wird (Abb.99-102). Die aufwachsende Schicht bewirkt eine starke Verspannung des Materials gegenüber der Oberfläche des Einkristalles. Dies ist durch die Bildung von Sprüngen und Verspannungen im Material zu sehen (Abb.102). Auch bei der Probenpräparation ist dies zu bemerken, so waren die Proben mit 2 bzw. 3 h Reaktionszeit bei 1700 °C noch zu bearbeiten, wohingegen die bei 4 h und 1700 °C erhaltenen Proben bei der Präparation bzw. bei Entnahme aus dem Reaktionsgefäß spontan in kleine Stücke zersprangen.

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO_2 -Einkristalle

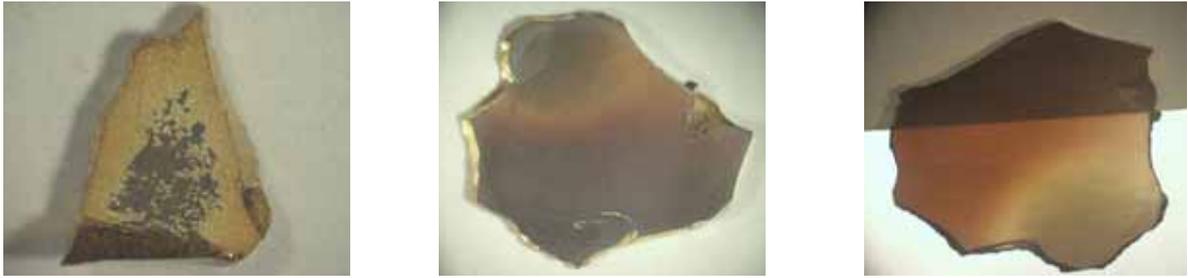


Abb.99: 1700 °C Reaktionszeit 2 h

Die Proben zeigen eine Braunfärbung, die nicht homogen ist, die Transparenz des Kristalls ist gut zu erkennen (Abb.99).



Abb.100: 1700 °C Reaktionszeit 3 h

Auch Spannungsrisse direkt unter der goldgelben Oberfläche sind in Abb.100 gut zu sehen. Im Nitridierungsversuch mit 6 h Ver-



Abb.101: 1700 °C Reaktionszeit 4 h

weilzeit konnten nur kleine Bruchstücke des eingesetzten Einkristalles untersucht werden, da die Proben schon während der



Abb.102: 1700 °C Reaktionszeit 6 h

Nitridierung bzw. beim Abkühlen zersprangen. Bei den einzelnen Probeteilen ist im Durchlicht eine braune Verfärbung sichtbar. Die Zr-C-O-N Schicht ist wesentlich stärker ausgeprägt.

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

Werden die durch Heißgasextraktion erhaltenen Stickstoffgehalte gegen die Reaktionszeit aufgetragen, so ergibt sich im ersten drittel des Diagramms ein auf den ersten Blick untypischer Verlauf für den Stickstoffgehalt.

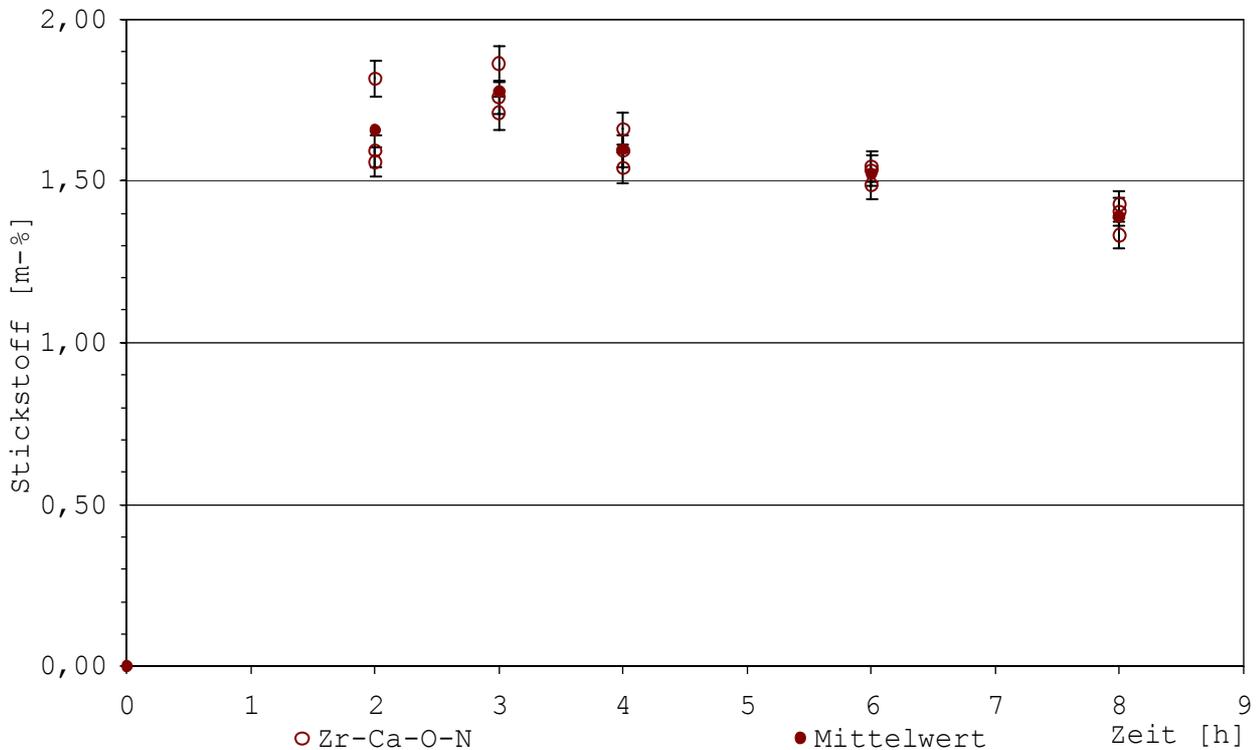


Abb.103: Stickstoffgehalt der nitridierten Proben (1700°C)

Tab.8: Mittelwerte des Stickstoffgehalts der bei 1700°C nitridierten Proben

| Reaktionszeit [h] | 2 | 3 | 4 | 6 | 8 |
|------------------------|------|------|------|------|------|
| Stickstoffgehalt [m-%] | 1,66 | 1,78 | 1,60 | 1,52 | 1,39 |

Es muss jedoch bei diesen drastischen Reaktionsbedingungen davon ausgegangen werden, dass eine maximale Nitridierung schon nach 1 h erreicht ist. Bei längeren Reaktionszeiten wird die Bildung der Zr-C-O-N Schicht bevorzugt, da die Bildung des ZrN dann die bevorzugte Reaktion ist. Dabei sinkt der Anteil an eingebautem Stickstoff im Einkristall ab, sodass die gefundenen Stickstoffgehalte bei längeren Reaktionszeiten wieder absinken (Abb.103).

4.7.4 Nitridierung bei Temperaturen > 1700 °C

Das Verhalten und Aussehen entspricht den bei 1700 °C nitridierten Proben. Es tritt eine ausgeprägte goldfarbene Zr-C-O-N Schicht auf, die bei höheren Temperaturen (1800, 1850 °C) wie im Y-dotierten System eine rote Färbung annimmt (Abb.105).



Abb.104: 1850 ° C Reaktionszeit 1 h



Abb.105: 1800 ° C Reaktionszeit 2 h

Die Ergebnisse der Heißgasextraktion an der Probe mit einer Stunde Reaktionszeit weisen Stickstoffgehalte von 1,70 m-% auf. Bei diesem System scheint dies der maximal zu erreichende Wert zu sein.

Die Probe mit 2 h Reaktionszeit war, wie Abb.105 zeigt, nicht präparierbar.

4.7.5 Homogenitätsprüfung der ternären ZrO₂-Einkristalle

Da bei der Nitridierung Zonen mit unterschiedlicher Verfärbung entstanden sind und diese möglicherweise durch Inhomogenitäten verursacht sein können, wurden die Kristalle polarisationsmikroskopisch untersucht. Wie in Abb.106 zu erkennen ist, zeigt bereits der Ausgangskristall deutliche Spannungen, was auf eine inhomogene Verteilung von CaO schließen lässt.

Eine Prüfung auf eventuelle Inhomogenitäten ist mittels Röntgen-

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO_2 -Einkristalle

fluoreszenzanalyse möglich. Die verwendete μ -RFA Untersuchung gestattete eine schnelle und zerstörungsfreie Analyse der Proben.

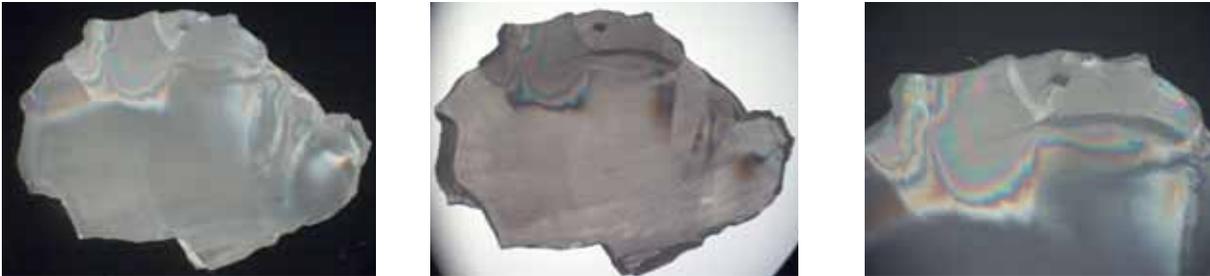


Abb.106: Polarisationsmikroskopische Untersuchung der Ca-Zr-O-Einkristalle

Abb.107 zeigt ein typisches Beispiel, das die Problematik der CaO-dotierten Ausgangskristalle verdeutlicht.

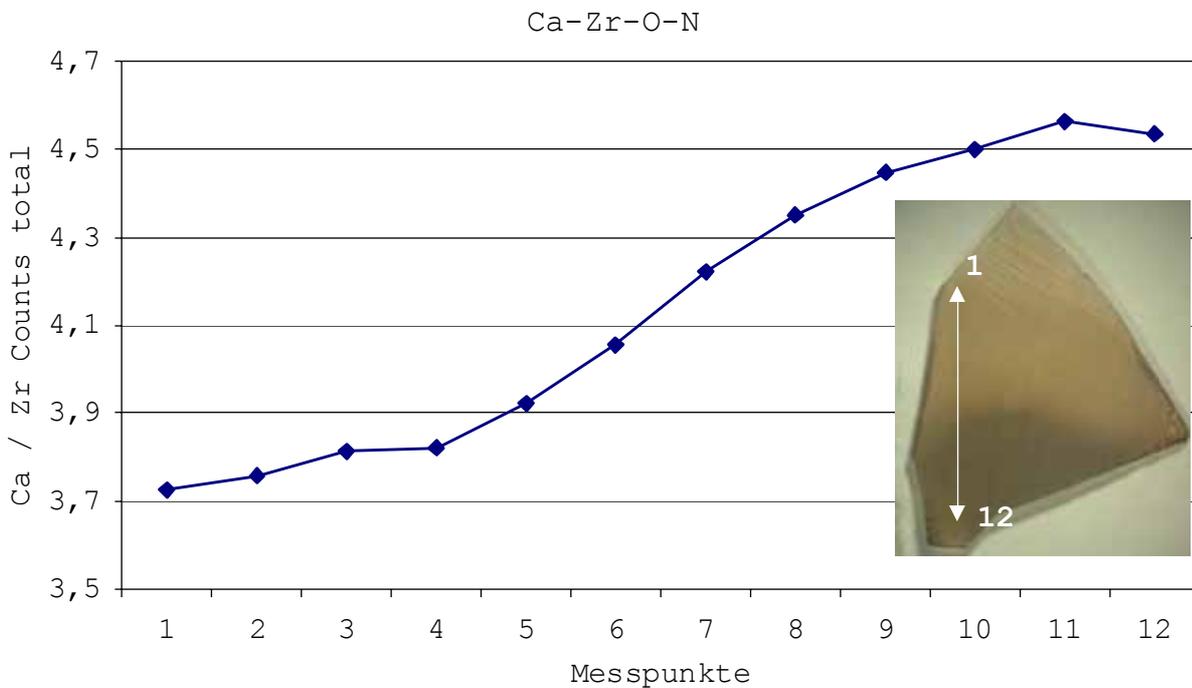


Abb.107: Homogenitätsprüfung mit der μ -RFA (1700°C/3 h)

In Abb.107 ist das Signalverhältnis Ca/Zr, was unter Berücksichtigung von Korrekturfaktoren des Auswertungsprogramms, dem Konzentrationsgradienten entspricht, aufgetragen. Es ist deutlich die Inhomogenität des Einkristalles zu sehen, die sich auch in einer unterschiedlichen Braunfärbung der einzelnen Bereiche nach der Nitridierung äußert.

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

4.7.6 Zusammenfassende Betrachtungen zum Ca-Zr-O-N

Die im Ca-Zr-O erhaltenen Ergebnisse sind mit dem Y-Zr-O vergleichbar. Bei der carbothermischen Nitridierung färben sich die vorher farblosen, transparenten Einkristalle braun. Der Stickstoffeinbau in den Kristall beginnt ab einer Temperatur von 1500°C. Bei dieser Temperatur ist der Stickstoffeinbau bei einer geringen Ausbildung der Zr-C-O-N Schicht reproduzierbar möglich. Der maximale Stickstoffgehalt im Kristall wurde bei einer vorgegebenen Kationendotierung von 15 mol-% CaO mit 1,76 m-% Stickstoff bei einer Temperatur von 1700°C und 3 h ermittelt. Es ist jedoch zu empfehlen, die Nitridierung bei niedrigeren Temperaturen aber dafür mit längerer Reaktionszeit durchzuführen. So kann die Bildung der unerwünschten Zr-C-O-N Schicht vermieden werden und gleiche Gehalte an eingebauten Stickstoffatomen erhalten werden (s.4.7.1).

Wurde die Reaktionstemperatur erhöht, war auch in diesem System das Aufwachsen der Zr-C-O-N Schicht beschleunigt. Die Spannungen zwischen aufgewachsener Oberflächenschicht und nitridierten Einkristall bewirkten letztendlich das Zerspringen der nitridierten Kristalle. Bei Reaktionstemperaturen über 1700°C und bei kurzen Reaktionszeiten (3 h) entstehen nur schwer bzw. nicht präparierbare Proben.

Werden zu lange Verweilzeiten bei gegebener Nitridierungstemperatur gewählt, sinkt der Stickstoffgehalt im nitridierten Einkristall wieder ab. Der Stickstoff diffundiert dann aus dem Einkristall an die vom ZrN gebildete Grenzfläche und reagiert zu ZrN.

Ein deutlicher Unterschied ist in der Homogenität der Ausgangskristalle zu bemerken. Bei Untersuchungen mit polarisiertem Licht zeigen sich durch Verspannungen im Einkristall erzeugte Interferenzmuster. Untersuchungen mit der μ -RFA bestätigten die Inhomogenität. Die unterschiedlichen braunen Verfärbungen der nitridierten Kristalle konnte damit geklärt werden.

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

4.8 Nitridierung Sc₂O₃-dotierter ZrO₂-Einkristalle

Als Ausgangsmaterial für die Nitridierungsversuche dienten mit Sc₂O₃ (10 mol-%) bzw. Sc₂O₃/Al₂O₃ (10 mol-%/1 mol-%) dotierte ZrO₂-Einkristalle. Der mit Scandiumoxid dotierte Kristall enthält eine Phase mit kompliziert geordneten Anionenleerstellen, deren Struktur erst kürzlich aufgeklärt werden konnte²⁷. Eine Zugabe von 1 mol-% Aluminiumoxid führt zu einer Stabilisierung der k-Fluoritstruktur.

Die Probenvorbereitung erfolgte wie in 4.3.1 erwähnt. Die Nitridierungstemperaturen und -zeiten sind in Tab.5 gezeigt.

4.8.1 Nitridierung bei 1500°C

Die Kristalle besaßen nach der Nitridierung eine schwarze Farbe. Es wurde keine aufgewachsene Schicht festgestellt. Bei Betrachtung unter einer starken Lichtquelle schien dieser Kristall rotbraun/braun gefärbt, wie in den zuvor beschriebenen Systemen (Abb.109). Es sind einzelne Risse im Kristall sichtbar, die im Ausgangskristall nicht zu erkennen waren (Abb.108).



Abb.108: Sc-Zr-O-N (6 h) / Durchlicht

Abb.109: Sc-Zr-O-N (8 h)/ Durchlicht

4.8.2 Nitridierung bei 1600°C

Die Proben mit 4 h Verweilzeiten in der Anlage wiesen eine dünne goldfarbene Schicht auf (Abb.110, 111). Nach dem Entfernen dieser Zr-C-O-N Schicht wurden dunkelbraun gefärbte Kristalle erhalten, die bei starkem Licht braun durchscheinend waren. Mikroskopische Risse waren im Kristall sichtbar.

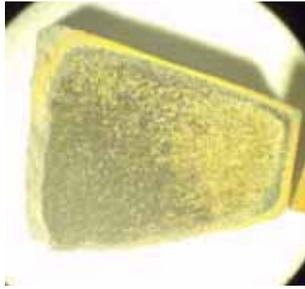


Abb.110: Sc-Zr-O-N (1600°C / 4 h)



Abb.111: Al-Sc-Zr-O-N (1600°C / 4 h)

4.8.3 Nitridierung bei 1700°C

Es wurde bei der Reaktionstemperatur von 1700°C zwei Verweilzeiten (2 bzw. 4 h) an den verschiedenen dotierten Proben getestet. Die Proben zeigten eine goldfarbene Zr-C-O-N Schicht, deren Dicke mit der Reaktionszeit zunahm. Nach dem Abschleifen dieser wurden dunkelbraun gefärbte und bei Betrachtung über intensiven Lichtquellen braun durchscheinende Kristalle erhalten. Gegenüber den zuvor beschriebenen Kristallen (1500/1600°C) wiesen diese stärkere Risse auf, die die Präparation erschwerten (Abb.112, 113). In den erhaltenen Proben wurden die höchsten Stickstoffgehalte von bis zu 2 m-% festgestellt.

2 h

4 h



Abb.112: Sc-Zr-O-N (1700°C)

2 h

4 h



Abb.113: Al-Sc-Zr-O-N (1700°C)

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

4.8.4 Zusammenfassende Betrachtungen zum Sc-Zr-O-N

Wie nachgewiesen werden konnte, ist auch bei Scandium- bzw. Sc/Al-Dotierung der Kristalle die Nitridierung möglich. Es bilden sich analog zu den vorher besprochenen Systemen dunkel verfärbte Kristalle, die in geringer Dicke lichtdurchlässig sind. Die Intensität der Verfärbung wurde mit zunehmender Reaktionszeit innerhalb einer Probenreihe immer stärker. Auch bildete sich bei langen Reaktionszeiten bzw. hohen Reaktionstemperaturen wieder die beschriebene Zr-C-O-N Schicht, welche zur Zerstörung der Einkristalle führte. Es muss darauf hingewiesen werden, dass bei Bildung dieser Schicht der Kristall nach der Präparation transparent und nicht so dunkel verfärbt war, wie die Proben ohne diese Oberflächenschicht. Die Rissbildung im Einkristall trat bei den Sc/Al-dotierten Proben schon nach kurzer Reaktionszeit auf (2 bis 4 h). Die Risse stellen die Homogenität des Ausgangskristalls in Frage.

Der Stickstoffeinbau erfolgt nach dem Reaktionsmechanismus 1. Ordnung, die höchsten Stickstoffgehalte liegen um ~ 2 m-%.

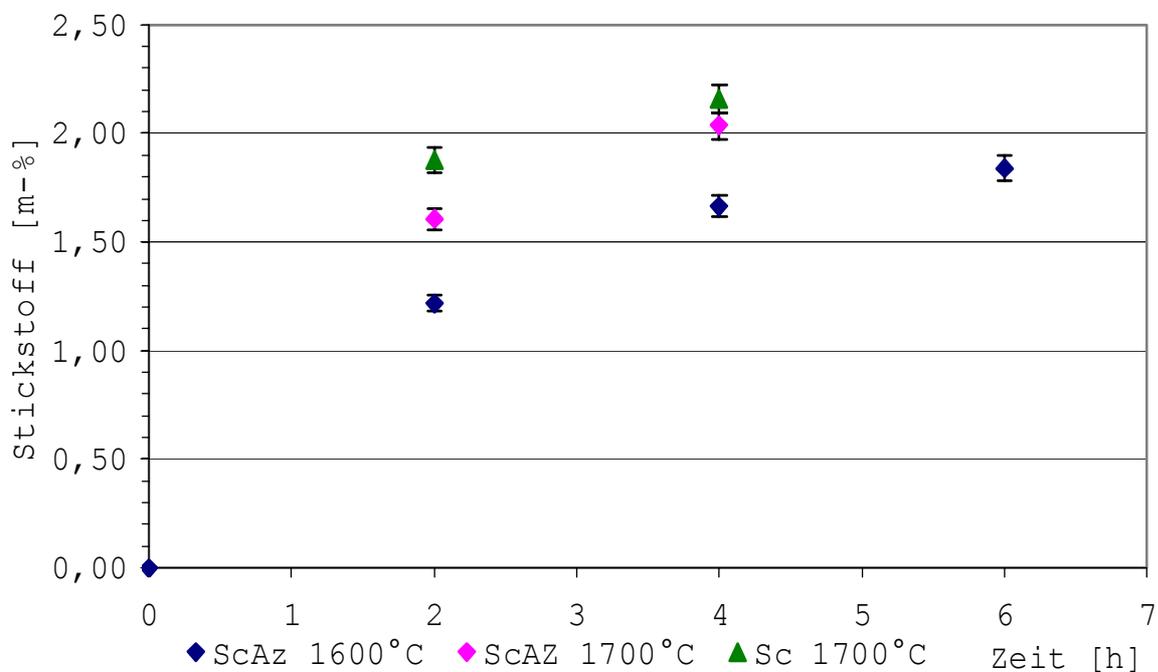


Abb.114: Stickstoffgehalt der nitridierten Proben (1600,1700°C)

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

4.8.5 Beugungsuntersuchungen an Sc-Zr-O-N

Röntgenbeugungsuntersuchungen (Synchrotron) an den Einkristallen, die in der Arbeitsgruppe Frey (München) sowohl an den Ausgangskristallen, als auch einem nitridierten Kristall durchgeführt wurden, ergaben, dass der vor der Nitridierung hoch verzwillingte Kristall nach der Nitridierung deutlich weniger verzwillingt war und eine bislang noch nicht bekannte Ordnungsstruktur der Anionenleerstellen besitzt.

Da bei dieser Probe eine rhomboedrische Fernordnung besteht, ist davon auszugehen, dass die diffuse Streuung bei einem kubischen Gitter, wie es auch die Probe Zr-Sc-Al-O besitzt, durch eine rhomboedrische Nahordnung bewirkt wird.

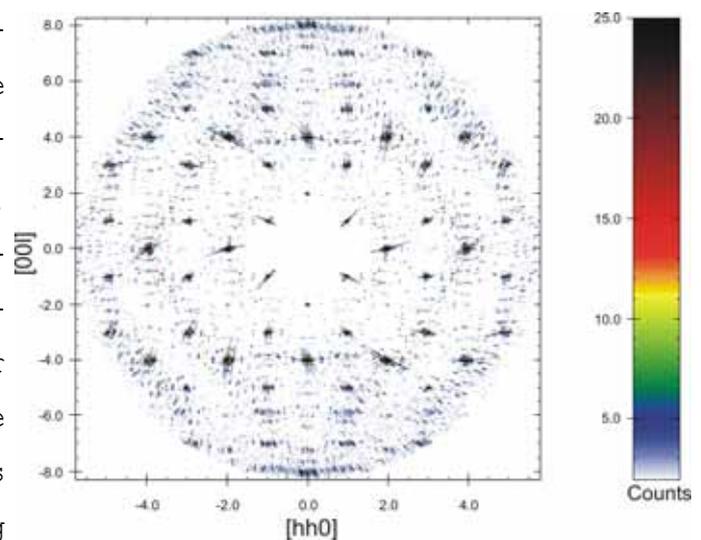
Zr_{0.82}Sc_{0.18}O_{1.91}²⁷ kristallisiert in der rhomboedrischen β -Phase der Sc-Zr-Oxide mit der RG $R\bar{3}$. Die Zelle ergibt sich aus der rhomboedrisch aufgestellten Basiszelle der Fluoritstruktur im hexagonalem Kristallsystem durch die Transformation:

$$\mathbf{a}_\beta = 6\mathbf{a}_h + \mathbf{b}_h, \quad \mathbf{b}_\beta = -\mathbf{a}_h + 5\mathbf{b}_h, \quad \mathbf{c}_\beta = 2\mathbf{c}_h.$$

Die Röntgenbeugungsuntersuchung der rhomboedrischen Probe Zr-Sc-O zeigt keine diffuse Streuung, wie sie bei k-ZrO₂ in charakteristischen Motiven zu beobachten ist.

Stattdessen bilden sich durch die Verteilung der Intensitäten der Überstruktureflexe Motive aus (Abb.115, Rautenbänder senkrecht zu [111])⁷⁷. Weil diese Probe eine rhomboedrische Fernordnung aufweist, wird die Ursache für die charakteristische diffuse Streuung bei k-ZrO₂ als „rhomboedrische“ Nahordnung bezeichnet.

Zusätzlich zeigt **Abb.115: Zr_{0.82}Sc_{0.18}O_{1.91} Überstruktureflexe** die Sc-dotierte Probe noch **(0. Schicht der [1 $\bar{1}$ 0]-Zone in kubischer Aufstellung)**



4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO_2 -Einkristalle

diffuse Maxima⁷⁷ an tetragonalen Positionen, entsprechend einer tetragonalen Nahordnung.

Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen der stickstoffhaltigen Probe ergeben ein anderes Muster in der Verteilung der Überstrukturreflexe, die einer neuen ϵ -Phase⁹⁰ zu zuordnen sind (Abb.117). Während die nicht nitridierte Ausgangsprobe 8 symmetriebedingte Individuen enthält, sind in der bei hohen Temperaturen, d.h. im k-Phasenbereich nitridierten Probe offenbar nur noch 2 davon vorhanden.

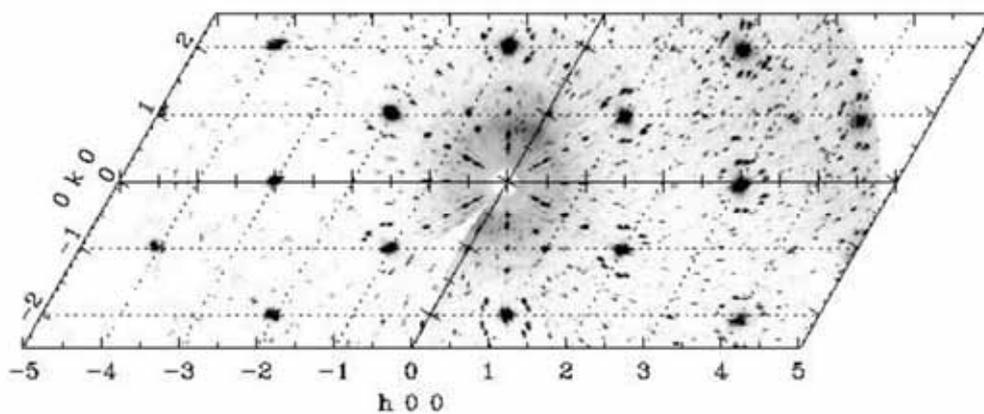


Abb.116: Sc-Zr-O

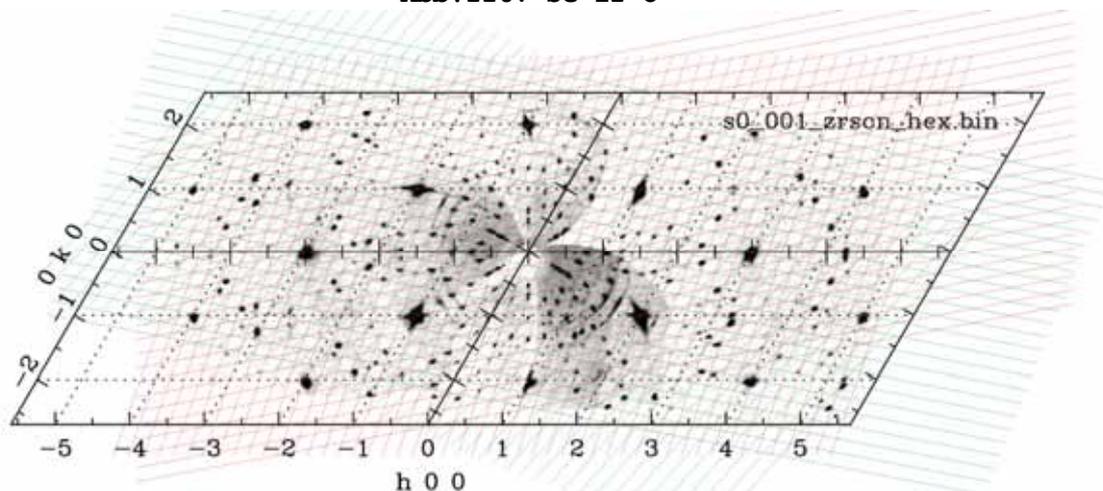


Abb.117: Sc-Zr-O-N (ϵ -Phase)

Dies deutet auf eine gerichtete Eindiffusion des Stickstoffs hin. Es liegt zum ersten Mal ein quaternäres System vor, bei dem der Einbau von Stickstoff zu einem neuen Typ der Leerstellenordnung führte. Es ist zu erwarten, dass die Variation von Sc- und N-Gehalt zum Auftreten noch weiterer Ordnungsvarianten führt.

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

Die Überstrukturreflexe lassen sich zwei Zwillingsindividuen zuordnen, die unter einem Winkel von 20,8° zueinander orientiert sind (Abb.117).

Die Beziehung zur hexagonalen Basiszelle, ausgehend von der kubischen Zelle, lautet für die ε-Phase:

$$\mathbf{a}_\varepsilon = 5\mathbf{a}_h + \mathbf{b}_h, \quad \mathbf{b}_\varepsilon = -\mathbf{a}_h + 4\mathbf{b}_h, \quad \mathbf{c}_\varepsilon = 2\mathbf{c}_h$$

Die Tab.9 hell unterlegten Phasen sind aus dem System Sc-Zr-O^{30,31} bekannt. Dunkel unterlegte Phasen wurden von Boysen vorhergesagt. Für diese Phasen ergeben nach Berechnung des Kation/Kation bzw. Kation/Leerstellen/(V₀)-Verhältnisses sich folgende Summenformeln und Gitterkonstanten (Tab.9).

Tab.9: Phasen im Sc-Zr-O

| a _h , b _h , c _h - hexag. Gitterparam. | | | | a [Å] | b [Å] | c [Å] | Summenformel |
|--|---------------------------------|----------------------------------|-----------------|-------|-------|-------|---|
| kubisch | a _h +b _h | -a _h | c _h | 3,60 | 3,60 | 8,75 | - |
| ? | 2a _h +b _h | -a _h +b _h | 2c _h | 6,30 | 6,30 | 17,5 | Zr ₄ Sc ₂ O ₁₁ (V ₀) ₁ |
| γ-Phase ⁹¹ | 3a _h +b _h | -a _h +2b _h | 2c _h | 9,63 | 9,63 | 17,5 | Zr ₁₀ Sc ₄ O ₂₆ (V ₀) ₂ |
| ? | 4a _h +b _h | -a _h +3b _h | 2c _h | 13,12 | 13,12 | 17,5 | Zr ₂₀ Sc ₆ O ₄₉ (V ₀) ₃ |
| ε-Phase | 5a _h +b _h | -a _h +4b _h | 2c _h | 16,68 | 16,68 | 17,5 | Zr ₃₃ Sc ₉ O _{79,5} (V ₀) _{4,5} |
| β-Phase ⁹² | 6a _h +b _h | -a _h +5b _h | 2c _h | 20,27 | 20,27 | 17,5 | Zr ₅₀ Sc ₁₂ O ₁₁₈ (V ₀) ₆ |

Die Leerstellenanzahl in der Stickstoff dotierten Sc-Zr-O-N Probe entspricht einer mit 12 mol-% Sc₂O₃ dotierten Sc-Zr-O-Probe.

Ausgehend von der hexagonalen Aufstellung der kubischen Sc-Zr-O Probe wurde von uns für die bis jetzt unbekannte Probe der Zusammensetzung Zr₄Sc₂O₁₁, eine mögliche Elementarzelle abgeleitet (Abb.118). Entsprechend der Berechnung des Volumens der Elementarzelle, muss diese 3 Formeleinheiten enthalten. Die zu erwartende Symmetrie für die Elementarzelle ist maximal P $\bar{3}$.

Gefunden wurde durch Anwendung der Gruppe-Untergruppe Beziehungen die Symmetrie P1. Die bei der Transformation notwendige Versechsfachung des Volumens zerstört die rhomboedrische Symmetrie.

Letztendlich folgt durch den Einbau der Anionenleerstellen eine Symmetrierniedrigung auf $P1$.

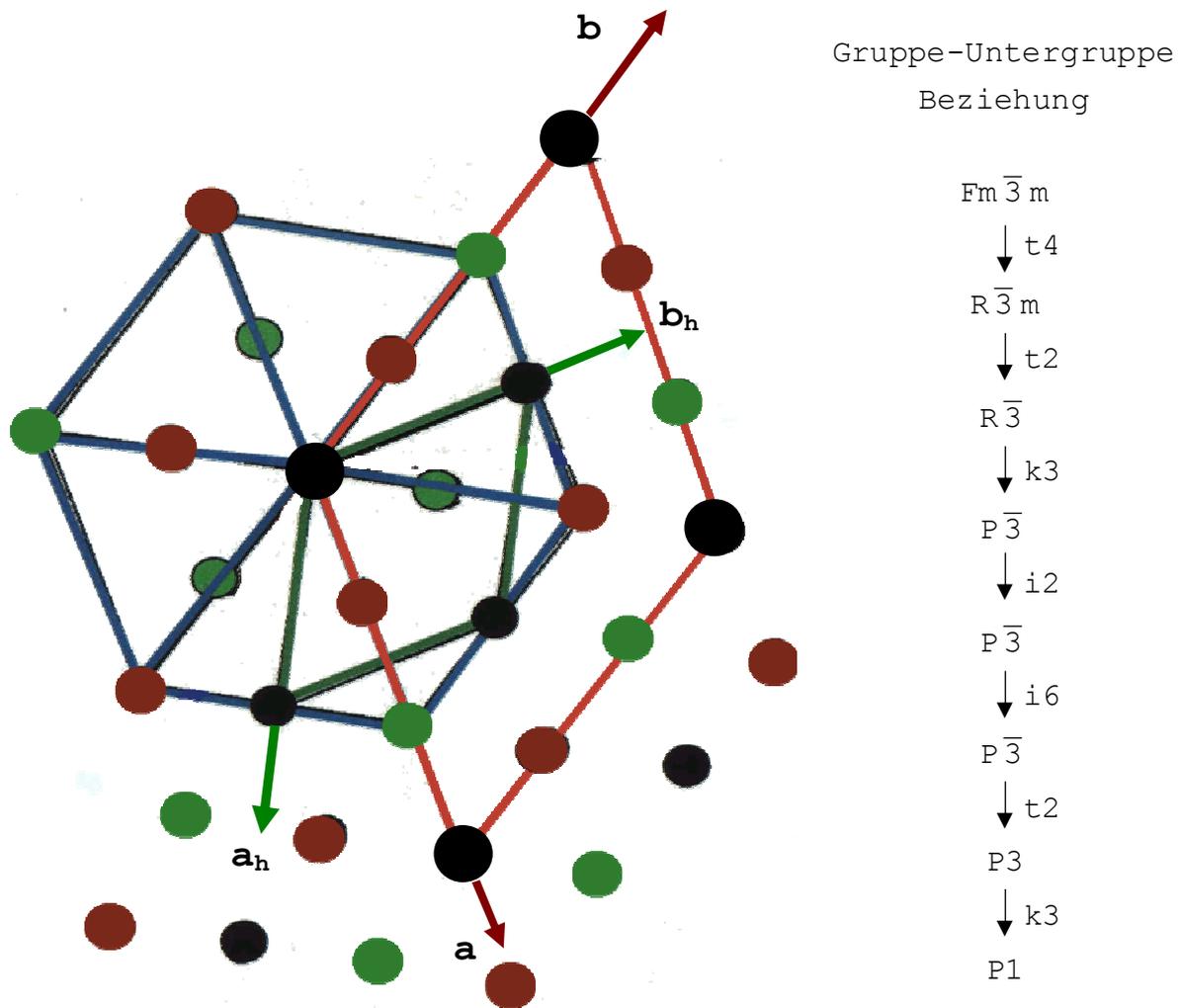


Abb.118: Gruppe-Untergruppebeziehung
 (grün: Ursprungszelle (a_h, b_h, c_h), rot: Abgeleitete Zelle (a, b, c))

Die 3 Leerstellen werden in der Elementarzelle mit maximalem Abstand bei einer minimalen Koordinationszahl der Kationen von 7 angeordnet. Die Koordinationszahlen 7 und 8 ergeben sich aus isotypen Verbindungen der Seltenerdoxide. Die Grundbaueinheit im $Zr_4Sc_2O_{11}$ (A_6X_{11}) entspricht dem Analogon im Pr_6O_{11} ($Pr_{12}O_{22}/Pr_{24}O_{44}$). Zhang⁹³ beschreibt die Struktur mit Baueinheiten, die von dem Bevan-Cluster abgeleitet werden. Als einfachste Baueinheit zur Beschreibung einer Leerstelle im Fluoritgitter, wird der um diese von den Kationen gebildete Tetraeder bzw. die nächste Anionen-Koordinationsosphäre gewählt.

Mit der erhaltenen Baueinheit (A_4X_7), können durch Kombination dieser alle auftretenden Defektstrukturen in Fluoritgittern⁹⁴ beschrieben werden {einzelne Leerstellen (A_4X_7) und Defektassoziate (Cluster) -> z.B. Bevan-Cluster A_7X_{12} } (Abb.119).

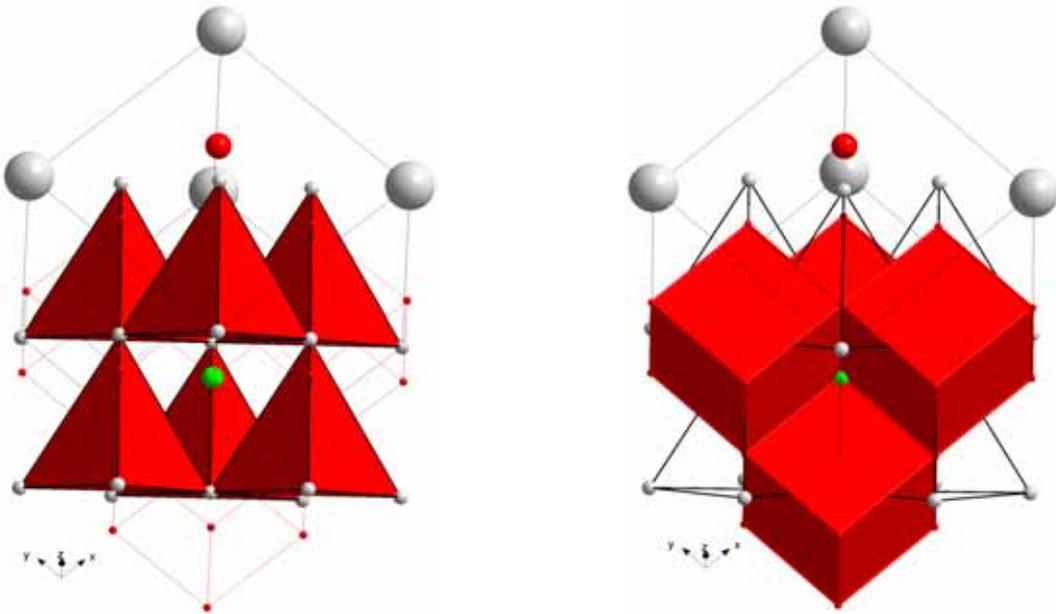
Koordinationspolyeder um die Leerstelle (V_0)

Kationen (Zr^{4+})

Anionen (O^{2-})

(Tetraeder Eckenverknüpft)

(Würfel Kantenverknüpft)



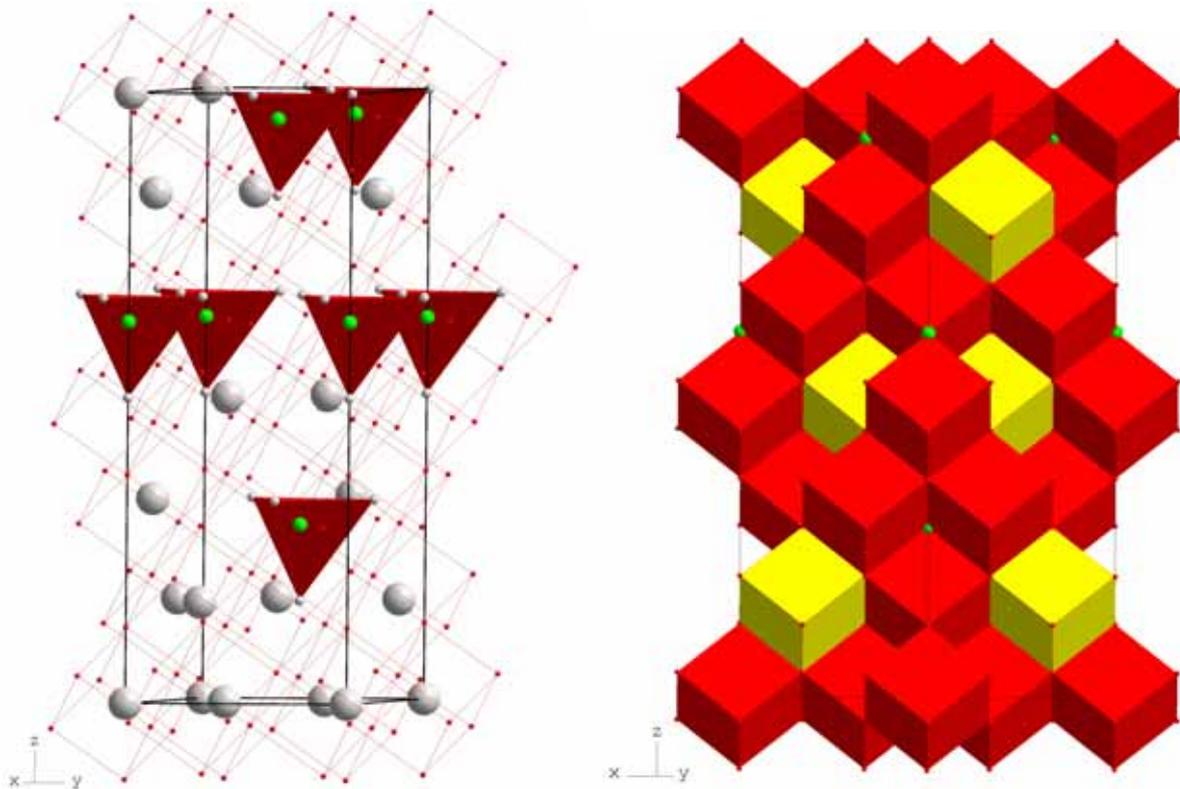
(Grün = V_0 Leerstelle, Rot = O^{2-} , Grau = Zr^{4+})

Abb.119: A_4X_7 -Koordination um eine Leerstelle (V_0) im Fluoritgitter

Die für das $Zr_4Sc_2O_{11}(V_0)_1$ von uns vorgeschlagene Struktur enthält diese einfachsten Baueinheiten (A_4X_7) sowie formal eine $\frac{1}{2}$ Baueinheit $A_4X_8 = \frac{1}{2} \cdot Zr_4O_8 = 2 \cdot ZrO_2$. Es werden in dieser Elementarzelle einzelne Leerstellen (A_4X_7), unabhängig voneinander durch Zr_4O_8 -Einheiten ($2 \cdot ZrO_2$) getrennt, vorgeschlagen (Abb.120). Dies entspricht dem von Zhang berichteten Auftreten einzelner Leerstellen in Seltenerdoxid. Die isolierten Leerstellen werden im $Zr_4Sc_2O_{11}$ gegenüber den Leerstellenassoziaten bevorzugt, obwohl auch diese Defektassoziate in der Elementarzelle möglich wären. Zhang begründet dies mit der Zunahme der möglichen zu ersetzenden äquivalenten Sauerstoffpositionen, sodass keine Leerstellenpaarbildung stärker bevorzugt ist, wie in der γ -Phase des Sc-Zr-O Systems. Als weitere Begründung für die Besetzung einzelner

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO_2 -Einkristalle

Positionen wird die Entzerrung des Kationenuntergitters um die Leerstelle (positiv polarisiert) durch die ZrO_2 -Schichten (negativ polarisiert) angeführt, da dies zu einer gleichmäßigeren Verteilung führt.



(grau: Zr^{4+} , rot: O^{2-} , grün: $V_0^{\circ\circ}$)

Abb.120: Strukturvorschlag für $Zr_4Sc_2O_{11}$ (A_6X_{11})

Die Atomkoordinaten der Elementarzelle $Zr_4Sc_2O_{11}(V_0)_1$ werden im Anhang dieser Arbeit gezeigt (s.7.2).

Zukünftige Vorhaben sind die Darstellung der bis jetzt unbekannt Phasen und Charakterisierung durch Beugungsuntersuchungen sowie Strukturvorschläge für die wesentlich komplizierteren Elementarzellen von $Zr_{20}Sc_6O_{49}(V_0)_3$ und $Zr_{33}Sc_9O_{79,5}(V_0)_{4,5}$.

4.9 Nitridierung MgO-dotierter ZrO₂-Einkristalle

Die bei der Nitridierung verwendeten Einkristalle aus dem System Mg-Zr-O wurden in der Skullschmelzanlage in Frankfurt (a. M.) hergestellt. Es wurden in drei Schmelzprozessen Einkristalle mit den MgO Gehalten: 8, 12 und 20 mol-% präpariert. Auffällig bei den erhaltenen Schmelzregula ist wieder die Färbung. Die Einkristalle mit 20 mol-% Dotierung waren transparent und hochlichtbrechend. Die erhaltenen Kristallsäulen hatten maximale Durchmesser von ca. 1,0 cm und Längen von 3 cm. Die Ausbildung des Kristalls war nicht optimal, da auch sehr viele kleine Kristalle entstanden, die nicht präpariert werden konnten.

An dem Schmelzregulus mit 12 mol-% MgO Dotierung sind die weißen, trüben Einkristalle besonders auffällig. Die Trübung ist im unteren Bereich (Kristallisationsbeginn) am stärksten und nimmt nach oben hin bis zur Transparenz ab. Es muss davon ausgegangen werden, dass es in der Kristallisationssäule ein Gradient der Magnesiumkonzentration auftritt.

Der mit 8 mol-% MgO dotierte Einkristall ist komplett milchigweiß getrübt. Auffällig waren Schichten, die sich mit der Zeit schmutzig grau/braun verfärbten (Abb.121).



Abb.121: Einkristalle im System Mg-Zr-O v.l n.r (MgO: 20; 12; 8 mol-%)

Die Kristallausbildung der niedriger dotierten Regula ist besser.

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

Die Trübungen der verschiedenen Einkristalle kann durch das Phasendiagramm erklärt werden (Abb.12). So ist der mit 20 mol-% MgO dotierte Einkristall voll kubisch stabilisiert. Die 12 bzw. 8 mol-% MgO enthaltenden besitzen neben der k-Phase auch noch die t-Phase, die mit sinkendem Dotiergehalt an MgO zunimmt. Auch das unterschiedliche Aussehen entlang der Kristallisationsrichtung ist damit erklärbar, da das Mg²⁺ im ZrO₂ keinen Verteilungskoeffizienten von 1 aufweist, ist der Kristall nicht homogen. Bei der Kristallisation erstarrt zuerst ein Bereich mit niedrigem Mg-Gehalt. Beim Absenken des Tiegels während der Kristallisation reichert sich in der Erstarrungsfront immer mehr Mg an, d.h. erst kristallisiert die t-Phase bei kleinem Mg-Gehalt (trüber Kristall (t+k-Phase)) und zum Schluss die k-Phase mit hohem Mg-Gehalt aus (klarer Kristall).

Die Probenvorbereitung erfolgte wie in 4.3.1 beschrieben, mit Nitridierung bei den in Tab.6 gegebenen Parametern.

4.9.1 Homogenitätsuntersuchungen an Mg-Zr-O-N

Die beim Skull-Schmelzprozess entstandene Kristalldruse wurde im REM mit WDX analysiert. Die Oberfläche einer Kristallscheibe aus der Mitte der Druse wurde untersucht. Als Standard wurde ein MgO-Einkristall sowie Zr-Metall benutzt. Die Zusammensetzungen wurden sowohl lokal als auch durchschnittlich bestimmt.



**Abb.122: Kristalldruse Mg-Zr-O
(analysierter Bereich: rot)**

Die Mikrostruktur ist in der Abb.123 ersichtlich. Auf den Bildern sind helle und dunkle Phasen zuerkennen. Diese sind in etwa 3-10 µm groß. Die WDX-Messungen (Zr/Mg Atomverhältnis) der hellen Phase, der dunklen Phase, sowie die Bruttozusammensetzung von 4 Bereichen ergaben sehr ähnliche Zusammensetzung, der einem MgO Dotiergehalt von 8,3 mol-% entspricht.

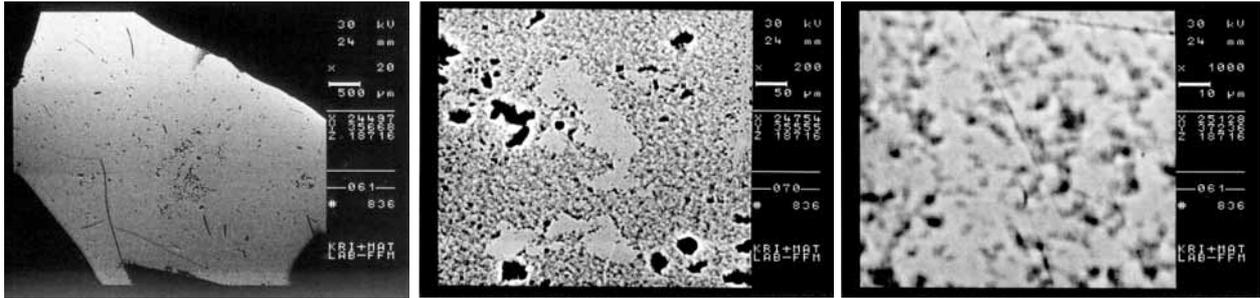


Abb.123: Mg-Zr-O verschiedene Vergrößerungen

Es konnten weder mit dem REM noch mit der Pulverdifraktometrie einzelne Phasen von MgO bzw. m-ZrO₂ identifiziert werden. Ebenfalls wurden keine Unterschiede in der Zusammensetzung in den verschieden gefärbten Teilen der Probe festgestellt.

Da im REM keine unterschiedlichen MgO- und ZrO₂-Phasen zu erkennen sind, müssen diese, wenn existent, deutlich kleiner als 1 nm sein. Untersuchungen mit dem Pulverdifraktometer zeigten eine schlechte Kristallinität aller im Kristall auftretenden Phasen. Die Phase mit 8,3 mol-% MgO kristallisierte als einphasiger Kristall, aus der dann die t-Phase bei 1750°C ausfällt (Abb.12) bzw. (s.5.1). Dies führt zur Inhomogenität, die visuell als Trübung zu sehen ist. Bei 1400 und 1240°C könnte es zu einer weiteren Entmischung mit Bildung von MgO und m-ZrO₂ kommen. Die dabei gebildeten Partikel wären aber wegen der niedrigen Umwandlungstemperatur sehr klein (im nm-Bereich).

Besäßen die Kristalle den vorgegebenen Mg-Gehalt von 12-13 mol-% MgO, wären sie bis 1400°C ohne Umwandlung als k-Phase kristallisiert.

4.9.2 Nitridierung bei 1500°C

Alle unterschiedlichen Dotierungen zeigen bei der Temperatur von 1500°C das gleiche Aussehen. Die Kristalle bei Reaktionszeiten von 6 h sind schwarz gefärbt, werden sie jedoch mit Hilfe einer starken Lichtquelle betrachtet, ist ihr Aussehen rotbraun durchscheinend (Abb.124-126).

Die erhaltenen Kristalle sind transparent und zeigten kein Aufwachsen der Zr-C-O-N Schicht.

6h

8h

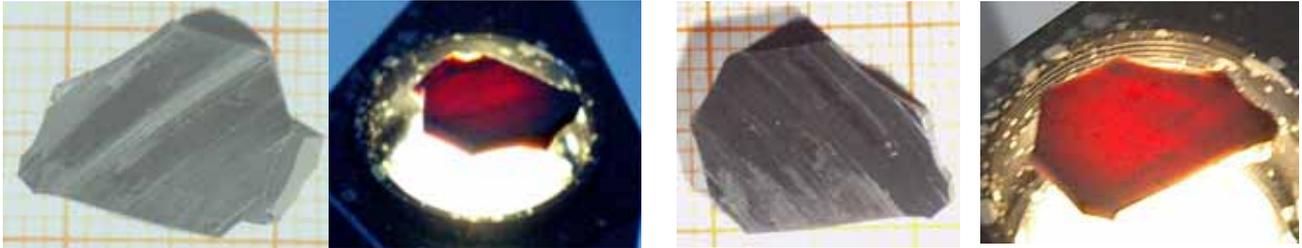


Abb.124: Mg-Zr-O-N (8 mol-%) / Durchlicht

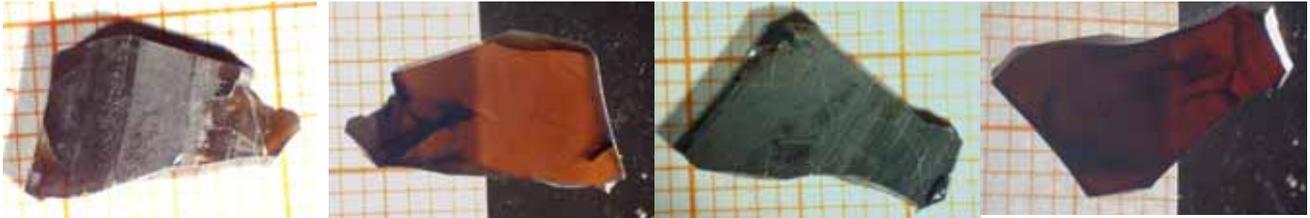


Abb.125: Mg-Zr-O-N (12 mol-%) / Durchlicht



Abb.126: Mg-Zr-O-N (20 mol-% MgO) / Durchlicht

4.9.3 Nitridierung bei 1600°C

Der Nitridierungsversuch bei 1600°C mit 6 h Reaktionszeit führte wieder zu einem, mit einer Zr-C-O-N Oberflächenschicht überzogenen Kristall (Abb.127). Die Schicht ist so dünn, dass sie durch Abschleifen ohne weiteres entfernt werden konnte. Der darunter liegende Kristall zeigt eine hellbraune Farbe und ist transparent. Die in Abb.127 zu erkennenden Risse sind durch die Herstellung bedingt.

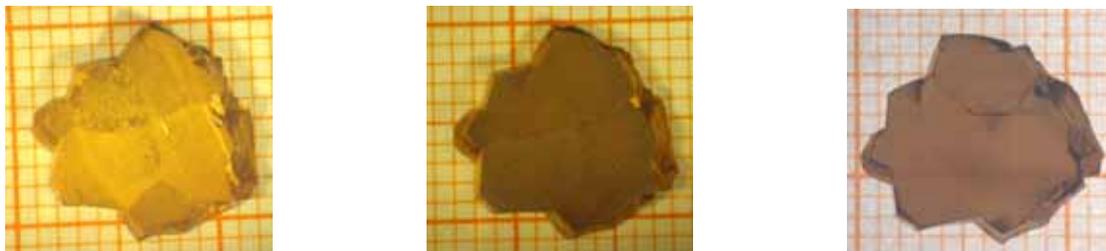


Abb.127: v.l.n.r. Mg-Zr-O-N (20 mol-% MgO) / poliert/ Durchlicht

Der Stickstoffgehalt wurde mit der Heißgasextraktion zu 1,60 m-% Stickstoff bestimmt.

4 Experimenteller Teil / Quaternäre ZrO₂-Einkristalle

Die Einkristallproben wurden zerkleinert und von dem erhaltenem Pulver ein Diffraktogramm aufgenommen. Es ist sind keine Reflexe einer m-Phase zu erkennen. Die Überstrukturreflexe der β' -Phase sind eindeutig zu identifizieren.

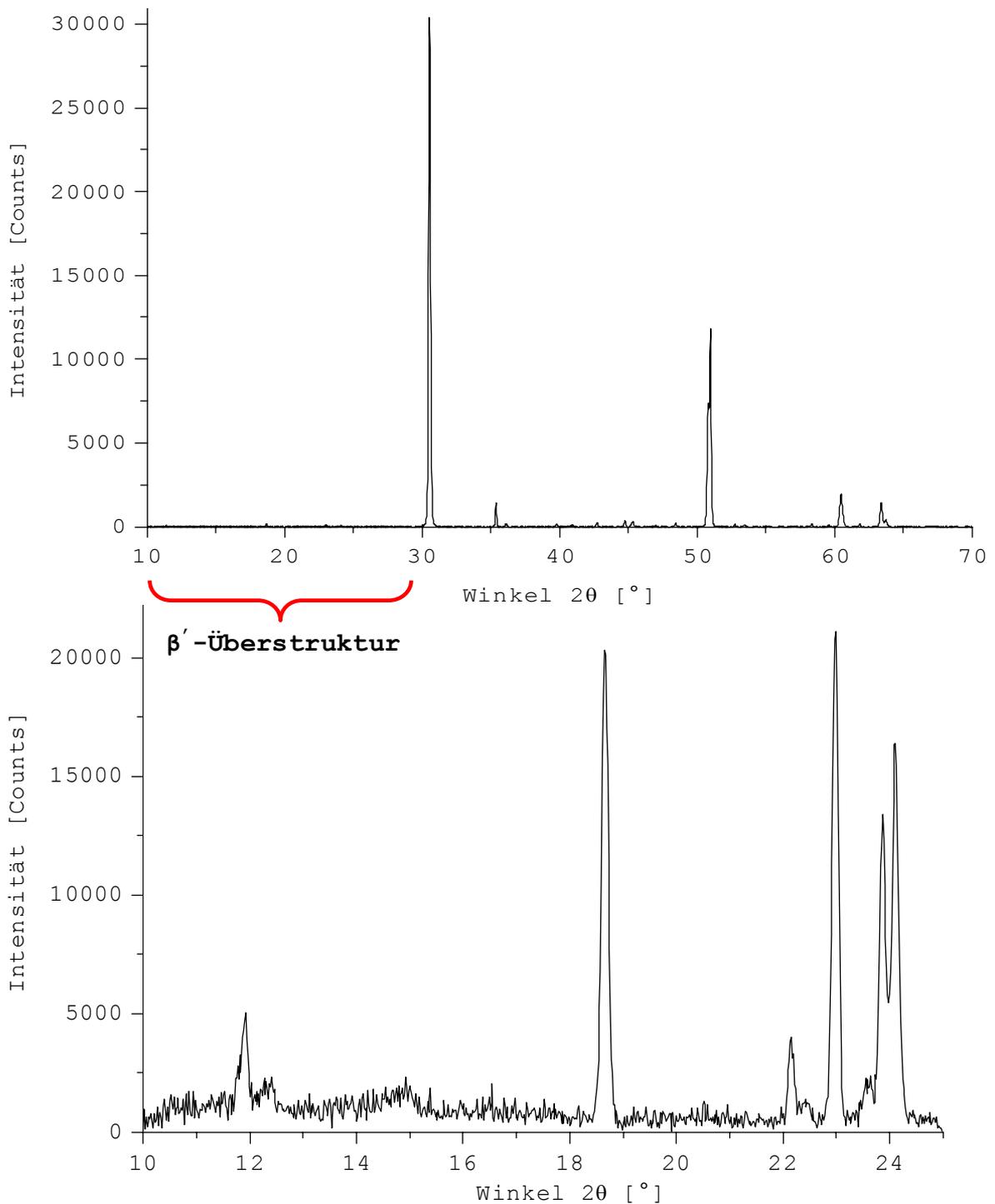


Abb.128: β' -Überstruktur Mg-Zr-O-N

4.9.4 Zusammenfassende Betrachtungen zum Mg-Zr-O-N

Wie bei den Systemen Y-, Ca-, Sc-Zr-O-N färben sich die nitrierten Einkristalle schon bei niedrigen Reaktionstemperaturen (1500°C) schwarz, bleiben aber transparent. Bei höheren Temperaturen bzw. Reaktionszeiten bildet sich die Zr-C-O-N Schicht um den Kristall aus, die bei Nitridierungstemperaturen von 1600°C noch durch mechanische Bearbeitung entfernt werden konnte. Bei höheren Temperaturen zersprangen auch die Mg-Zr-O-N Einkristalle. Die Kristalle zeigen nach der Bearbeitung ein hellbraunes, transparentes Aussehen.

Es wurde ein maximaler Stickstoffgehalt von 1,60 m-% bei der mit 20 mol-% MgO dotierten Probe und einer Reaktionstemperatur von 1600°C und 6 h Reaktionszeit gefunden. Dabei wurde ein kubischer Kristall mit der β' -Überstruktur ohne Nebenphasen hergestellt. Zusammenfassend ist festzustellen, dass sich das Mg-dotierte System ähnlich den zuvor untersuchten Systemen verhält. Es ist ein gezielter Anionenaustausch möglich und die erhaltenen Einkristalle sind stabil.

5 Dispersionskeramiken mit Zirconiumnitridoxid

5.1 Bisheriger Kenntnisstand

Strukturkeramiken auf der Basis von Zirconiumdioxid besitzen außerordentlich gute mechanische Eigenschaften, die auf der Stabilisierung der tetragonalen Phase des ZrO₂ mit Y₂O₃, CaO oder MgO bei Raumtemperatur beruhen. Es werden Festigkeiten von bis zu 1700 MPa beim Y-**TZP** (**T**etragonal **Z**irconia **P**olycrystals) durch die Dotierung mit 3 mol-% Y₂O₃ erreicht. Hohe Bruchzähigkeiten von 16 MPa√m können durch die Dotierung mit 8 mol-% MgO erlangt werden. Ursache hierfür ist die Ausbildung eines Gefüges aus großen kubischen Körnern mit kohärenten tetragonalen Ausscheidungen.²

Die mechanischen Eigenschaften von Al₂O₃ lassen sich durch Dispersion mit yttriumstabilisiertem ZrO₂ (**ZTA: Z**irconia **T**oughened **A**luminia) erheblich verbessern^{95,96}. So können bei diesem Material Festigkeiten von bis zu 2400 MPa und Bruchzähigkeiten bis zu 17 MPa√m erreicht werden⁹⁷.

Die Möglichkeit, die martensitische Phasenumwandlung von t- zu m-ZrO₂ mit dabei auftretende Volumenzunahme (s.2.1.2) und den auftretenden Scherspannungen zur Steigerung der Festigkeit und Bruchzähigkeit zu nutzen, erkannten Garvie et. al.⁹⁸. Dieser Verstärkungsmechanismus beruht auf der Mikrorissbildung und der spannungsinduzierten Umwandlung. Durch die Mikrorissbildung und die spannungsinduzierte Umwandlung wird eine Reduzierung der Spannungskonzentration an den Risspitzen in der Keramik durch Verteilung der dort lokalisierten elastischen Deformationsenergie erreicht⁹⁶.

Die Mikrorisse werden durch die Umwandlung (t→m) der in der Matrix eingebetteten t-ZrO₂ Teilchen bei der Abkühlung erzeugt. Die um die Teilchen in der Matrix erzeugten Mikrorisse können zusätzliche Bruchenergie der makroskopischen Risse durch Rissausdehnung, -ablenkung und -verzweigung absorbieren. Voraussetzung

für die Mikrorissbildung ist die optimale Teilchengröße der t-ZrO₂ Partikel^{96,99}.

Die spannungsinduzierte Umwandlung beruht auf dem gleichen Prinzip. Jedoch sind hier die Teilchengrößen der dispergierten Körner so gering, dass die t-ZrO₂ Phase unter dem Druck der Matrix bei Raumtemperatur metastabil erhalten bleibt. Wird jedoch der von der Matrix erzeugte Druck erniedrigt (z.B. durch das Auftreten eines Makrorisses), so wandeln sich die Partikel spontan unter Volumenzunahme in die monokline Form um. Die dabei auftretenden Scherspannungen und Druckspannungen zwischen Partikel und Matrix absorbieren die Energie, die zur weiteren Ausbreitung des Makrorisses notwendig ist. Das Resultat ist die Zunahme der Bruchzähigkeit der dotierten Keramik^{96,100}.

Eine neue Möglichkeit der Steigerung der Bruchzähigkeit entwickelten Lange¹⁰¹ und Green¹⁰². Sie erzeugten eine Randschichtdruckspannung durch einen chemischen Gradienten (Chemische Verstärkung). Lange realisierte dies im System Si₃N₄ und ZrO₂ durch in situ Erzeugung von Zirconiumnitridoxid während der Sinterung unter Stickstoffatmosphäre. Die Randschichtspannung wurde durch Temperung der Probe an der Luft und die Rückreaktion des Zirconiumnitridoxids zum ZrO₂ erzeugt. Die beobachtete Erhöhung der Bruchzähigkeit ist aber im Vergleich zu reinem Si₃N₄ sehr gering. Bei der von Green¹⁰² beschriebenen yttriumhaltigen PSZ-Keramik werden während des Temperschlittes an der Luft die Druckspannungen durch Verringerung des Yttriumgehalts in der Randschicht erzeugt. Einen Überblick zu den Verstärkungsmöglichkeiten durch ZrO₂ in Keramiken und zur Entwicklung neuer ZrO₂-haltiger Strukturkeramiken liefern Claussen & Rühle¹⁰³.

Den chemischen Verstärkungsmechanismus an Dispersionskeramiken aus Zirconiumnitridoxid und Al₂O₃ untersuchten J. Wrba et.al.¹⁰⁴. Diese Verstärkung wird durch die Reoxidation des in das Al₂O₃ (Matrix) dispergierten Zirconiumnitridoxid zu m-ZrO₂ durch Temperung an der Luft bei 700/900°C erreicht. Das m-ZrO₂ hat ein 5-6 % größeres Volumen gegenüber dem Zirconiumnitridoxid und be-

wirkt eine Druckspannung in der Oberfläche der Probe. Untersuchungen zeigten keine Änderung der Vickershärte aber eine Verdoppelung der Bruchzähigkeit der Proben.

In weiteren Studien beschreibt J. Wrba¹⁰⁵ die chemische Verstärkung von Korundkeramiken mit yttriumstabilisierten ZrO₂. Auch hier wird im ersten Schritt vorher oder in situ der dispergierte Y-Zr-O Anteil zu Y-Zr-O-N (yttriumhaltiges Zirconiumnitridoxid) carbothermisch unter Stickstoffgas umgewandelt und im zweiten Schritt zu Y-Zr-O reoxidiert. Die dabei auftretende Volumenzunahme beträgt etwa 4 %. Bei diesen Versuchen konnte ebenfalls eine Steigerung der Bruchzähigkeit erreicht werden.

5.2 Darstellung der β -Typ Phasen im Zr-O-N System

Um vergleichbare Keramiken zu erhalten, wurden die Herstellungsbedingungen ähnlich denen Wrba's^{4,104,105} gewählt. Das ZrO₂-Pulver (Firma Alpha Aesar) wurde in vorher gefertigten Kautschukpressformen isostatisch bei einem Druck von 3,5 kbar ohne Presshilfsmittel verdichtet. Die so erhaltenen zylinderförmigen Presslinge = Grünlinge (l = 20 mm, \varnothing = 10 mm) wurden nach Fixierung mit Heißkleber auf der Spannvorrichtung für die Diamantsäge (Minitom, Struers) in 2 mm dünne Scheiben gesägt. Dieses Vorgehen diente der Optimierung der Eindiffusion des Stickstoffs in die Grünlinge. Die erhaltenen ZrO₂-Tabletten werden in einen Graphittiegel mit nitridierten Zr-N-O-Tabletten als Unterlage gebracht. Zu Prozessbeginn wurde der Reaktionsbehälter auf mind. 10^{-2} bar evakuiert. Das Erhitzen der Proben unter Vakuum erfolgte bis 1100°C mit einer Heizrate von 15 K/min. Nach Erreichen der Temperatur von 1100°C wurde innerhalb von 10 min der Stickstoff eingelassen. Nach Erreichen des Stickstoffenddruckes von 1,07 bar werden die Proben bis zur Endtemperatur von 1800-1900°C mit oben genannter Heizrate erhitzt. Die Tabletten verbleiben unter diesen Bedingungen für mindestens 2 h im Reaktionsbehälter. Nach der Abkühlung des Reaktionsgutes bzw. des

Ofens wurden die Proben entnommen. Die vorher weißen, porösen Grünlinge zeigen jetzt eine metallisch grau glänzende kompakte Oberfläche.



Abb.129: Nitridierte ZrO_2 Proben



Abb.130: Gesäuberte ZrO_2 Proben

Nach Optimierung des Nitridierungsprogrammes wurden Proben bei Reaktionszeiten von 3 bis 5 h und Nitridierungstemperaturen zwischen $1950-2100^{\circ}C$ mit einem maximalen Gehalt an nitridierter Phase von bis zu 70 m-% hergestellt.

Auf einen Teil der Proben der obersten Schicht ist das Aufwachsen einer kupferroten bis goldgelben Schicht aus $Zr-C-N-O$ (s.4.1.8) zu beobachten. Die unterste Schicht zeigt goldgelbe Verfärbung.

Die erwähnten aufgewachsenen Schichten sind unerwünscht und werden durch Schleifen am Labopol entfernt.

Die bei diesem carbothermischen Nitridierungsprozeß entstandenen Zirconiumnitridoxide zeigen die in 2.1.8 bzw. 2.1.9 beschriebenen Phasen. Je nach gewählter Abkühlrate sollten andere β -Phasen bevorzugt auftreten. An den langsam und schnell abgekühlten Proben wurden zur Untersuchung der auftretenden Phasen außerdem TEM und HRTEM Untersuchungen durchgeführt.

In 1.Näherung zeigen die β'' -, β' - und β -Phase sowie t- und k- ZrO_2 ein vergleichbares Röntgenpulverdiagramm. Die Quantifizierung erfolgte mit der Polymorphmethode von Garvie, Nicholson¹⁰⁶

(Gl.6). Sie erlaubt eine einfache Berechnung der Masseanteile an monoklinen und stabilisiertem ZrO₂ nach:

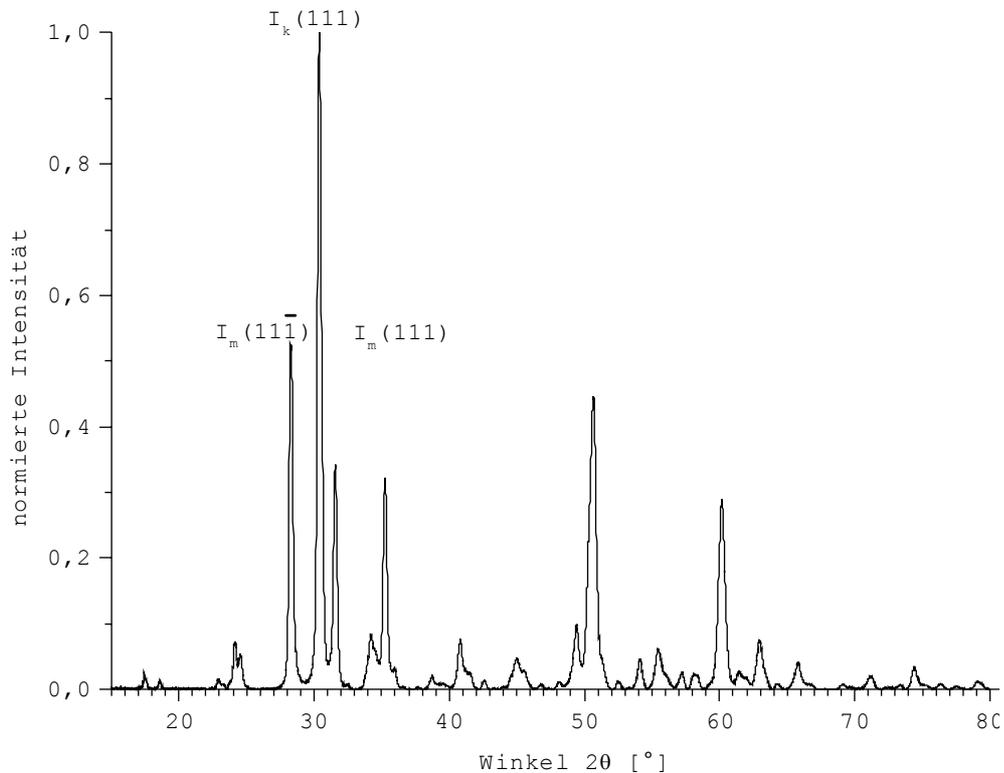


Abb.131: Röntgenbeugungsdiagramm einer nitrierten Probe

$$x_s = 100 - x_m$$

$$x_s = \frac{100 \cdot I_k(111)}{I_m(111) + I_m(11\bar{1}) + I_k(111)}$$

x_s = Phasenanteil stabilisierte Phase

x_m = Phasenanteil monokline Phase

I_k = integrale Intensität der Reflexe der stabilisierten Phase

I_m = integrale Intensität der Reflexe der monoklinen Phase

Gl.6: Quantitative Phasenanalyse

Von Lerch⁴¹ werden für diese Bestimmungsmethode bei Phasenanteilen von 10-90 m-% ein Fehler von ca. 5 %, außerhalb des genannten Bereichs ein Fehler von 10 % angegeben.

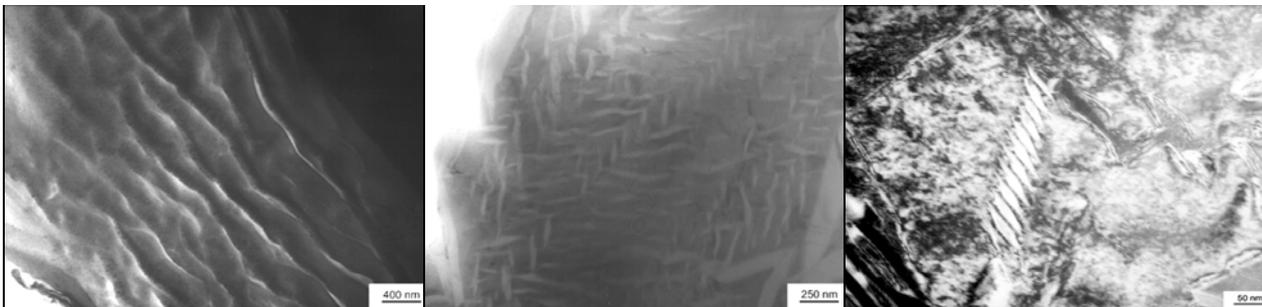
Es wurden Untersuchungen mittels TEM und HRTEM an langsam und schnell abgekühlten Proben durchgeführt. Diese werden in den folgenden Kapiteln näher betrachtet.

5.3 TEM Untersuchungen zur Struktur der langsam abgekühlten und abgeschreckten Zr-O-N Proben

5.3.1 Langsam abgekühlte Zr-O-N Proben¹⁰⁷

Langsam abgekühlte Proben wurden nach der Nitridierung der ZrO₂-Presslinge durch Abschalten der Vakuumsinteranlage erhalten. Die Abkühlzeit betrug ca. 2 h.

Typische Ergebnisse der TEM Untersuchungen dieser Proben sind in den Abb.132-134 wiedergegeben:



**Abb.132: Nadelförmiges t-
u. m-ZrO₂**

**Abb.133: Stabförmiges
m-ZrO₂**

**Abb.134: m-ZrO₂ in
der β''-Matrix**

Drei Formen von Ausscheidungen werden gefunden. Eine stabförmige Form zeigt Abb.133. Bei den Vorbereitungen der Proben für die TEM-Untersuchungen mit Hilfe von Ionenätzen mit beschleunigten Ionen wurde das Matrixmaterial zwischen diesen Ausscheidungen entfernt. Schon Lerch⁵⁶ beschrieb die große Widerstandsfähigkeit dieser Ausscheidungen gegenüber der umgebenden Matrix. Er beobachtete derartige stabförmige Ausscheidungen nach dem Ätzen von polierten langsam abgekühlten β''/m-ZrO₂ Proben mit Flußsäure (38% HF) und ordnete diese dem m-ZrO₂ zu.

Eine nadelförmige Form der Ausscheidung ist in Abb.132 zu erkennen. Die Länge dieser Nadeln beträgt stets zwischen 0,2 und 0,5 μm, bei Dicken von weniger als 0,1 μm. Im Beugungsbild zeigen diese Ausscheidungen, frühere Arbeiten von van Tendeloo et. al.¹⁰⁸ bestätigend, eine tetragonale Symmetrie.

Eine andere Form der Ausscheidung ist in Abb.134 zu sehen. Diese ist ebenfalls nadelförmig, jedoch sind diese Nadeln kleiner

($l = 50 \text{ nm}$; $b = 10 \text{ nm}$) als bei der gerade besprochenen Form der Ausscheidung. Im Gegensatz zu dieser bildet sie einen parallelen Strang aus geschlossenen Domänen, der in einer β'' -Matrix eingebettet ist. Mit Hilfe von EELS-Untersuchungen konnte kein Stickstoff in diesen Domänen nachgewiesen werden; daraus ist zu schließen, dass es sich um eine ZrO₂-Phase handeln sollte. Die Nadeln sind m -ZrO₂ Ausscheidungen, die stark verzwillingt sind. Untersuchungen von derartigen Zwillingsstrukturen wurden von Van Tendeloo¹⁰⁹ durchgeführt.

Nach van Tendeloo soll das Auftreten der unterschiedlichen ZrO₂ Ausscheidungen in den langsam abgekühlten Proben den schnell abgekühlten Proben ähneln.¹¹⁰

Neu und bemerkenswert in unseren TEM-Untersuchungen ist die Entdeckung von Domänen (Abb.135), deren Aussehen geprägt wird von Ausscheidungen alternierender paralleler Nadeln. Diese Ausscheidungen liegen nebeneinander und zeigen ähnliche Breiten. Der Übergang zwischen diesen β'' - und m -ZrO₂-Ausscheidungen ist abrupt. Die chemische Zusammensetzung wurde mit der EELS-Methode zu $\sim\text{Zr}_7\text{O}_9,5\text{N}_{3,0}$ (β'' -Phase) bestimmt.

Hellfeld TEM-Bilder

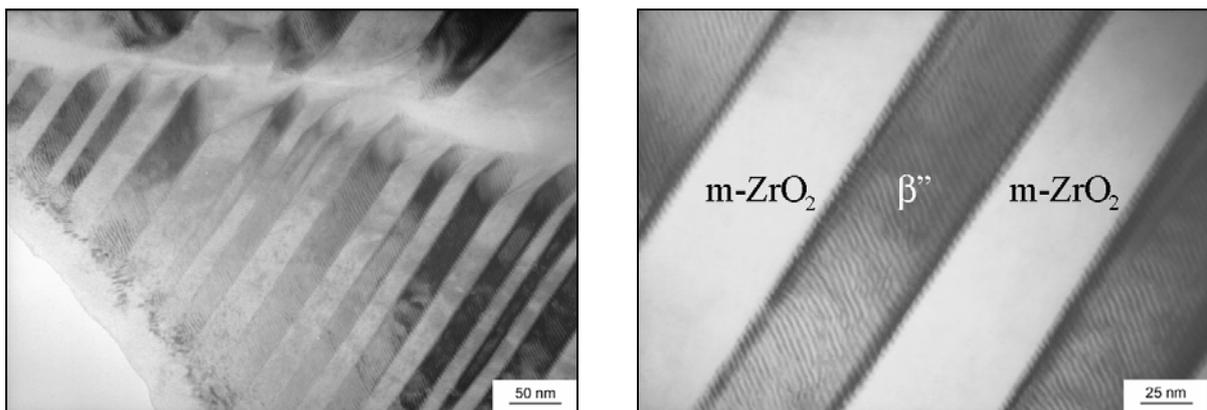


Abb.135: Nadelförmige Anordnung von m -ZrO₂ der β'' -Phase (alternierend)

Diese β'' -Phase zeigt deutlich modulierte Kontraste in der Hellfeldabbildung im TEM (Abb.135). Die nahezu konstanten Abstände zwischen den parallelen Kontraststreifen lassen auf eine periodische bzw. alternierende Anordnung im Kristallgitter schließen. Die Ursache dieser beobachteten Beugungskontraste ist eine loka-

le Verzerrung im Kristall, die durch die Stapelung von 2 Basis-Baueinheiten in $[111]$ hervorgerufen wird. Von Lerch wurde aufgrund der gleichen Beugungsreflexe der β -Typphasen entlang $[111]$ eine periodische Abfolge von Bevan-Clustern und Zr_7O_{14} -Einheiten entlang der c-Achse für die β'' -Kristallstruktur vorgeschlagen. Mit Hilfe der HRTEM-Methode wurde von uns die Struktur der modulierten β'' -Phase untersucht und der Abstand zwischen zwei benachbarten Kontraststreifen zu 3,6 nm bestimmt (Abb.136).

Das Auftreten von Satellitenreflexen im dazu gehörigen Beugungsbild zeigt die Richtung der Kontrastmodulation.

Diese Befunde bestätigen das Modell der Superzelle für die trigonale β'' -Phase, die wie bereits erwähnt auf der periodischen Anordnung von Bevan-Clustern- und Zr_7O_{14} -Einheiten entlang der dreizähligen Achse

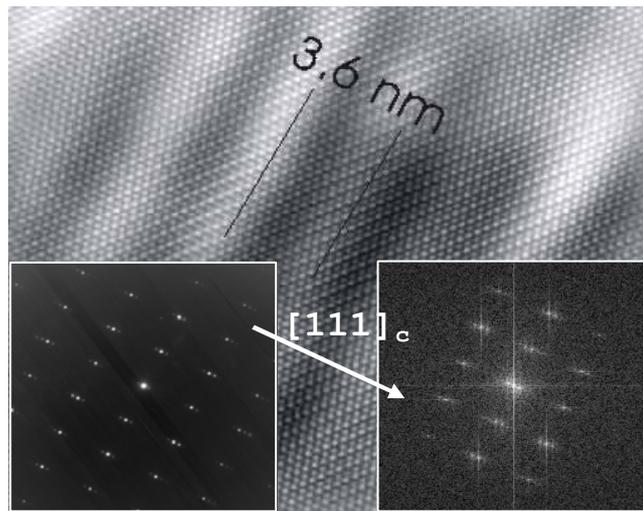


Abb.136: Kontraststreifen in der modulierten β'' -Phase

beruht. Die andererseits aufgrund dieses Modells berechnete chemische Zusammensetzung stimmt hervorragend mit den Ergebnissen der EELS-Messungen, sowie denen der chemischen Analyse an diesen Proben überein ($\text{Zr}_7\text{O}_{9,5}\text{N}_{3,0}$)⁵⁶.

Nicht nur diese Resultate stützen das Modell der Superzelle, sondern auch die Ergebnisse der auf der Basis der TEM-Untersuchungen durchgeführten Computersimulationen, die mit Hilfe des CERIUS-Programmes berechnet wurden.

Die mit diesem Programm ermittelte schematische Darstellung einer Elementarzelle ist in Abb.20 wiedergegeben. Für die β'' -Phase wird die RG. $P\bar{3}$ bestimmt, dagegen für die β - und β' -Phasen die RG. $R\bar{3}$; übereinstimmend mit den Ergebnissen von Lerch et. al.⁴³ Nutzt man die im CERIUS-Paket^{111,112} enthaltene „multislice“ Funktion, so kann man die hoch aufgelöste Struktur der virtuellen Superzelle berechnen.

Die Wechselwirkung dieses berechneten dreidimensionalen Kristalls mit einem Elektronenstrahl kann als Beugungsprozess aufgefasst werden. Das projizierte Kristallpotential lässt sich während des Bildbildungsprozesses simulieren. Unterteilt man die Superzelle in Scheiben gleicher Breite Δt in Richtung des Elektronenstrahls, ist es möglich mit der "mutaltransferfunktion" unter Anwendung der Scherzerdefokussierung für hochauflösende Aufnahmen die Beugungsmuster dieser Scheibe zu berechnen. In Abb.137 sind diese für die Abstände zwischen 100 - 900 Å wiedergegeben. In den auf der beschriebenen Weise erzeugten Bildern, ist die Kontrastmodulation als parallele Streifen senkrecht zu der $[111]_c$ -Richtung zu

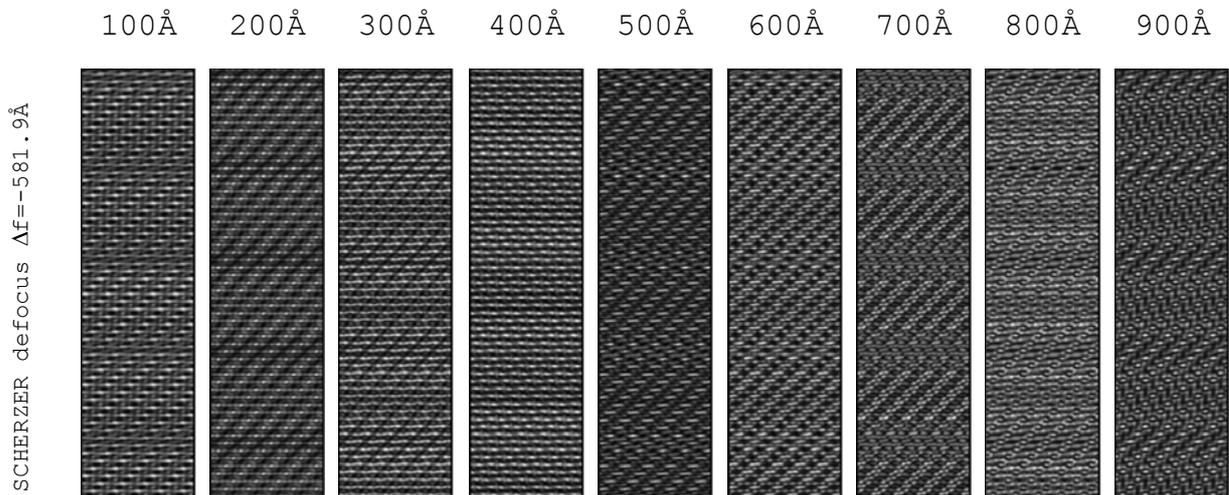


Abb.137: Mit CERIUS berechnete Kontrastmodulation abh. von der Probendicke

sehen. Wie erwartet ändert sich das Kontrastmuster mit der simulierten Probendicke. Die parallele Verschiebung der dunklen Streifen entlang der c-Achse, z.B. beim Vergleich zwischen den Mustern bei einer Dicke von 100 und 300 Å, um eine halbe Periode kann als Änderung des Kontrastmusters in Abhängigkeit der Transferfunktion von der Dickenänderung beschrieben werden. Auch die Abstände zwischen den Rändern entsprechen genau dem Gitterparameter c der Superzelle.

Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation bestätigt unseren Strukturvorschlag für die modulierte β'' -Phase.

5.3.2 Abgeschreckte Zr-O-N Proben¹¹³

Die Proben wurden durch erneutes Erhitzen der nitridierten Proben und Abschrecken erzeugt. Hierzu wurden die Proben in einen Graphittiegel (Fa. Leco) gebettet und mit Graphit umhüllt. Der Tiegel wurde an einem Platindraht direkt in die Heizzone des vertikalen Ofen (MUT ROKS-V1800, Abb.138) gehängt. Vor Versuchsbeginn wurde der Ofen dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült. Das Erhitzen der Proben erfolgte mit einer Heizrate von 20 K/min unter Stickstoffdruck 1,1 bar auf die Haltetem-



Abb.138: MUT ROKS-V1800

peratur von 1300 °C. Nach 10 min Temperung wurde die Probe zur Abschreckung direkt in ein Stahldewargefäß mit destilliertem Wasser von Raumtemperatur fallengelassen.

Diesem Verfahren wurde eine bei 1700°C nitridierte Probe mit einem Gehalt von 18 m-%, sowie eine bei 2000°C nitridierte Probe mit 60 m-% β'' -Phase unterworfen.

Bei den abgeschreckten Proben ($\Delta T = 1000$ K) beobachtet man die metastabile β' -Phase, die nach Aufheizen in ein Gemisch aus $\beta''/m\text{-ZrO}_2$ (s.2.1.9) zerfällt⁴².

Im Vergleich zu den langsam abgekühlten Proben¹⁰⁷ ist die modulierte Phase in den beiden abgeschreckten Proben (18 bzw. 60 m-% β'' -Phase) gering. Überraschend ist auch, dass die modulierte β'' -Phase häufiger in der Probe mit 18 m-% auftritt als in der mit 60 m-%. In Abb.139-140 werden zum Vergleich 2 TEM-Bilder dieser beiden Proben gezeigt.

Es ist offensichtlich, dass in der Probe mit 18 m-% die β'' -Phase größere Domänen bildet, als in der anderen Probe. Die Bereiche zwischen den modulierten β'' -Domänen wurden als $m\text{-ZrO}_2$ identifiziert, analog zu den langsam abgekühlten Proben. Der Unterschied ist, dass die Gebiete der modulierten β'' -Phase und des

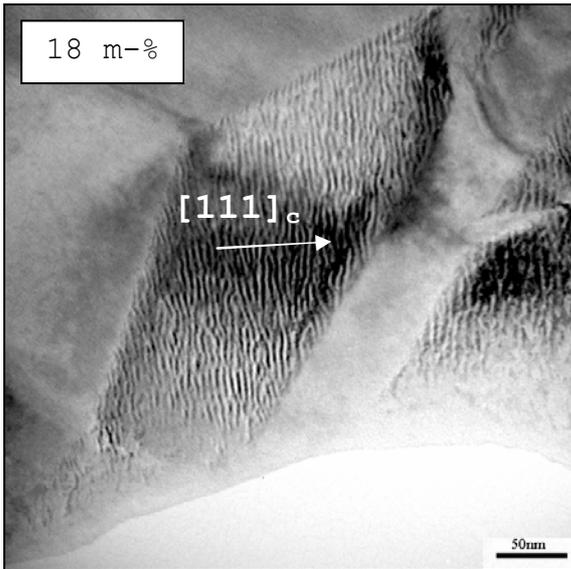


Abb.139: Modulierte β'' -Phase

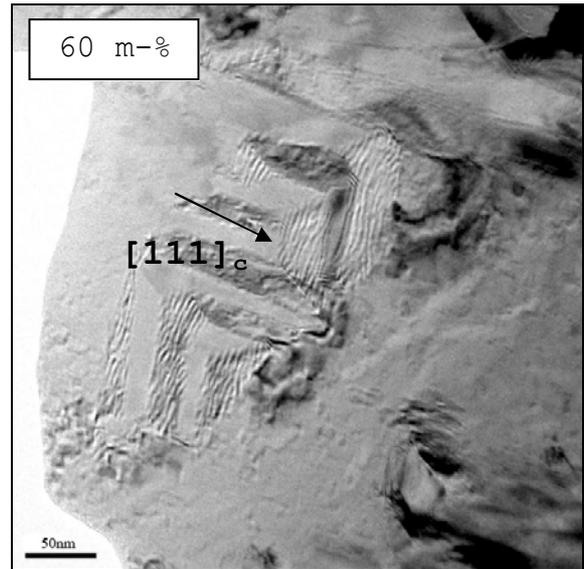


Abb.140: Modulierte β'' -Phase

m-ZrO₂ komplett von einer stickstoffhaltigen unmodulierten Phase umschlossen werden. Sie besitzt die k-Fluoritstruktur mit statistisch verteilten Anionenleerstellen. Der Anteil dieser Phase ist größer in den Proben mit 60 m-% Y-Zr-O-N.

Generell wird die Ausrichtung der Modulation entlang einer kubischen [111]-Richtung gefunden, die gleichzeitig die c-Achse der trigonalen Elementarzelle ist, in der das periodische Auftreten der Leerstellen angenommen wird. Dies ist aber nicht immer der Fall, wie der Vergleich der Bilder der langsam und der schnell abgekühlten Probe in Abb.141-142 erkennen lässt.

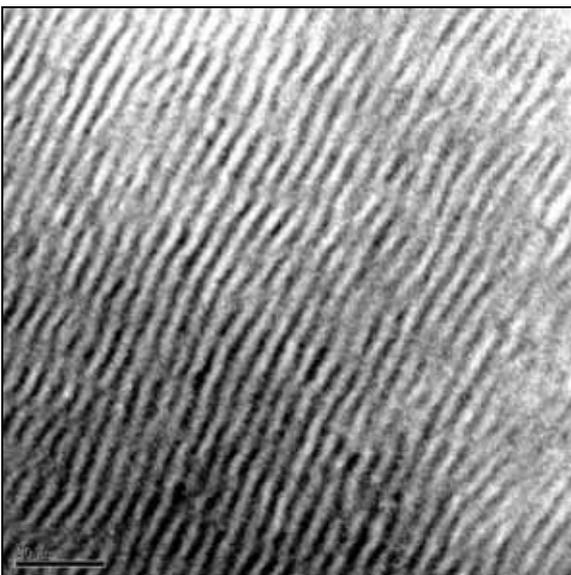


Abb.141: Zr-O-N langsam abgekühlt

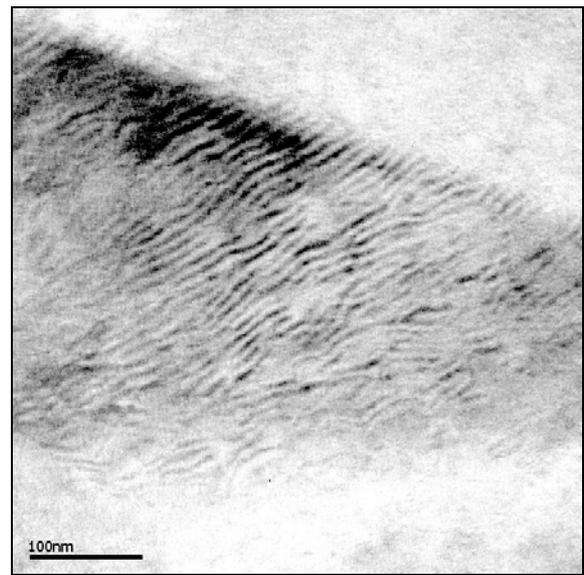


Abb.142: Zr-O-N schnell abgekühlt 18%

Die Kontrastmuster der periodischen Modulation der lokalen Struktur weichen stark in ihren Richtungen ab. Dies wird in beiden schnell abgekühlten Proben beobachtet, was eindeutig mit der Probenpräparation zusammenhängt.

In der Unregelmäßigkeit der modulierten β''-Domänen spiegelt sich die Verhinderung der Ausbildung einer perfekten langreichweitigen Ordnung der Anionenleerstellen durch den Abschreckprozess wider. Es wurde festgestellt, dass sich der Abstand d zwischen den Kontraststreifen oft verändert. Demgegenüber existieren auch andere Domänen mit relativ gleichmäßigen Modulationen, in denen der Abstand d der Kontraststreifen konstant ist.

Vergleiche der Domänen untereinander weisen auf modulierte Strukturen verschiedener Größe hin. In den Bildern der Abb.143 sind einige Domänen mit entsprechenden Modulationen zu sehen. Gleichzeitig sind in diesen Bildern die ausgemessenen Abstände d zwischen den Kontraststreifen eingetragen (Tab.10). Auch diese Ergebnisse bestätigen das schon diskutierte Modell des Aufbaus der Elementarzelle (s.5.3.1).

Tab.10: Superzellen der β''-Phase

| BEVAN-CL. | Gitterparameter | | Summenformel | d _(Bildbezeichnung Abb.) |
|----------------|---|--|--|---|
| 1 BEVAN | $c_{\beta''} \approx \underline{2}$ | $c_{\beta} \approx 1,8 \text{ nm}$ | (Zr₇O_{11,0}N_{2,0}) | d_{E(2)}} ≈ 1,9 nm |
| 2 BEVAN | $c_{\beta''} \approx \underline{3}$ | $c_{\beta} \approx 2,7 \text{ nm}$ | (Zr ₇ O _{10,0} N _{2,7}) | d _B ≈ 2,8 nm |
| 3 BEVAN | $c_{\beta''} \approx \underline{4}$ | $c_{\beta} \approx 3,6 \text{ nm}$ | (Zr ₇ O _{9,5} N _{3,0}) | d _A ≈ 3,6 nm ≈ d _{C(2)} |
| 4 BEVAN | $c_{\beta''} \approx \underline{5}$ | $c_{\beta} \approx 4,4 \text{ nm}$ | (Zr ₇ O _{9,2} N _{3,2}) | d _{C(1)}} ≈ 4,4 nm |
| 5 BEVAN | $c_{\beta''} \approx \underline{6}$ | $c_{\beta} \approx 5,3 \text{ nm}$ | (Zr ₇ O _{9,0} N _{3,3}) | d _D ≈ 5,2 nm |
| 8 BEVAN | $c_{\beta''} \approx \underline{9}$ | $c_{\beta} \approx 8,0 \text{ nm}$ | (Zr₇O_{8,7}N_{3,6}) | d_{F}} ≈ 8,0 nm |

Wie in Tab.10 ersichtlich ist, stimmen die für die β''-Phase berechneten Gitterparameter c (zweite Spalte Tab. 10) und die aus den TEM-Untersuchungen ermitteltem Abstände der Kontraststreifen (letzte Spalte Tab. 10) überein.

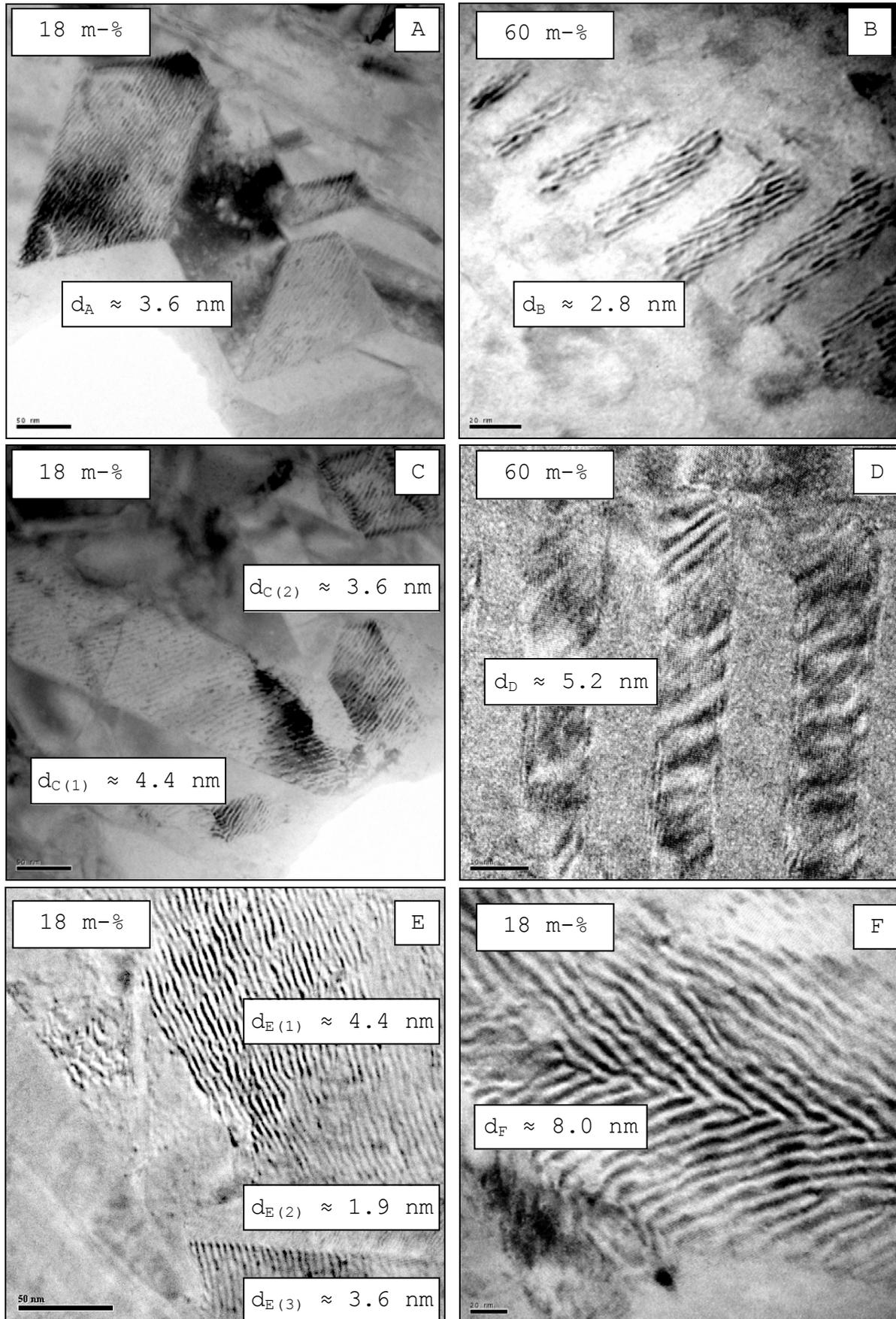
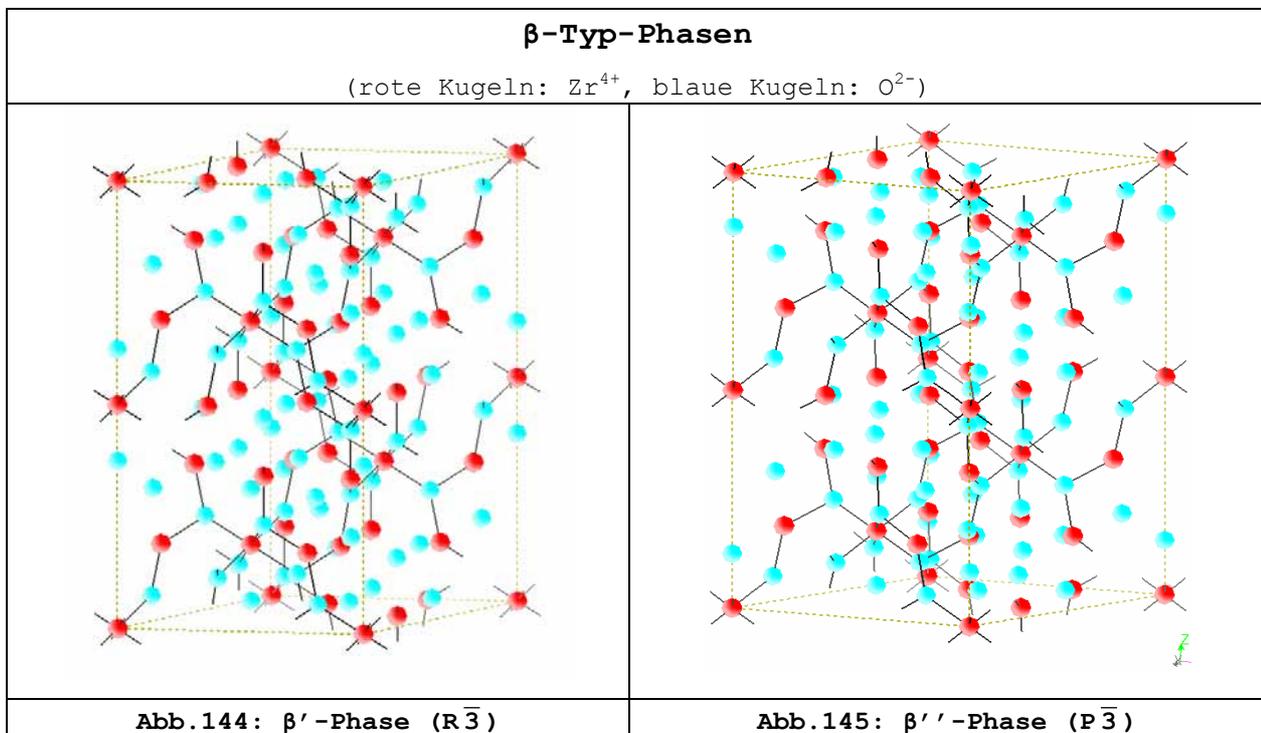


Abb.143: Modulationen der β'' -Phase in Abh. von den versch. Stapelvarianten

Der Abstand der Kontraststreifen $d = 1,9$ nm entspricht dem Gitterparameter c eines neuen Typs der β' -Phase. Die Elementarzelle dieser Phase ist aus einer Schicht mit Leerstellen und einer Zr_7O_{14} -Einheit aufgebaut. Dies ist in Übereinstimmung mit der Verdoppelung des Gitterparameters c der β -Phase (nur Bevan-Cluster werden angeordnet). Die Metrik der Elementarzelle ist mit der β' -Phase vergleichbar ($c_\beta \approx 1,86$ nm). Während die Struktur der β' -Phase mit der RG: $R\bar{3}$ beschrieben werden kann, ergibt sich für diesen Typ β'' -Phase die RG: $P\bar{3}$ (vgl.⁴³). Die Strukturen dieser beiden Phasen unterscheiden sich hauptsächlich in der Platzierung der Anionenleerstellen.



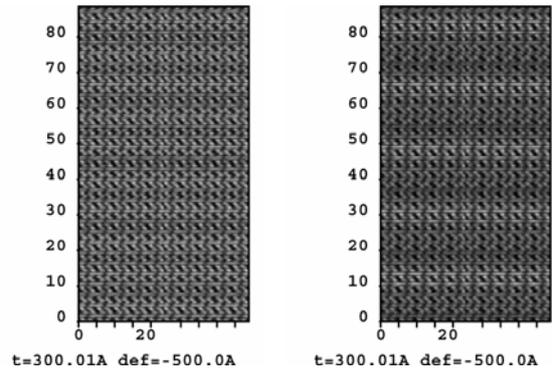
Im Gegensatz zur bekannten β' -Phase ($R\bar{3}$), die als Anordnung von Bevan-Clustern und Zr_7O_{14} -Einheiten in alternierender Abfolge entlang $[111]$ beschrieben werden kann, werden in der in Abb.145 gezeigten Variante der β'' -Phase mit einer der β' -Phase entsprechenden Metrik nicht nur die von der β' -Phase bekannten Basisbaueinheiten gefunden, sondern auch Subeinheiten, die mit der in 4.8.5 beschriebenen A_4X_7 -Einheit identisch sind ($P\bar{3}$).

Dieser Besetzungsunterschied beeinflusst die Kontrastmodulation.

5 Praktischer Teil / ZrO₂ Dispersionskeramiken

Die hochauflösenden Bilder der mit Hilfe des Programm CERIUS erstellten Computersimulation zeigen dies deutlich (Abb.146-147).

Der große Abstand von $d_F \approx 8,0$ nm kann durch eine sehr große Elementarzelle mit 8 Bevan-Clustern und einer Zr₇O₁₄-Einheit beschrieben werden.



Über diese modulierten Typen der β' -Phasen wurde in einschlägiger Literatur noch nicht berichtet. (Bis auf die Modulation in langsam abgekühlten Proben mit dem Abstand der Kontraststreifen $d \approx 3,6$ nm und $d \approx 4,4$ nm.)

5.4 Vorversuche zur Keramikpräparation

5.4.1 Tests zur Beständigkeit der Keramiken unter den Nitridierungsbedingungen

Wie Wrba⁴ zeigte, können mit Zirconiumnitridoxid dispergierte Keramiken nicht durch die Mechanismen der spannungsinduzierten Umwandlung oder der Mikrorissbildung verstärkt werden. Der Grund hierfür liegt in der diffusionsgesteuerten Umwandlung des Zirconiumnitridoxids zum ZrO₂. Es tritt weder spontane Umwandlung noch spannungsinduzierte Umwandlung im Zirconiumnitridoxid auf. Dies ist kein Nachteil, da die Umwandlung hier gezielt in der mechanisch und thermisch beanspruchten Zone der Keramik erzeugt wird. In dieser Zone bildet sich in situ aus dem Zirconiumnitridoxid m-ZrO₂, das auf der Oberfläche der Keramik eine Randschichtspannung (Druckspannung) erzeugt und somit die Bruchzähigkeit des Werkstoffs erhöht. Im Anwendungsfall bedeutet dies, dass die Rissausbildung an der Oberfläche gehemmt und gestoppt wird und die Keramik ein weniger sprödes Verhalten zeigt.

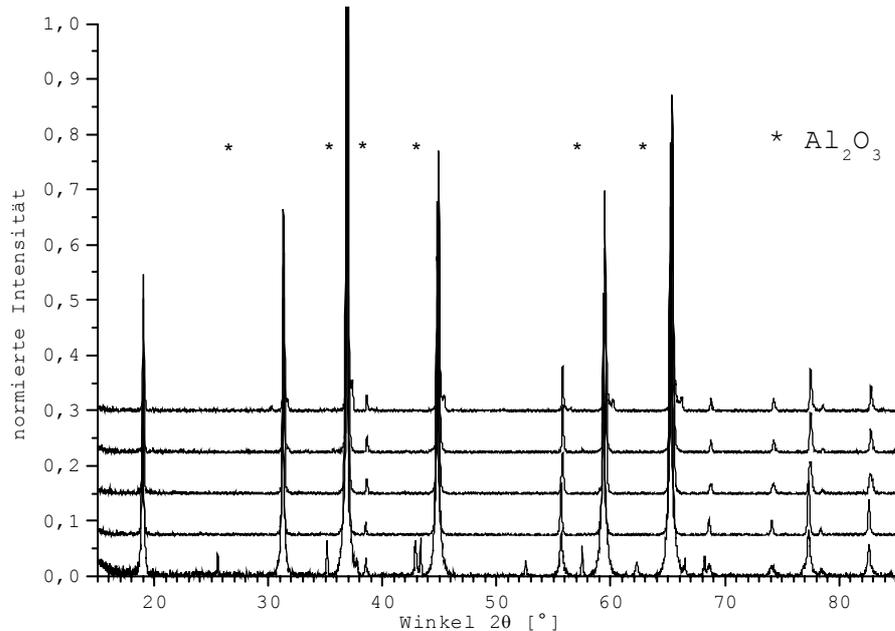
Bei der Herstellung der Dispersionskeramik mit Zirconiumnitridoxid sind folgende Anforderungen an die Ausgangskeramiken zu stellen:

1. Die eingesetzte Keramikart darf während des Sinterprozesses keine Reaktion mit der Stickstoffatmosphäre bzw. mit Zirconiumnitridoxid zeigen.
2. Die Sintertemperatur darf max. 1900 °C betragen.
3. Die Keramiken dürfen nur einen niedrigen Glasphasenanteil besitzen und müssen dicht zu sintern sein.

In dieser Arbeit wurden die Keramiken Spinell (MgAl₂O₄), Mullit (3Al₂O₃·2SiO₂), sowie technische Keramiken C795, C786¹¹⁴ untersucht.

5.4.2 Spinell ($MgAl_2O_4$)

Zunächst wurde die Beständigkeit der Spinellkeramik unter den Nitridierungsbedingungen mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie überprüft. Im Folgenden sind die Diffraktogramme der untersuchten Proben wiedergegeben (Abb.148).



**Abb.148: Spinell Sinterversuche unter Stickstoffatmosphäre
(v. unten nach oben Ausgangssubstanz, 1200, 1400, 1500, 1600°C)**

Wie aus den Diffraktogrammen zu erkennen ist, reagiert die Spinellkeramik im Temperaturbereich von 1200 bis 1600°C unter Stickstoffatmosphäre nicht mit der Gasphase (ab 1600°C Zersetzung erste Signale von Al_2O_3). Die gesinterten Proben zeigten unter dem Lichtmikroskop ein kompaktes und homogenes Aussehen; sie sind demnach dicht zu sintern. Die Dichtemessungen ergaben für die bei 1300°C / 2 h gesinterte Proben eine Dichte von 80 % und für die bei 1400°C / 2 h gesinterte Probe von 88 %.

5.4.3 Mullit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)

Untersuchungen zur Beständigkeit der Mullitkeramik in Abhängigkeit von den Nitridierungsbedingungen sind in Abb.149 wiedergegeben. Oberhalb einer Temperatur von 1600°C sind neue Signale im Diffraktogramm zu erkennen (mit Sternen gekennzeichnet), die dem

Aluminiumoxid (Corundum syn 42-1468) zuzuordnen sind. Es ist keine Reaktion der Probe mit dem Stickstoff zu erkennen. Der Mullit zersetzt sich bei Temperaturen größer 1600°C.

Die Proben haben bis zur Sintertemperatur von 1500°C ein kompaktes und homogenes Aussehen. Bei einer Sintertemperatur über 1500°C entstehen auf der Oberfläche weiße Ausblühungen, die durch Schleifen mit SiC-Schleifpapier entfernt werden konnten.

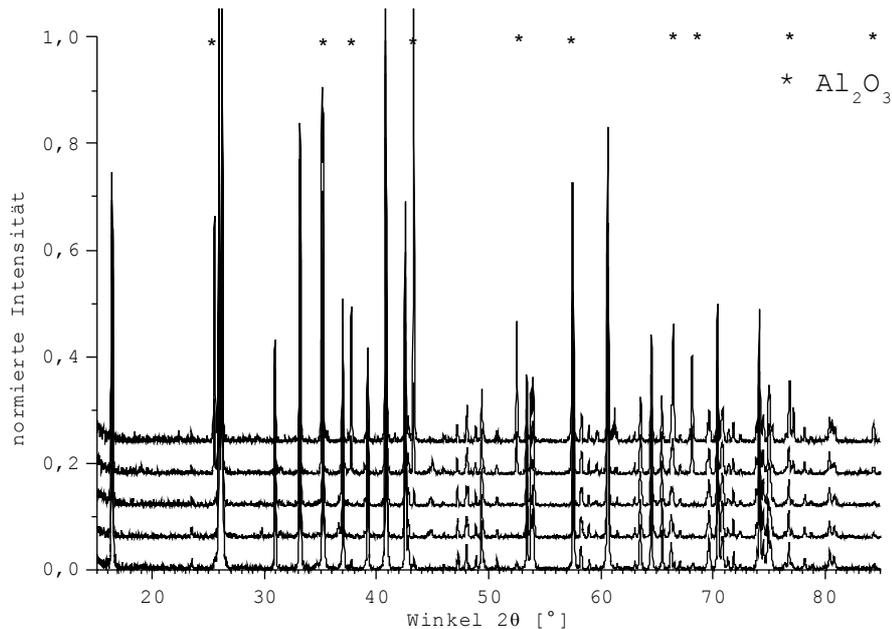


Abb.149: Mullit Sinterversuche unter Stickstoffatmosphäre
(v. unten nach oben Ausgangssubstanz, 1200, 1400, 1500, 1600°C)

5.4.4 Aluminiumoxidkeramiken C786 und C795

Die von den Quarzsandwerken Weissenbrunn erhaltenen Al₂O₃-Keramiken C786, C795 zeigten bis 1500°C ebenfalls keine Reaktion mit der Stickstoffatmosphäre. Ab 1500°C treten im Diffraktogramm der Keramik C786 neue Signale auf, die eine Zersetzung anzeigen (Abb.150, mit Stern gekennzeichnet, entstehende Spinellphase).

In Keramikprobe C795 erscheinen bei einer Sintertemperatur von 1600°C neue Signale im Diffraktogramm; die Zersetzung der Keramik beginnt (Abb.151). Eine Vielzahl neuer Reflexe (mit Stern gekennzeichnet) konnten nicht zugeordnet werden.

Bis zur Zersetzungstemperatur wurden bei allen Keramikproben kompakte und homogene Proben erhalten. Bei Temperaturen oberhalb der Zersetzungstemperaturen bildeten sich durch Ausgasung poröse

und verformte Proben mit weißen Ausblühungen.

Alle untersuchten Keramiken erfüllten die unter 5.4.1 gestellten

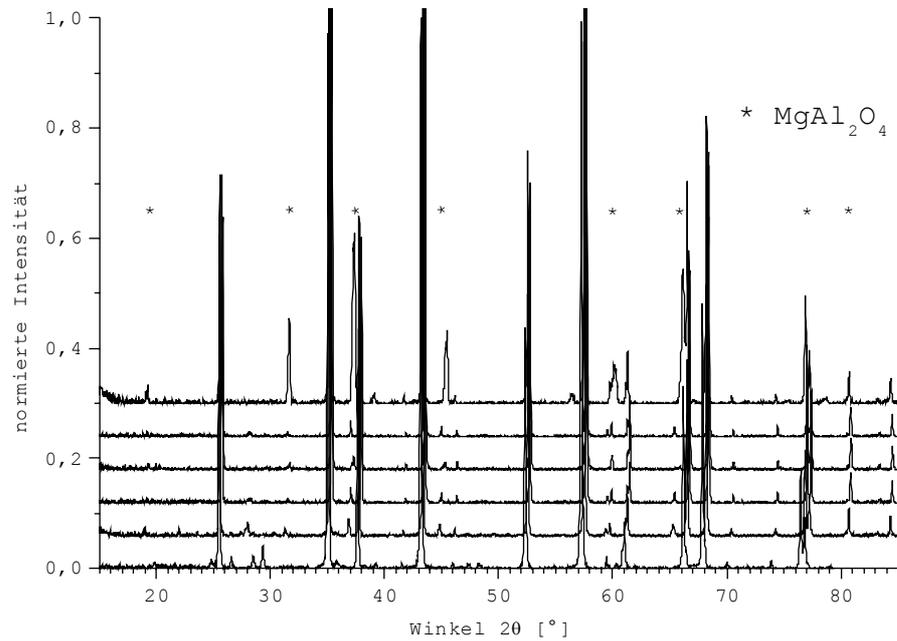
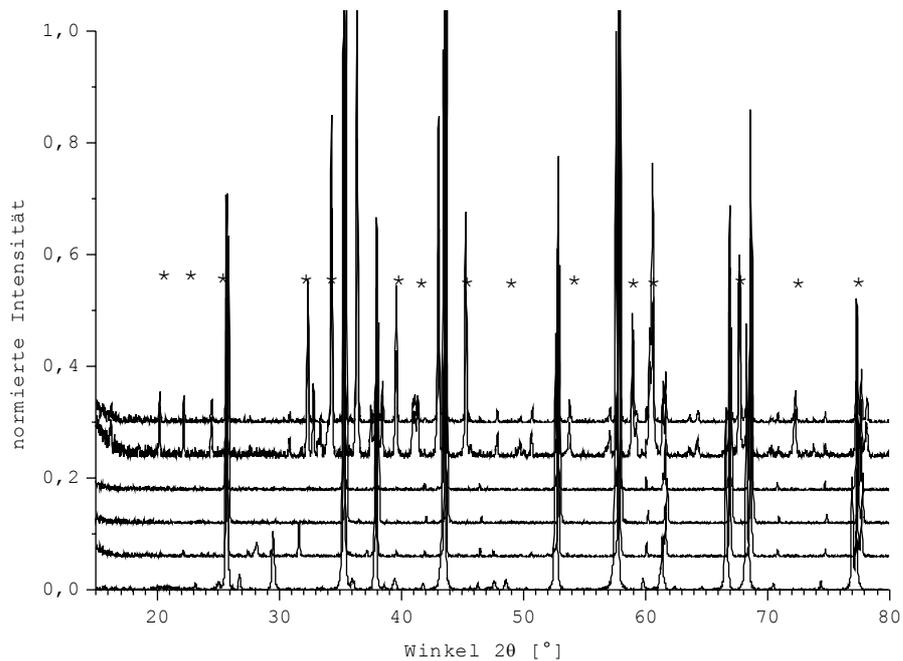


Abb.150: C786 Sinterversuche unter Stickstoffatmosphäre
(v. unten nach oben Ausgangssubstanz 1200, 1300, 1400, 1500, 1600°C)



(gekennzeichnete Reflexe konnten nicht indiziert werden, Multiphasengemisch)

Abb.151: C795 Sinterversuche unter Stickstoffatmosphäre
(v. unten nach oben Ausgangssubstanz 1200, 1300, 1400, 1500, 1600°C)

Ansprüche. Bis 1500°C zeigte keine der Keramiken Zersetzung oder eine Reaktion mit der Ofenatmosphäre. Untersuchungen der gesinterten Probekeramiken bestätigten unter dem Lichtmikroskop das homogene und kompakte Aussehen der Proben.

5.5 Herstellung der Dispersionskeramiken

Zunächst wurden die Partikelgrößen der Ausgangspulver bestimmt. Das von Alfa Aesar erworbenen Ausgangspulver Spinell (MgAl₂O₄) erwies sich als direkt einsetzbar (Partikelgröße < 2,5 µm). Das Mullitpulver und die granulierten keramischen Massen C786 und C795 (Quarzsandwerk Weißenbrunn) wurden in der Planetenkugelmühle 30 min in Isopropanol nass vermahlen (Mahlbecher und -körper aus YSZ) und anschließend mit dem 25 µm Sieb gesiebt. Die Partikelgrößenanalyse ergab eine mittlere Partikelgröße von ~ 3 µm. Die aus den Nitridierungsversuchen erhaltene Zr-O-N-Tabletten (s.5.2) wurden in einem Stahlmörser mit einem Stößel zerkleinert. Durch die spröde Konsistenz der Proben wurde ein Mahlgut aus Bruchstücken und feinstem Pulver erhalten. Das Material wurde durch Sieben in verschiedenen Partikelgrößen aufgetrennt. Die gröberen Fraktionen > 150 µm wurden erneut den oben beschriebenen Verfahren unterworfen. Die feinste Fraktion < 25µm wurde mit einem Magneten vom Abrieb des Stahlmörser (Metallspäne) gereinigt. Partikelgrößenmessungen ergaben mittlere Partikelgrößen < 20 µm, die für die folgenden Versuche noch weiter zerkleinert werden mussten. Dies erfolgte in der Pulverisette 7 (Fa. Fritsch) (Abb.152). Um unnötige Kontaminationen des Nitridoxides zu vermeiden wurde die Feinstvermahlung im ZrO₂-Mahlbecher mit -Mahlkugeln (Ø = 1 mm) durchgeführt. Das Ausgangspulver wurde in Isopropanol nassvermahlen. Die Mahldauer betrug 30 min. Das erhaltene Mahlgut wurde nassgesiebt (> 25µm).

Die Partikelgrößenanalyse zeigte Partikelgrößen von maximal 2,0 µm Partikelgröße und eine mittlere Partikelgröße von 0,7 µm.

Es wurden 6 Versuchsreihen angefertigt (Mullit (10 & 20 m-%), Spinell (10 & 20 m-%), C795, C786 mit 10 m-% Zr-O-N + ZrO₂).

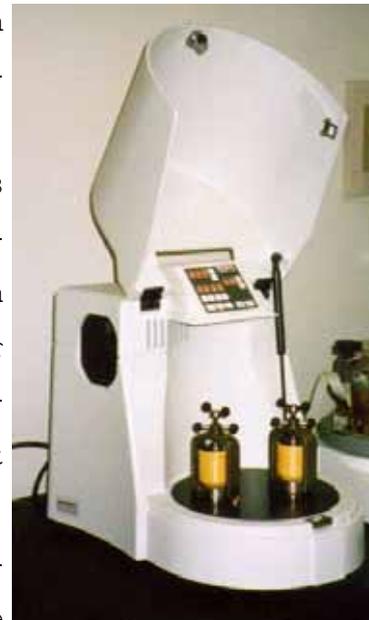


Abb.152: Pulverisette 7

5 Praktischer Teil / ZrO₂ Dispersionskeramiken

Das Dispergieren des Zirconiumnitridoxids in der jeweiligen Ausgangskeramik erfolgt im Attritor (Fa. Netzsch) mit 750 U/min für 15 min in Isopropanol (Auskleidung und Mahlkugeln aus YSZ). Die erhaltene Suspension wurde im Rotationsverdampfer unter Vakuum eingedickt und getrocknet. Das Ausgangspulver wurde zum Verdichten in zylinderförmige Kautschukformen gefüllt und bei 3,5 kbar isostatisch verpresst. Die gepresste Keramikrohmasse (Grünling) wurden in Scheiben gesägt und unter Stickstoffgasatmosphäre (1,07 bar) in der Vakuumsinteranlage bei 1950°C für 3 h nitriert (Abb.153). Die Proben sahen danach dunkelgrau aus.



Abb.153: Dispersionskeramiken v.l.n.r. Mullit, Spinell, C795, C786

Die nächsten Arbeitsschritte bestanden im Planschleifen und Polieren der Proben (Abb.154). Hierzu wurden die Proben in Polymerharz eingebettet.



Abb.154: Probeneinbettung



Abb.155: Polieren der Proben

Die polierten Oberflächen waren für die spätere Bestimmung der Palmqvist-Bruchzähigkeit durch Vickershärteeindrücke erforderlich.

5 Praktischer Teil / ZrO₂ Dispersionskeramiken

Das Planschleifen wurde mit SiC Schleifpapier der Körnung 120 bzw. 220 am Labopol 5 durchgeführt. Zum Polieren wurden die Diamantschleifscheiben mit kleiner werdenden Körnungen (MD Largo (Körnung 600, MD Allegro (Körnung 1200) Fa. Struers) verwendet. Im Anschluss folgte das Polieren mit Diamantsuspensionen der Korngrößen 9 bzw. 3 µm (DiaPro) und die Endpolitur mit der Al₂O₃-Feinpolitursuspension OP-S (Abb.155).

An den so hergestellten Proben wurde die Zusammensetzung mittels XRD bestimmt (s.5.6).

5.6 Phasenanalyse durch Röntgenbeugung (XRD)

Die Diffraktogramme der Keramiken vor und nach dem Sinterprozess sind in Abb.165-169 (s.7.1 Anhang), zum Vergleich wiedergegeben.

Tab.11: Dispersionskeramik vor (weiß) und nach (grau) dem Sintern

| Probe [m-%] | Keramik | Zr-O-N | m-ZrO ₂ | Keramik | Zr-O-N | m-ZrO ₂ |
|-------------|---------|--------|--------------------|---------|--------|--------------------|
| SP 1300-10 | 90 | 7 | 3 | 90 | 7 | 3 |
| SP 1300-20 | 80 | 14 | 6 | 80 | 14 | 6 |
| SP 1400-10 | 90 | 7 | 3 | 90 | 7 | 3 |
| SP 1400-20 | 80 | 14 | 6 | 80 | 14 | 6 |
| MU 1300-10 | 90 | 7 | 3 | 90 | 7 | 3 |
| MU 1300-20 | 80 | 14 | 6 | 80 | 14 | 6 |
| MU 1400-10 | 90 | 7 | 3 | 90 | 7 | 3 |
| MU 1400-20 | 80 | 14 | 6 | 80 | 14 | 6 |
| C795-10 | 90 | 7 | 3 | 90 | 8 | 2 |
| C786-10 | 90 | 7 | 3 | 90 | 9 | 1 |

Der Spinell zeigt unter den verwendeten Bedingungen keine Änderung der Zusammensetzung. Es ist gut zu erkennen, dass die Hauptreflexe in allen Abbildungen (Abb.165-166, s.7.1) wiederkehren.

Mullit zeigt auch keine Auffälligkeiten, es sind alle Reflexe bei den unterschiedlichen Sinterbedingungen wieder zu finden

5 Praktischer Teil / ZrO₂ Dispersionskeramiken

(Abb.167-168, s.7.1).

Auch die Anwendungskeramiken auf Al₂O₃-Basis (C786 & C795) sind unter den Sinterbedingungen stabil. Sie zeigen im Gegensatz zu der Mullit- bzw. Spinellkeramik einen Zuwachs an stabilisierter Zr-O-N-Phase (Abb.169-170, s.7.1). Die Zunahme wird wahrscheinlich durch die in der Keramik enthaltenen Erdalkalimetalle hervorgerufen, da diese wie unter 2.3 beschrieben die k-ZrO₂ Phase stabilisieren.

Untersuchungen der polierten, reoxidierten Proben unter dem Lichtmikroskop ließen bei den Spinellproben glatte dichtgesinterte Oberflächen erkennen. Die Proben C786, C795 und der Mullit zeigten hingegen bei großer Vergrößerung ein kompliziertes Körnergefüge mit Glasphase.

Wie aus den Röntgenbeugungsdiagrammen hervorgeht sind alle verwendeten Keramiken bei den genutzten Sinterbedingungen stabil. Es sind keine neuen Reflexe zu erkennen

5.7 Chemischen Verstärkung durch Reoxidation

Um die chemische Verstärkung (s.5.1) zu erreichen, musste das dispergierte Zr-O-N wieder zu ZrO₂ oxidiert werden. Dies geschah mit einem Temperschritt in einem Kammerofen bei 900°C an der Luft (Reoxidation) (Abb.156-157).

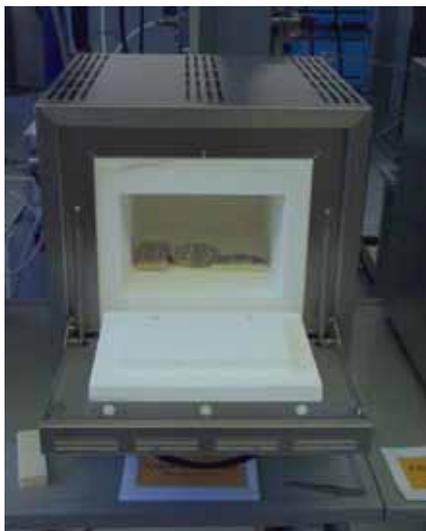


Abb.156: Proben vor der Oxidation



Abb.157: Reoxidation der Proben bei 900°C

Je länger die Reoxidation dauerte, (2, 4, 12, 24, ..., 166 h) umso heller waren die erhaltenen Proben. Die vorher grau gefärbten Proben zeigten jetzt ein weißes Aussehen (Spinell) bzw. hellgraues Aussehen (Mullit, C786, C795).

Zur Untersuchung der Randschichtspannung wurden die Probekörper definierten Lasten am Vickershärteprüfer ausgesetzt (s.5.8).

5.8 Gefügeuntersuchungen mit dem Vickershärteprüfer

Die Vickershärteprüfung erfolgte mit dem Härteprüfgerät FINOTEST 38536 der Firma Karl Frank GmbH (Abb.158) der BAM (Berlin). Das Gerät dient zur Ermittlung der Härte an metallischen Werkstoffen nach Vickers gemäß DIN 50133¹¹⁵, ASTM E 92, ISO/R 81 und ISO/R 146 im Makro-, Kleinlast- und Mikrobereich. Die Ausführung entspricht DIN 51225.

Das Gerät besteht aus einem stabilen Gehäuseständer mit Zustelleinrichtung, der Belastungseinrichtung, der Messein-



Abb.158: Vickershärteprüfer

richtung und der Aufnahme für die Probe. Das Prinzip des Vickershärteprüfverfahrens nach ISO 14705[108] beruht auf der Bestimmung der Eindringtiefe, die eine Diamantspitze nach Druckanwendung mit einer vorgegebenen Kraft auf der Probenoberfläche hinterlässt. Dabei wird ein Diamant in Form einer geraden Pyramide mit quadratischer Grundfläche und einem Winkel von 136° zwischen den gegenüberliegenden Flächen als Pressstempel verwendet.

Die Erzeugung der Prüfkraft erfolgte durch Belastung mit definierten Massescheiben und wird manuell ausgelöst. Die Belastungsgeschwindigkeit ist regelbar durch eine Ölbremse mit Regulierungseinrichtung. Der Eindringkörper muss senkrecht zur sauberen, plangeschliffenen Probenoberfläche stehen. Es ist zu ver-

meiden, dass sich der Prüfkörper verschiebt, kippt oder hohl liegt. Der Abstand zwischen der Mitte eines Eindrucks und dem Rand der untersuchten Probe muss mindestens das 2½-fache des Eindruckdurchmessers betragen. Außerdem ist der Abstand von den Mitten zweier benachbarter Eindrücke auf mindestens das dreifache des mittleren Eindruckdurchmessers zu justieren. Die Länge der Diagonalen des Eindruckes, der in der Oberfläche nach Entlastung in der Probe verbleibt, ist ein Maß für die Härte (HV) der Probe.

Die Größe der Eindrücke (d) und Länge der Risse (T) wurden am Computermonitor vermessen. Die Prüflast betrug 27,44 N, die Zeitspanne bis zum Erreichen der Prüfbelastung max. 10 s und die Einwirkdauer ca. 15 s für jede Probe. Es wurden mindestens 10 Eindrücke pro Probe angefertigt.

Die Vickershärte wird nach DIN 50133¹¹⁵, mit Hilfe der Gleichung berechnet:

$$HV = 0,18909 \cdot \frac{F}{\left(\frac{1}{2}(d_1+d_2)\right)^2}$$

F = Prüfkraft [N] bzw. [kgf·9,81 ms⁻²]
d = Diagonale des Vickershärteeindruckes [mm]
HV = Vickershärte [MPa]

G1.6: Vickershärte

Der Vickershärtewert HV(2,7) ergibt sich aus der Prüflast.

Der Fehler dieses Verfahrens wird durch die subjektive Messunsicherheit des Operators bzw. der Homogenität der Keramik bestimmt und liegt nach Erfahrungswerten aus dem DIN Entwurf EN 843-4(2002)¹¹⁶ zwischen 5 und 10 %.

Zur Bestimmung der Bruchzähigkeit werden je nach Größe der Prüflast zwei unterschiedliche Ansätze genutzt. Bei hohen Prüflasten (~ 98N), wie sie Wrba nutzte, ist die Auswertung der Bruchzähigkeit nach Anstis et. al.¹¹⁷ durch den K_{IC} zu benutzen. Bei unseren Messungen hingegen, mit Prüflasten von 27,44 N, wird die Ermittlung der Bruchzähigkeit nach dem „Measurement Good Practice Guide“¹¹⁸ nach Palmqvist empfohlen. Der Unterschied begründet sich in den verschiedenen ausgebildeten Rissmustern (niedrige Prüflast Palmqvist-Risse (F < 49N), hohe Prüflast „Half-penny“-Risse).

Die Palmqvist-Bruchzähigkeit berechnet sich nach:

$$W_G = \frac{F}{T}$$

F = Prüfkraft [N] bzw. [kgf]
T = Summe der Risslängen des Vickershärteeindrucks [mm]
HV = Vickershärte [Nmm⁻²]

$$W_K = 0.0028\sqrt{HV}\sqrt{W_G}$$

W_G = Palmqvistzähigkeit [Nmm⁻¹]
W_K = Palmqvist-Bruchzähigkeit [MNm^{-3/2}]

G1.7: Palmqvist-Zähigkeit und -Bruchzähigkeit

5.8.1 Dispersionskeramik Spinell - Zirconiumnitridoxid

Die durch das Sintern bei 1300°C bzw. 1400°C entstandenen Keramiken weisen unter dem Lichtmikroskop ein homogenes Aussehen auf. Der mit dem Vickershärteprüfer eingebrachte Härteeindruck zeigt eindeutige Rissbildung an den Spitzen des Eindrucks.

Ein Vergleich der Risslängen der Proben ohne Zirconiumnitridoxid und mit den reoxidierten Proben zeigt einen deutlichen Unterschied (s.Abb.159 & Abb.160).

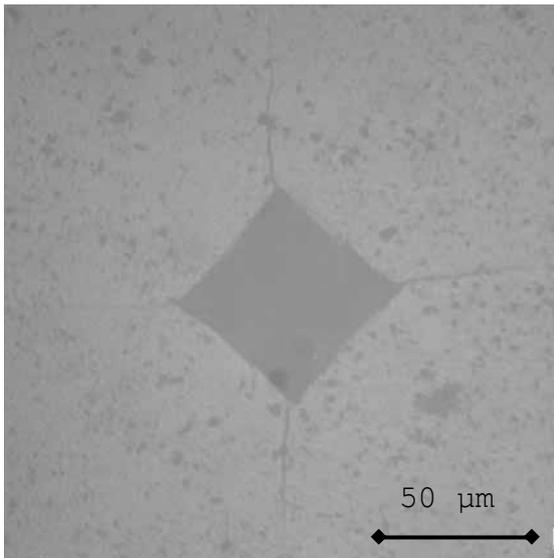


Abb.159: Risslängen von SP10 1300

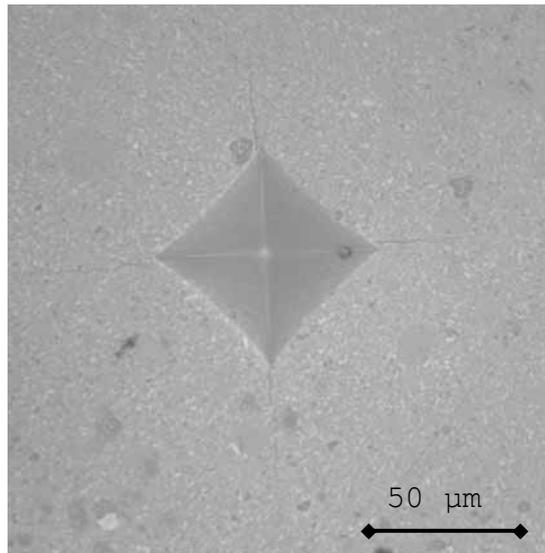


Abb.160: Risslängen von SP20 1400 nach Reoxidation

Die aus den Risslängen ermittelten Vickershärten sind in Abb.161 aufgetragen.

Die Werte auf der Nullachse entsprechen den undotierten Spinellproben und zeigen nur geringe Härtewerte. Innerhalb der Probenreihen ändern sich die Vickershärten nur minimal (Abb.161).

Vergleicht man die Vickershärten der Proben unterschiedlicher Sintertemperaturen (Abb.161-162) sind deutliche Unterschiede zu-

5 Praktischer Teil / ZrO₂ Dispersionskeramiken

erkennen. Dichtemessungen der Proben bestätigten die Vermutung, dass sich unter den gewählten Herstellungsbedingungen (Sinter-temperaturen von 1300° bzw. 1400°C, Zeit 2 h) keine dichte Keramik bildet und deshalb die Vickershärte- werte bei geringerer Sin- tertemperatur niedriger sind (s.5.4.2).

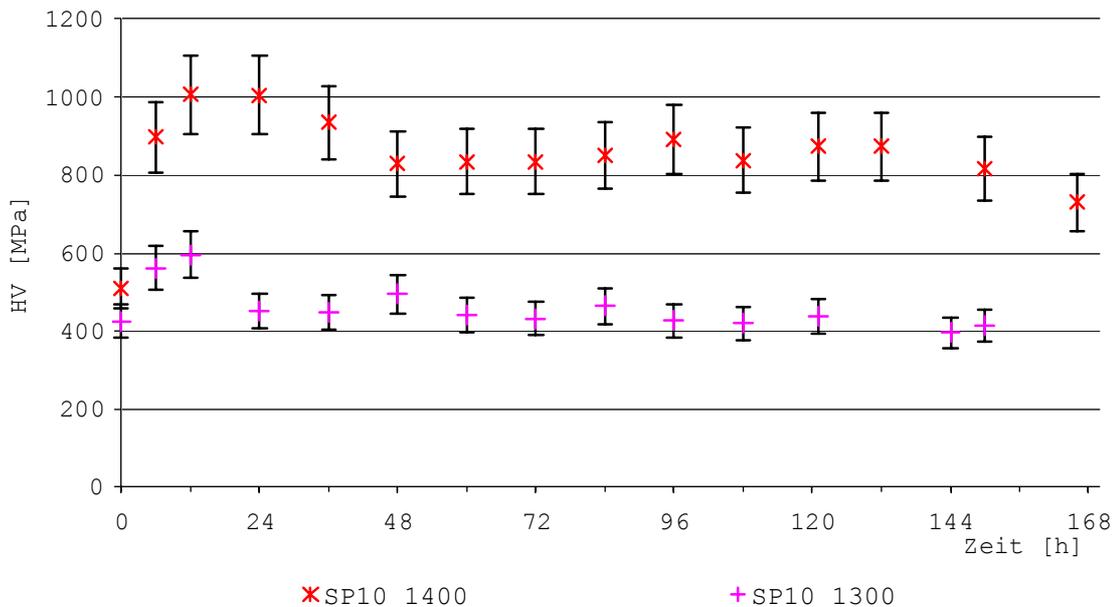


Abb.161: Vickershärten der Proben nach der Reoxidation (SP10 1300 & 1400)

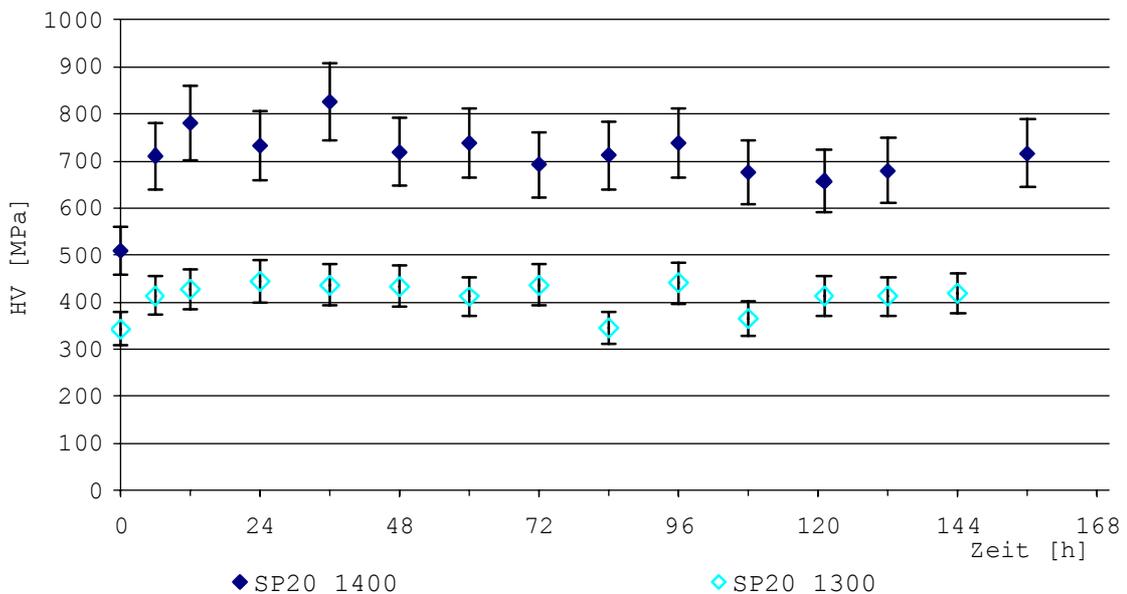


Abb.162: Vickershärten der Proben nach der Reoxidation (SP20 1300 & 1400)

Die Messung der Palmqvist-Bruchzähigkeit W_K lassen einen signifi- kanten Effekt erkennen. Abhängig von der Reaktionszeit zeigt die

Bruchzähigkeit einen Anstieg und fällt dann wieder auf den Ausgangswert ab (Abb.163-164).

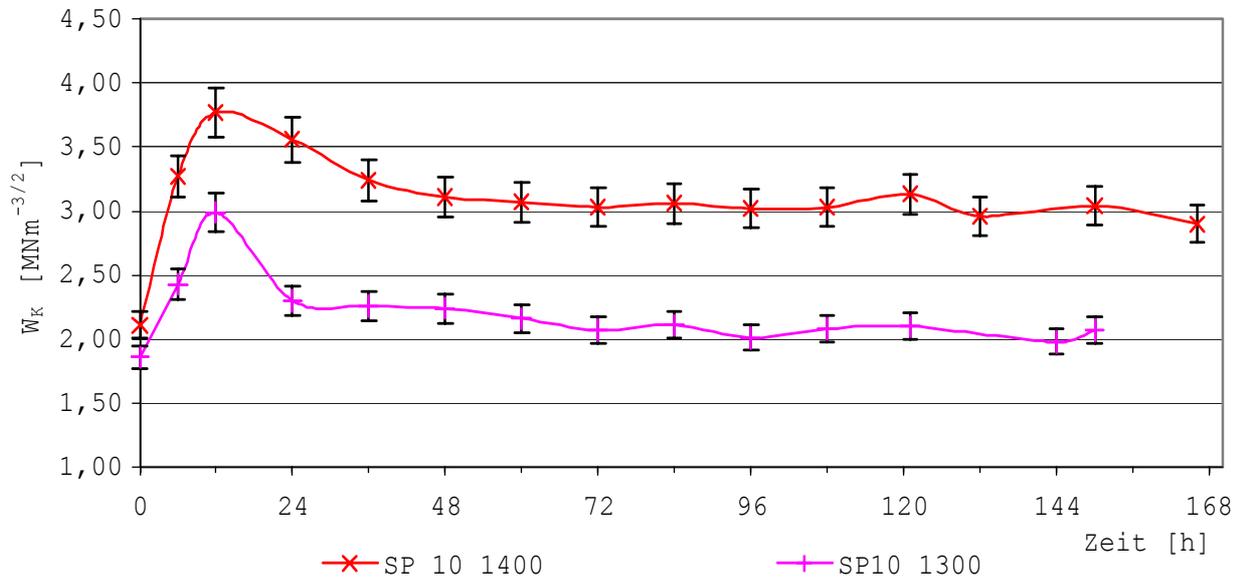


Abb.163: Abh. der Palmqvist-Bruchzähigkeit von der Reoxidationszeit

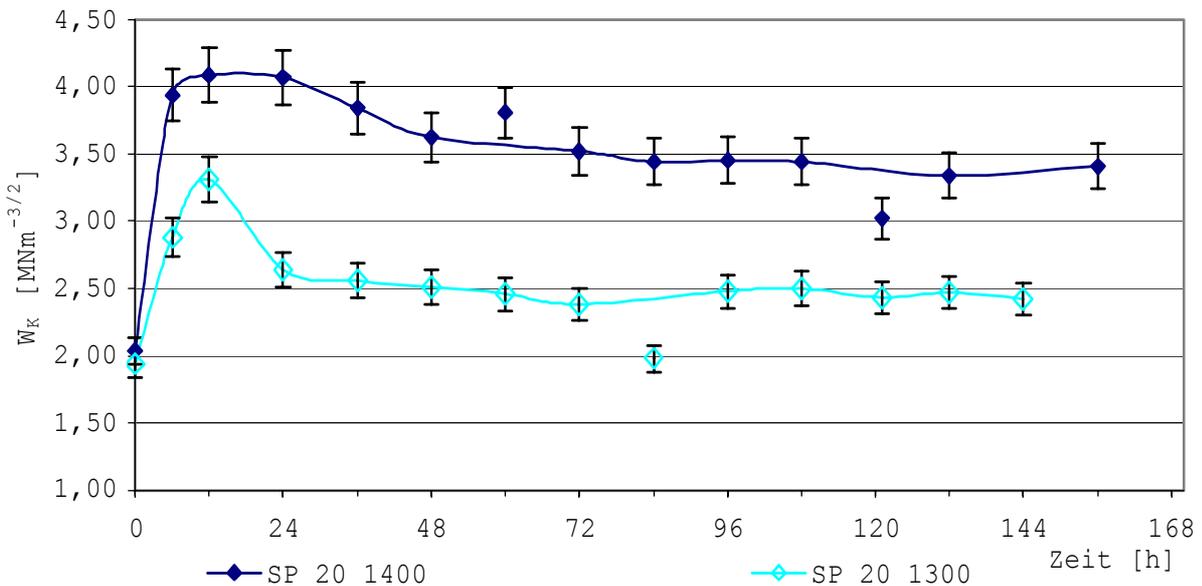


Abb.164: Abh. der Palmqvist-Bruchzähigkeit von der Reoxidationszeit

Der Anstieg kann durch die Oxidation der Oberflächenschicht und der dadurch entstehenden Druckspannung erklärt werden. Nimmt die Umwandlung in den tieferen Schichten zu, bewirkt die dort auftretende Druckspannung ein Aufdrücken der Oberfläche und auch der Risse. Dieser Effekt ist bei den bei 1300°C gesinterten Keramik besonders gut zuerkennen. Hingegen ist bei einer Sinter-

temperatur von 1400°C ein dichteres Gefüge entstanden das einen flacheren Abfall der Auftragung resultiert. Beide Keramiken sind nicht dichtgesintert. Auch der Effekt durch den Dotiergehalt an Zirconiumnitridoxid ist gut zuerkennen. Die mit 20 m-% Zr-O-N dotierten Proben zeigen höhere Palmqvist-Bruchzähigkeiten als die mit 10 m-% dotierten Proben. Dies ist bei der Dotierung eines verstärkenden, härteren Materials zu erwarten und ist in Übereinstimmung mit Wrba's Untersuchungsergebnisen. Zusammenfassend ist festzustellen, dass der von Wrba beobachtete Effekt der Erzeugung einer Druckspannung durch chemische Verstärkung, bei der Spinellkeramik ebenfalls auftritt. Jedoch ist die Verstärkung geringer, da die untersuchten Spinellproben unter den angewandten Bedingungen nicht dichtgesintert waren und dies einen negativen Einfluss auf den Verstärkungseffekt hatte.

5.8.2 Dispersionskeramiken aus Mullit-, C786- und C795- Zirconiumnitridoxid

Die von diesen Systemen gebildeten Keramiken zeigen unter dem Mikroskop eine komplizierte Gefügestruktur mit Glasphase und Poren.

Die Probe besteht aus einem ausgeprägten Gefüge aus Körnern der Ausgangsstoffe und einer dazwischen befindlichen Glasphase sowie Poren. Die erhaltenen Vickershärteeindrücke zeigten an den Ecken des Eindrucks entweder stark mäandrierende oder keine Rissbildung. Auch nach Erhöhung der Prüflast ändert sich das Aussehen der Risse nicht. Es waren im Gegenteil jetzt Ausbrüche am Härteeindruckrand zu sehen, so dass die Auswertung der Risse nach DIN Entwurf EN 843-4(2002)¹¹⁶ nicht möglich war.

6 Zusammenfassung

Im 1. Teil dieser Arbeit wurde ein Überblick zur Nitridierung von kationisch dotierten Einkristallen der Systeme M-Zr-O gegeben ($M = Y^{3+}, Ca^{2+}, Sc^{3+}, Mg^{2+}$).

Zur Bestimmung der optimalen Darstellungsbedingungen wurden die Reaktionstemperaturen (im Bereich von 1500-2000°C) und Reaktionszeiten (1 bis 12 h) variiert.

Im System Y-Zr-O erfolgte bei Nitridierungstemperaturen von 1500/1600°C ein reproduzierbarer Stickstoffeinbau. In den Y-Zr-O-N Proben mit 9,5 mol-% Y_2O_3 wurden maximale Stickstoffgehalte von 2,2 m-% gefunden.

Die Ca-Zr-O-N Einkristalle (15 mol-% CaO) zeigten nach der Nitridierung ein ähnliches Probenverhalten wie die Einkristalle aus dem System Y-Zr-O-N. Die im Kristall auftretende Verfärbung war nicht immer homogen, so dass Untersuchungen zur Homogenität des Ausgangskristalls angestellt wurden. Es wurde nachgewiesen, dass das Ausgangsmaterial schon Inhomogenitäten bei der Dotandenverteilung aufwies. Auch in diesem System konnten die Kristalle bei 1500/1600°C reproduzierbar nitridiert werden. Bei diesen Versuchen wurden Ca-Zr-O-N Proben mit einem Gehalt von max. 1,78 m-% Stickstoff erhalten.

Die Sc-Zr-O-N Einkristalle wiesen bei den Homogenitätsuntersuchungen keine markanten Auffälligkeiten in der Zusammensetzung auf. Nach der Nitridierung traten Verfärbungen des Kristalls und mikroskopisch kleine Risse auf, deren Anzahl mit der Reaktionstemperatur zunahm. Der maximal detektierte Stickstoffgehalt im mit 10 mol-% Sc_2O_3 dotierten Material betrug 1,84 m-%. Der bei 1600°C und 4 h nitridierte Einkristall besitzt eine bisher unbekannte Struktur, deren Metrik mit Röntgenbeugungsmethoden (Synchrotron) aufgeklärt werden konnte. Diese so genannte „neue metastabile ϵ -Phase“ entsteht bei Nitrierungstemperaturen im kubischen Bereich des Phasendiagramms (Abb.13). Auch bei diesem Material ist eine reproduzierbare Nitridierung möglich.

6 Zusammenfassung

Im Mg-Zr-O-N System wurden 3 Dotierungsgehalte untersucht (8, 12, 20 mol-%). Die erhaltenen Einkristalle zeigen analoge Verfärbungen nach der Nitridierung. Es ist jedoch noch nicht verifiziert, ob die angegebenen MgO-Gehalte mit den Gehalten in den Kristallen übereinstimmen, da der Verteilungskoeffizient des Mg^{2+} in der ZrO_2 -Schmelze nicht 1 beträgt. Die bei unseren Untersuchungen verwendeten Kristalle mit niedrigen Dotiergehalten zeigten schon bei der Präparation aus der Kristalldruse eine verschieden starke Trübung. Die Untersuchungsmethoden REM und WDX bestätigten innerhalb der präparierten Kristallscheibe ein gleiches Elementverhältnis, das aber vom für den Kristall angegebenen Wert des eingesetzten Materials zu niedrigeren Gehalt abwich (eingesetzt 12 mol-%; gefunden 8,3 mol-% MgO). Der mit 20 mol-% dotierte Einkristall wies nach 6 h bei $1600^\circ C$ einen Stickstoffgehalt von 1,60 m-% auf. Nach der Nitridierung zeigte dieser kubisch stabilisierte Kristall bei der Röntgenpulveruntersuchung Überstrukturreflexe vom β' -Typ. Die Herstellung dieser β' -Phase in stabilisiertem ZrO_2 ohne eine m- ZrO_2 Nebenphase gelang erstmalig in dieser Arbeit.

Es wurde nachgewiesen, dass aus den kationendotierten ternären Systemen (M-Zr-O) unter Stickstoffatmosphäre die quaternären Spezies (M-Zr-O-N) hergestellt werden können. Der stärkste Stickstoffeinbau (bzw. Austausch gegen O^{2-}) findet bei niedrigen Reaktionstemperaturen im Bereich von $1500-1600^\circ C$ statt. Es sind jedoch gegenüber höheren Reaktionstemperaturen längere Reaktionszeiten (8 h) nötig, um den bei höheren Temperaturen erzielten Stickstoffgehalt zu erreichen. Die erhaltenen Proben sind (wie SIMS Untersuchungen ergaben) homogen in der Stickstoffverteilung, und zeigen kein Aufwachsen der Zr-C-O-N-Schicht. Somit entfällt bei dieser Herstellungstemperatur die aufwendige Probenpräparation.

Bei allen untersuchten Systemen wuchs bei zu drastischen Reaktionsbedingungen (zu hohe Reaktionstemperatur bzw. zu lange Verweilzeit) eine ZrN/Zr-C-O-N-Schicht auf, die zur Zerstörung der

Kristalle führen kann. Die gebildete Schicht mit Natriumchloridstruktur besitzt im Unterschied zum Volumenmaterial (kubische, tetragonal verzerrte Fluoritstruktur) eine andere Dichte. Der Dichteunterschied zwischen der Oberflächenschicht und dem Volumenmaterial führt zu Verspannungen. Ab einer Schichtdicke von 160 μm auf beiden Seiten der Probe zerspringen die Kristalle.

Die gebildete Oberflächenschicht hemmt den Einbau des Stickstoffs stark. Nach der Bildung der Oberflächenschicht führt die Diffusion des im Einkristall eingebauten Stickstoffs zur ZrN-Grenzfläche mit anschließender Reaktion zu ZrN zur Abnahme des Stickstoffgehalts im nitridierten Kristall.

Durch die carbothermische Nitridierung verfärbten sich die vorher farblosen Einkristalle in diesen Systemen nach braun bis schwarz, wobei sie transparent bleiben. Der Grund für den Farbwechsel liegt nicht an der Änderung der Oxidationsstufe der enthaltenen Kationen, wie XPS-Messungen zeigten. Vielmehr wird eine Lokalisierung der Elektronendichte an einer Leerstelle im Kristall mit Ausbildung eines Farbzentrums angenommen. Die Verfärbung ist reversibel und wird durch Erhitzen an der Luft (Reoxidation) rückgängig gemacht. Dabei entstehen im Einkristall poröse Strukturen durch Ausgasen des Stickstoffs bzw. durch Reoxidation durch Sauerstoff. Nach der Reoxidation lagen milchig-weiße Kristalle vor.

Der Stickstoffgehalt steigt in allen Systemen bei isothermen Reaktionsbedingungen und hohen Reaktionstemperaturen von 1600 bzw. 1700°C linear an. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für den Stickstoffeinbau in diesem Temperaturbereich ist nicht die Diffusion, sondern die Bildungsreaktion der für den Stickstoffeinbau notwendigen Spezies (N_2^{2-}), wie Janek⁷² beschreibt.

Die Aktivierungsenergie zum Stickstoffeinbau ins Yttrium-dotierte System (10 mol-% Y_2O_3) beträgt $E_A = 118 \pm 23$ kJ/mol und liegt damit geringfügig über der von Kilo⁷⁸ mit Hilfe von Tracerdiffusionsversuchen ermittelte Aktivierungsenthalpie ($\Delta H_A = 97$ kJ/mol) für den Einbau von Sauerstoffionen.

6 Zusammenfassung

Bei einer Temperatur von 1500°C und kurzen Reaktionszeiten ist eine Abweichung vom linearen Geschwindigkeitsgesetz zu beobachten. In diesem Fall überlagern sich zwei Schritte:

Zuerst bestimmt die Diffusionsreaktion den Stickstoffeinbau in den Kristall, bis die Grenzfläche an adsorbierter Stickstoffspezies verarmt ist. Danach hängt der Stickstoffeinbau von der Bildung dieser Stickstoffspezies ab. Die Bildung der Stickstoffspezies ist eine Reaktion 1. Ordnung. Dieses Ergebnis wird durch die Tracerdiffusionsversuche von Kilo gestützt. Dieser beschreibt einen gekoppelten Diffusion- und Oberflächenaustausch mit einer Reaktionskinetik 1. Ordnung. Diese Kinetik ist die Folge der Austauschreaktion an der Oberfläche, die an den gleichen Adsorptionsplätzen abläuft.

Untersuchungen der Proben mit der Methode der Ionenimplantation bzw. Gasphasendiffusion mit dem stabilen Tracer ^{15}N und anschließender SIMS-Messung bestätigen diesen Befund:

Die Tracerdiffusionsuntersuchungen zeigen, besonders im System Y-Zr-O-N, dass der Stickstoff im Kristallgitter beweglich ist. Schon ab 570°C erfolgt eine schnelle Diffusion der Stickstoffanionen in der Größenordnung der Sauerstoffdiffusion und übertrifft die Sauerstoffdiffusion ab einer Temperatur von ca. 1000°C. Die Phasen im System Y-Zr-O-N können mit Hilfe von Computersimulationen auf der Basis der erhaltenen Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten beschrieben werden. Aus den Untersuchungsergebnissen wurde auf die Verschiebung der einzelnen Gitterbausteine ($\text{Zr}^{4+}/\text{O}^{2-}/\text{N}^{3-}$) um die entstehenden Leerstellen im Gitter geschlossen. In der 1. Sphäre werden die acht die Leerstelle umgebenden Sauerstoffionen zu dieser hin ausgelenkt. Zr^{4+} - und O^{2-} -Ionen in der 2. Koordinationssphäre dagegen bewegen sich von der Leerstelle weg.

Als optimale Nitridierungsbedingungen für die besprochenen Systeme wurden Temperaturen von 1500-1600°C und Reaktionszeiten von 6 bis 10 h ermittelt. Es wurde das von den ZrO_2 -Keramiken bekannte Verhalten beim Stickstoffeinbau wieder gefunden. So stieg der

6 Zusammenfassung

Stickstoffgehalt in den Proben mit der Reaktionszeit zunächst an, stagnierte dann und nahm langsam wieder ab. Die Nitridierungstemperaturen der Einkristalle liegen allgemein 300°C tiefer als die der ZrO₂-Keramiken.

Es ist möglich die Sauerstoffanionen beim Erhitzen der Proben unter Stickstoffatmosphäre in der graphitbeheizten Vakuumsinteranlage kontrolliert gegen Stickstoffanionen unter Bildung von Leerstellen auszutauschen (Ladungserhaltung). Unsere Untersuchungen ergaben, dass in den Systemen M-Zr-O-N mit statistischer Verteilung der Anionenleerstellen der Stickstoff im Gitter beweglich ist und diese Verbindungen somit als Stickstoffionenleiter verwendet werden könnten.

Die in situ-Nitridierung bei der Herstellung von Einkristallen in den quaternären Systemen M-Zr-O-N beim Skull-Schmelzprozess ist bis heute nicht gelungen und wird Aufgabe weiterer Forschung sein müssen.

Der 2. Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der chemischen Keramikverstärkung durch Zirconiumnitridoxide (Zr-O-N).

Die bei unterschiedlichen Abkühlraten entstehenden β' - und β'' -Phasen wurden elektronenmikroskopisch untersucht. Ihr Auftreten lässt sich durch Diffusionsphänomene erklären. Auch der variable Aufbau der β'' -Phase aus Zr₇O₁₄-Einheiten und Bevan-Clustern bzw. deren Subeinheit kann aus der Abkühlgeschwindigkeit der Probe abgeleitet werden. Dabei wurden 2 neue Varianten der β'' -Phase entdeckt und charakterisiert.

Die aus der chemischen Verstärkung resultierende Druckspannung wurde an vier unterschiedlichen Keramiken getestet (Spinell, Mullit, C795, C786).

Der bei der Spinellkeramik gefundene Verstärkungseffekt ist geringer als in den von Wrba⁴ untersuchten, mit Zr-O-N verstärkten, Korundkeramiken. Dies liegt einerseits an den weicheren Ausgangsmaterialien, aber auch daran, dass die untersuchten Keramiken nicht wirklich dichtgesintert waren. Es wurden die von Wrba⁴ gefundenen Ergebnisse bestätigt, dass mit dem Dotiergehalt an

6 Zusammenfassung

Zirconiumnitridoxid die Vickershärte steigt und nach Reoxidation eine Druckspannung an der Oberfläche auftritt.

Ausblick

Der stetig wachsende Energiebedarf der Industrieländer der Erde verlangt nach neuen Energiekonzepten und umweltschonenden Produktionsverfahren. In diesem Sinne müssen völlig neue Wege zur Herstellung von Grundstoffen für die chemische Industrie wie z.B. Ammoniak gesucht werden. So könnte das energie-ineffiziente Haber-Bosch-Verfahren neuen Techniken weichen. Ein Denkansatz ist die Entwicklung von neuartigen Brennstoffzellen zur Ammoniak-synthese.

Der Einsatz von kationendotierten Nitridoxiden des Zirconiums (M-Zr-O-N) als Festelektrolyt ermöglicht eine neue Art von Brennstoffzelle, bei der die Stickstoffleitfähigkeit genutzt werden soll. Die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse sind so vielversprechend, dass mit Kooperationspartnern im Rahmen eines DFG-Projektes ein Prototyp der Brennstoffzelle in den nächsten Monaten getestet wird. Funktioniert die Brennstoffzelle, könnte neben Ammoniak zusätzlich Energie gewonnen werden und würde sich eine völlig neue Möglichkeit der Ressourcennutzung eröffnen.

Ein weiteres einsetzbares Material mit gemischter Anionenleitfähigkeit (N^{3-} und O^{2-}) bei ca. 1000°C ist das kubische TaON mit Fluoritstruktur. Bislang konnte es nicht verwendet werden, da die Sinterfähigkeit im Bereich thermischer Stabilität nicht ausreicht.

Ein neuer Weg zur Erzeugung von Stickstoffionenleitfähigkeit in Festkörpern ist die Substitution auf Zwischengitterplätzen. Ein mögliches System dafür ist Mayenit ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$). In diesem Material mit einem $Ca_{12}Al_{14}O_{32}$ -Netzwerk befindet sich der restliche Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen und zeigt eine hohe Beweglichkeit. Werden diese Ionen gegen Stickstoffionen ausgetauscht, wäre damit der erste reine Stickstoffanionenleiter realisiert.

7 Anhang

7.1 Diffraktogramme

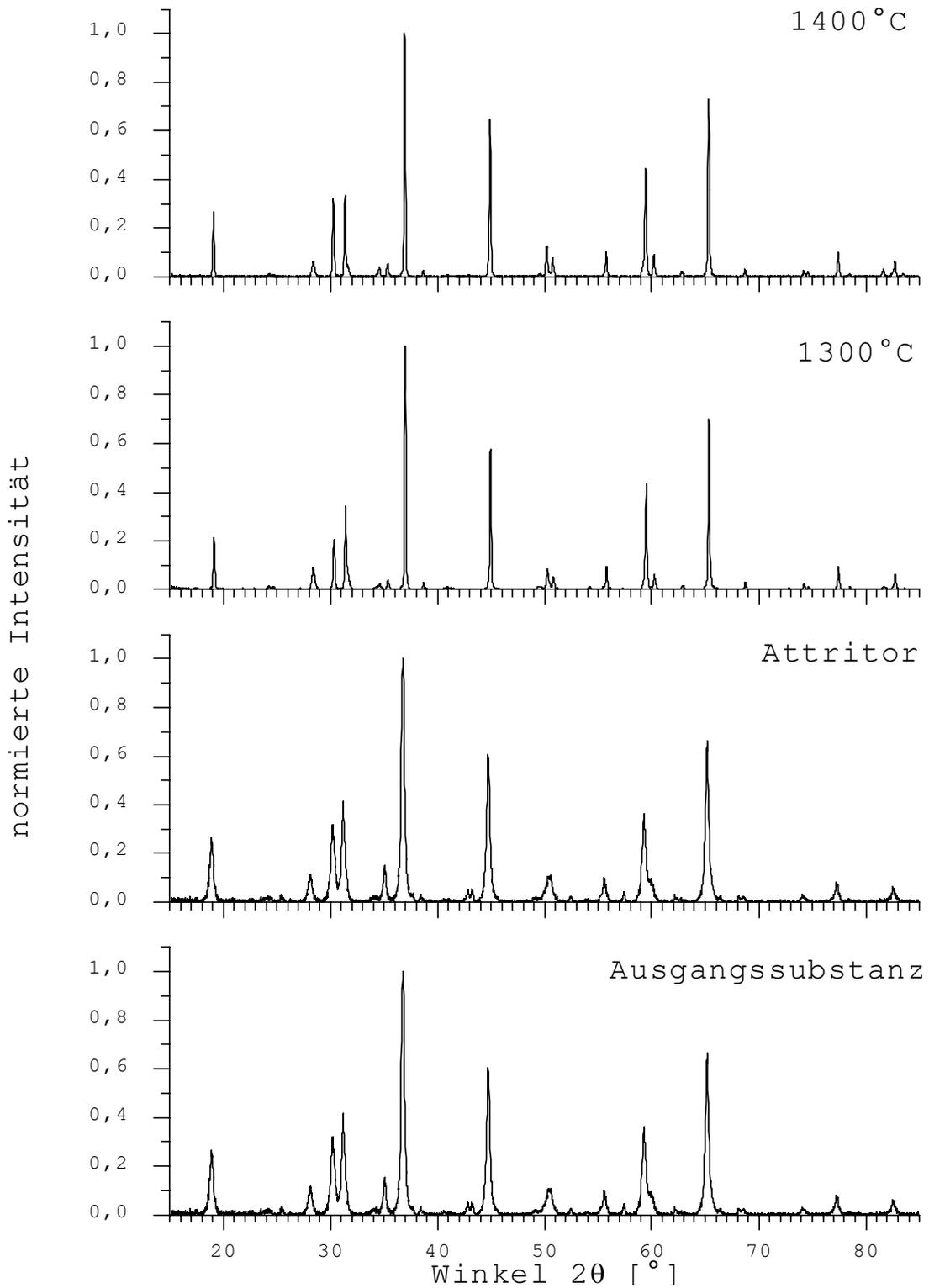


Abb.165: Spinell 10 m-% Zr-O-N

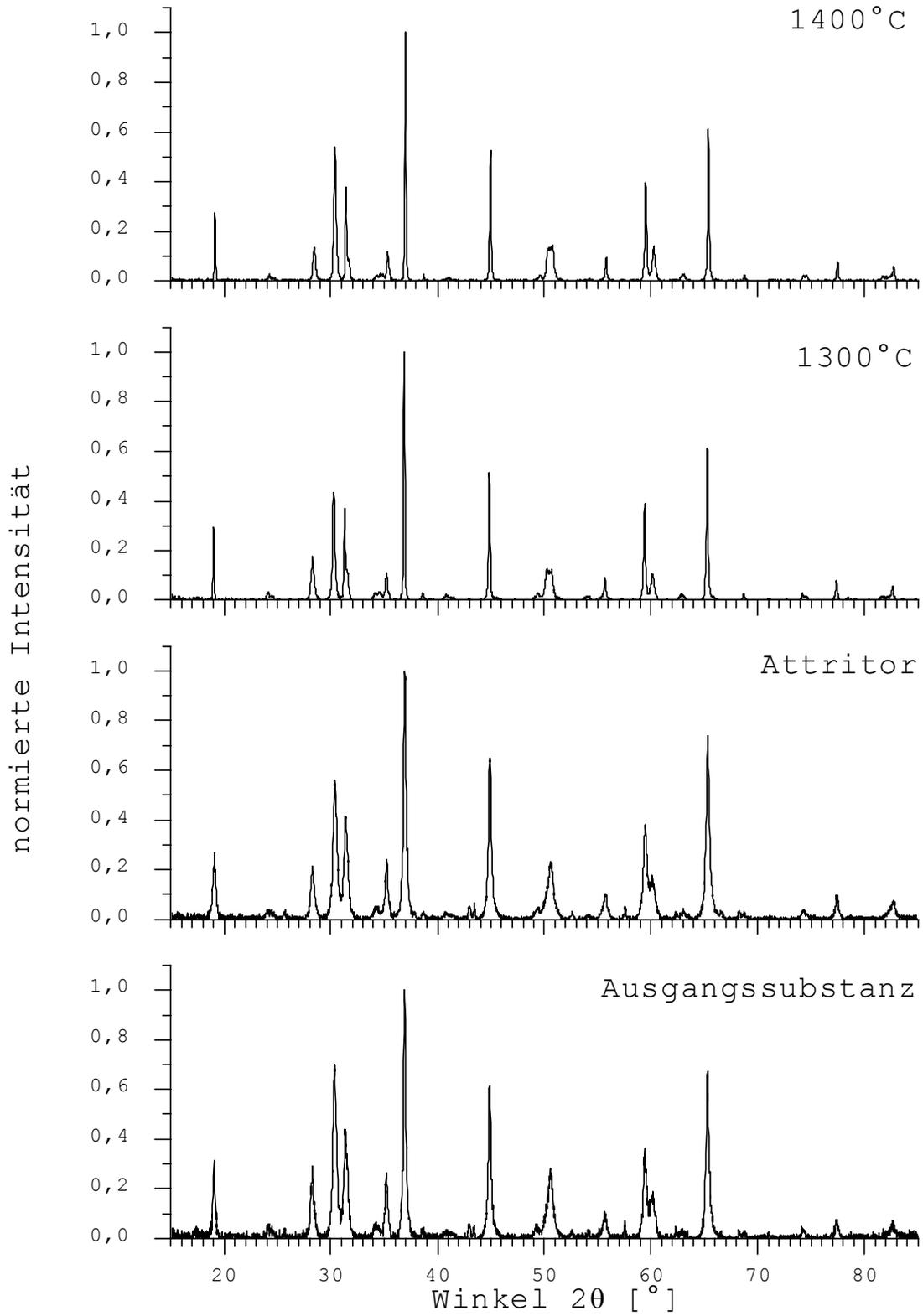


Abb.166: Spinell 20 m-% Zr-O-N

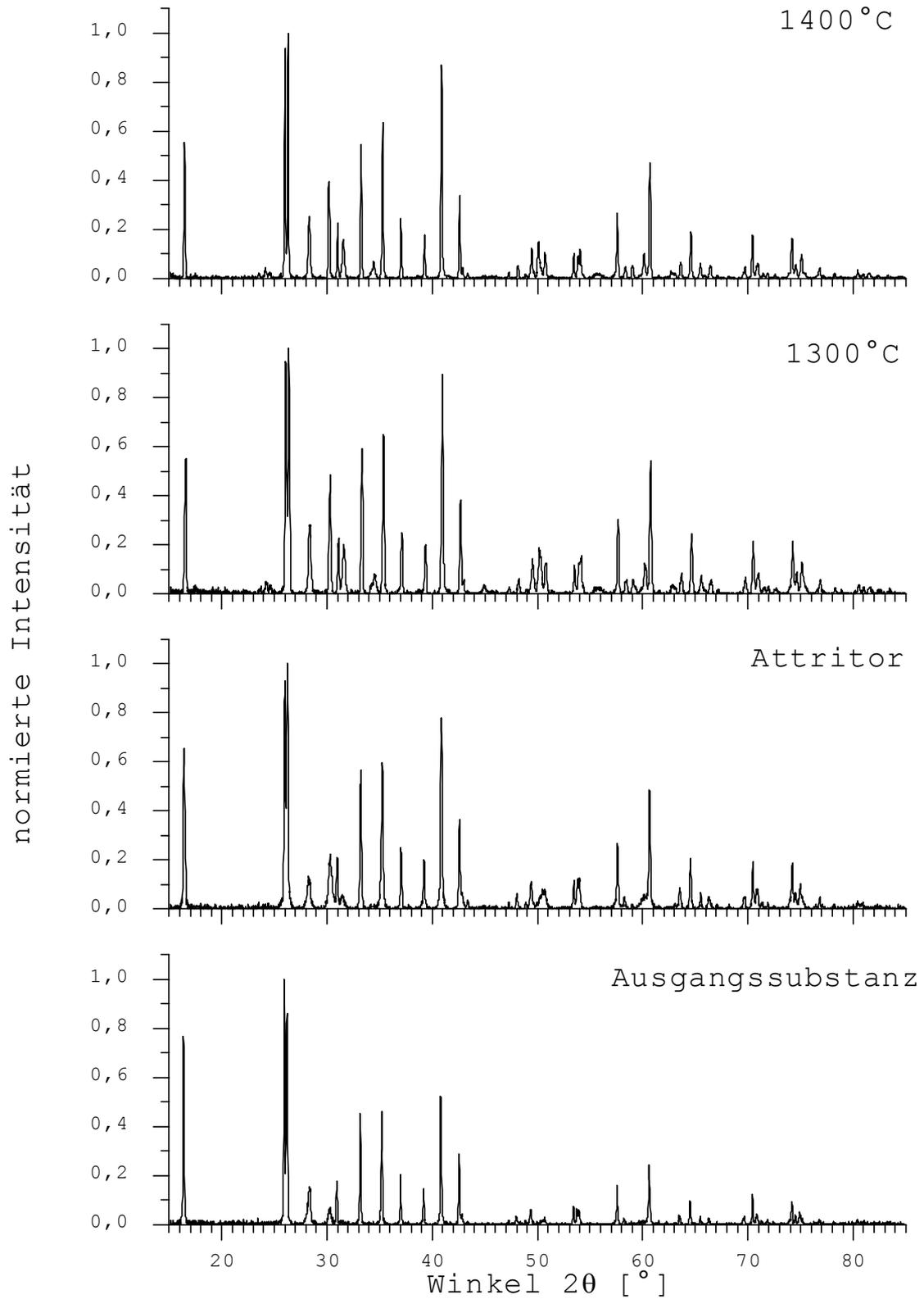


Abb.167: Mullit 10 m-% Zr-O-N

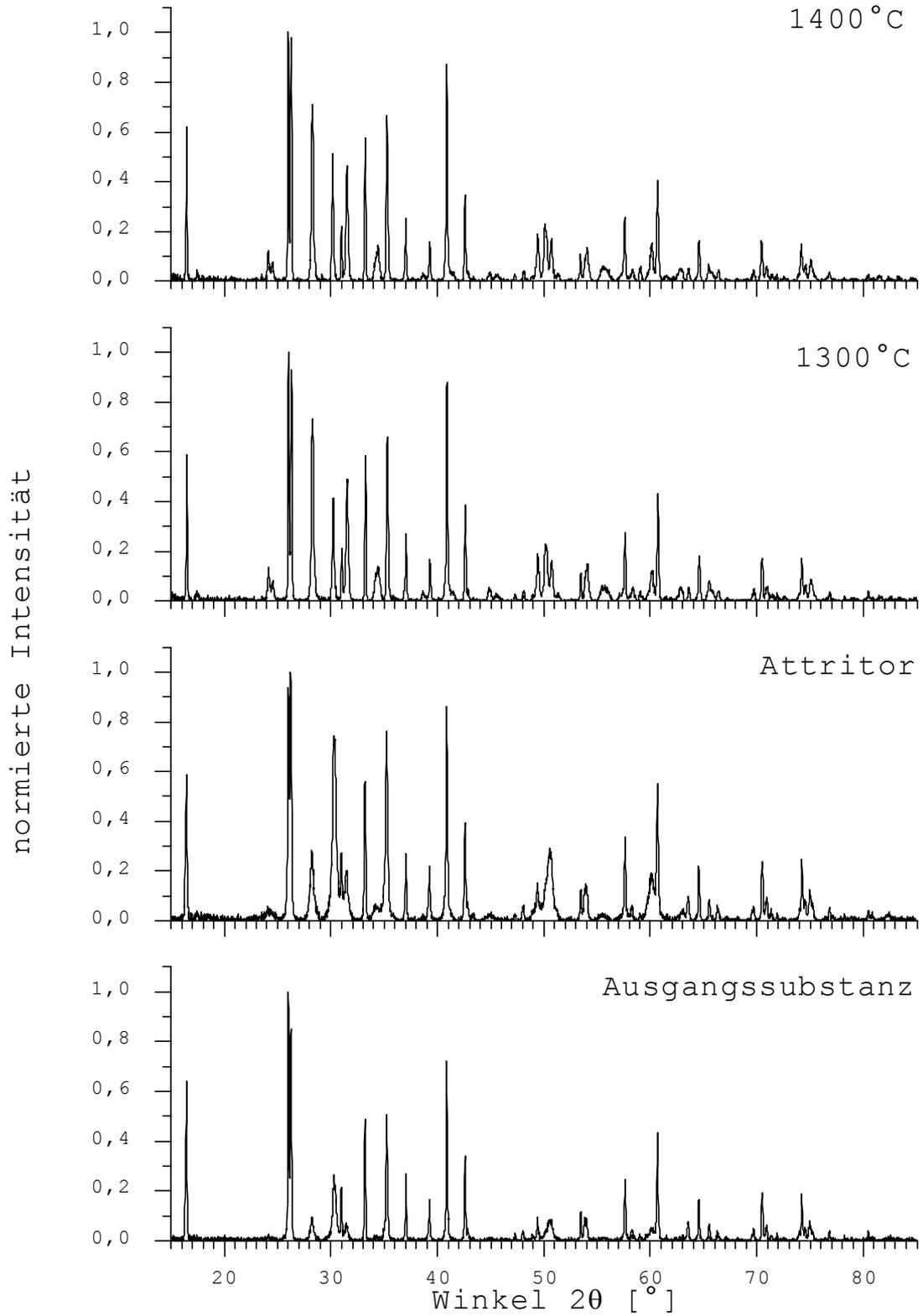


Abb.168: Mullit 20 m-% Zr-O-N

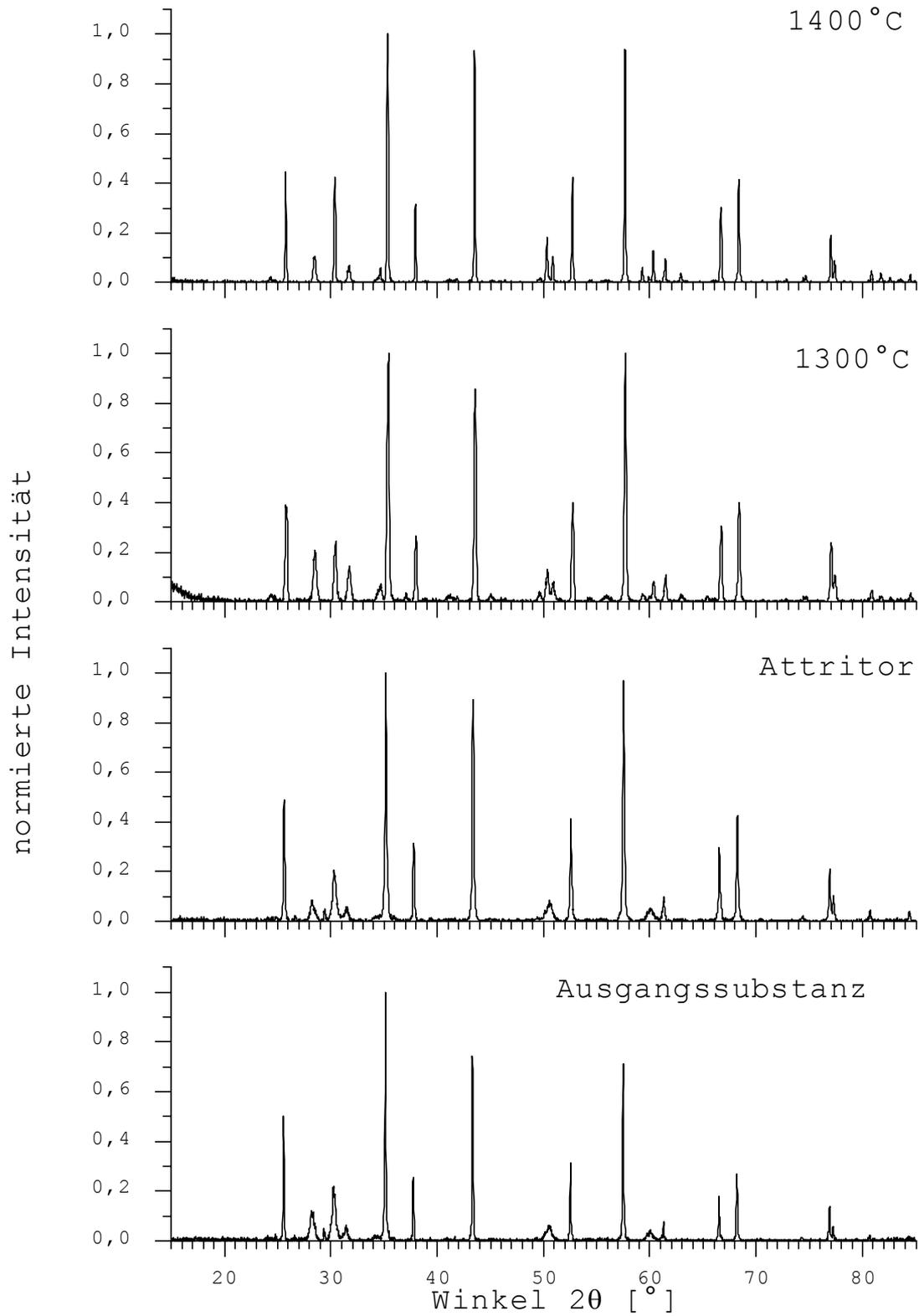


Abb.169: C786 10 m-% Zr-O-N

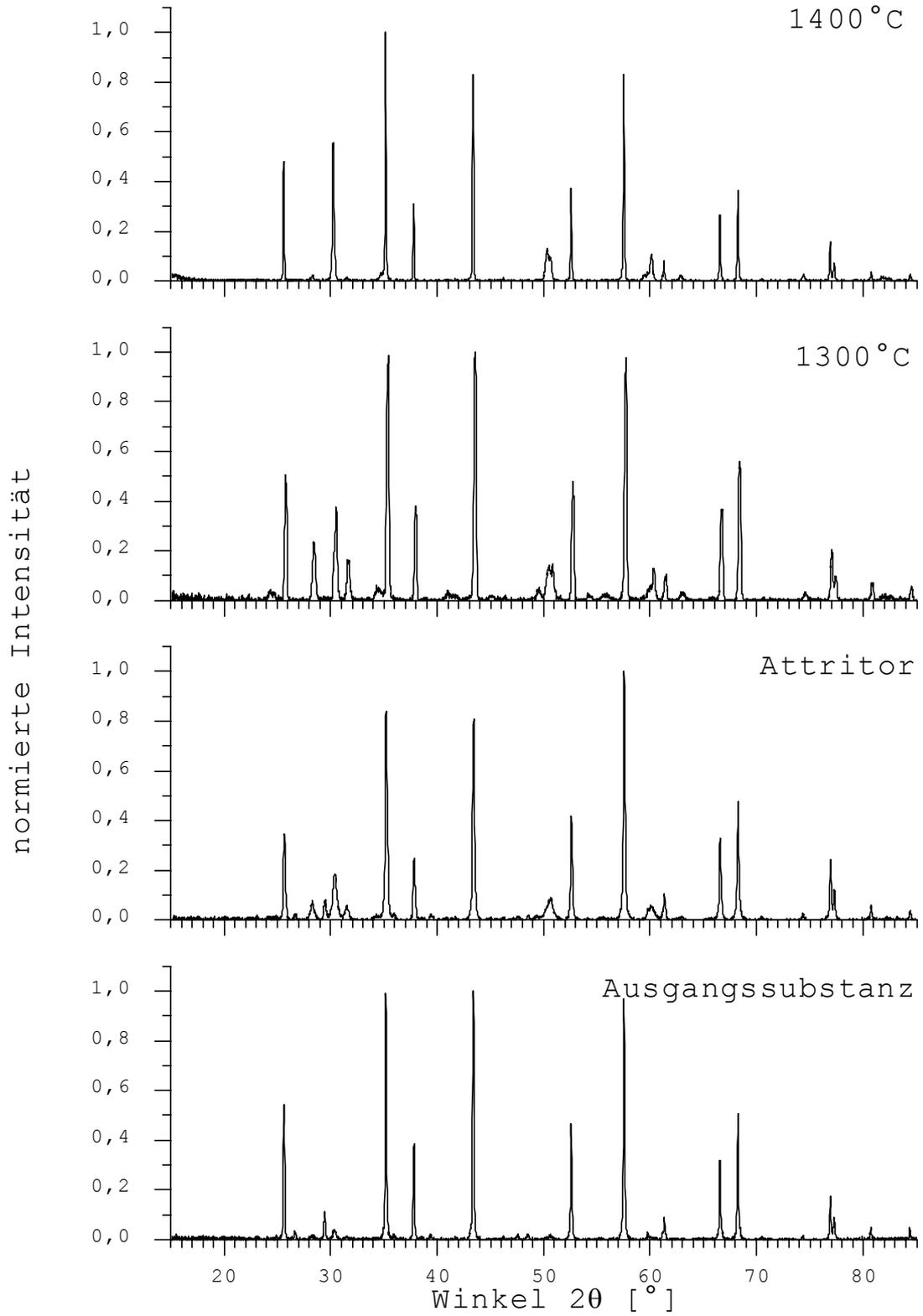


Abb.170: C795 10 m-% Zr-O-N

7. Anhang

7.2 Mögliche Atomkoordinaten für $Zr_4Sc_2O_{11}(V_0)_1$ (Elementarzelle)

Elementarzelle von $Zr_4Sc_2O_{11}(V_0)_1$

RG: P1, $a = 6,30$, $b = 6,30$, $c = 17,5$ [Å], $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $Z = 3$

| | | Elementarzellen-Koordinaten | | | Kartesishe-Koordinaten | | |
|----|------|-----------------------------|--------|--------|------------------------|---------|---------|
| Nr | Atom | x | y | z | x | y | z |
| 1 | Zr1 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | -1,6001 | -2,7714 | -8,7500 |
| 2 | Zr2 | 0,0000 | 0,0000 | 0,5000 | -1,6000 | -2,7713 | 0,0000 |
| 3 | Zr3 | 0,3333 | 0,0000 | 0,6667 | 0,5331 | -2,7713 | 2,9173 |
| 4 | Zr4 | 0,3333 | 0,0000 | 0,1667 | 0,5330 | -2,7714 | -5,8327 |
| 5 | Zr5 | 0,6667 | 0,0000 | 0,3333 | 2,6668 | -2,7713 | -2,9173 |
| 6 | Zr6 | 0,6667 | 0,3333 | 0,0000 | 1,6002 | -0,9241 | -8,7500 |
| 7 | Zr7 | 0,6667 | 0,3333 | 0,5000 | 1,6003 | -0,9240 | 0,0000 |
| 8 | Zr8 | 0,0000 | 0,3333 | 0,1667 | -2,6666 | -0,9240 | -5,8327 |
| 9 | Zr9 | 0,0000 | 0,6667 | 0,8333 | -3,7334 | 0,9240 | 5,8327 |
| 10 | Zr10 | 0,3333 | 0,3333 | 0,3333 | -0,5335 | -0,9240 | -2,9173 |
| 11 | Zr11 | 0,3333 | 0,3333 | 0,8333 | -0,5334 | -0,9239 | 5,8327 |
| 12 | Zr12 | 0,6667 | 0,6667 | 0,6667 | 0,5335 | 0,9240 | 2,9173 |
| 13 | Zr13 | 0,6667 | 0,6667 | 0,1667 | 0,5334 | 0,9239 | -5,8327 |
| 14 | Zr14 | 0,0000 | 0,3333 | 0,6667 | -2,6665 | -0,9239 | 2,9173 |
| 15 | Zr15 | 0,0000 | 0,6667 | 0,3333 | -3,7335 | 0,9239 | -2,9173 |
| 16 | Zr16 | 0,3333 | 0,6667 | 0,0000 | -1,6004 | 0,9238 | -8,7500 |
| 17 | Zr17 | 0,3333 | 0,6667 | 0,5000 | -1,6003 | 0,9240 | 0,0000 |
| 18 | Zr18 | 0,6667 | 0,0000 | 0,8333 | 2,6669 | -2,7712 | 5,8327 |
| 19 | O1 | 0,0000 | 0,0000 | 0,3750 | -1,6000 | -2,7713 | -2,1875 |
| 20 | O2 | 0,0000 | 0,0000 | 0,8750 | -1,6000 | -2,7712 | 6,5625 |
| 21 | O3 | 0,3333 | 0,3333 | 0,7083 | -0,5334 | -0,9239 | 3,6452 |
| 22 | O4 | 0,3333 | 0,3333 | 0,2083 | -0,5335 | -0,9240 | -5,1048 |
| 23 | O5 | 0,3333 | 0,3333 | 0,9584 | -0,5334 | -0,9238 | 8,0220 |
| 24 | O6 | 0,3333 | 0,3333 | 0,4584 | -0,5335 | -0,9240 | -0,7280 |
| 25 | O7 | 0,3333 | 0,6667 | 0,3750 | -1,6003 | 0,9239 | -2,1875 |
| 26 | O8 | 0,3333 | 0,6667 | 0,6250 | -1,6003 | 0,9240 | 2,1875 |
| 27 | O9 | 0,3333 | 0,6667 | 0,1250 | -1,6004 | 0,9239 | -6,5625 |
| 28 | O10 | 0,3333 | 0,6667 | 0,8750 | -1,6003 | 0,9240 | 6,5625 |
| 29 | O11 | 0,0000 | 0,0000 | 0,1250 | -1,6001 | -2,7714 | -6,5625 |
| 30 | O12 | 0,6667 | 0,0000 | 0,7083 | 2,6669 | -2,7712 | 3,6452 |
| 31 | O13 | 0,0000 | 0,6667 | 0,7083 | -3,7334 | 0,9240 | 3,6452 |
| 32 | O14 | 0,3333 | 0,0000 | 0,2917 | 0,5331 | -2,7714 | -3,6452 |
| 33 | O15 | 0,0000 | 0,3333 | 0,2917 | -2,6666 | -0,9240 | -3,6452 |
| 34 | O16 | 0,6667 | 0,0000 | 0,2083 | 2,6668 | -2,7714 | -5,1048 |
| 35 | O17 | 0,0000 | 0,6667 | 0,2083 | -3,7335 | 0,9239 | -5,1048 |
| 36 | O18 | 0,6667 | 0,6667 | 0,7917 | 0,5335 | 0,9240 | 5,1048 |
| 37 | O19 | 0,3333 | 0,0000 | 0,7917 | 0,5331 | -2,7712 | 5,1048 |
| 38 | O20 | 0,0000 | 0,3333 | 0,7917 | -2,6665 | -0,9239 | 5,1048 |
| 39 | O21 | 0,6667 | 0,0000 | 0,9584 | 2,6669 | -2,7712 | 8,0220 |
| 40 | O22 | 0,6667 | 0,6667 | 0,0416 | 0,5334 | 0,9238 | -8,0220 |
| 41 | O23 | 0,3333 | 0,0000 | 0,0416 | 0,5330 | -2,7714 | -8,0220 |
| 42 | O24 | 0,0000 | 0,3333 | 0,0416 | -2,6666 | -0,9241 | -8,0220 |
| 43 | O25 | 0,6667 | 0,0000 | 0,4584 | 2,6668 | -2,7713 | -0,7280 |
| 44 | O26 | 0,0000 | 0,6667 | 0,4584 | -3,7334 | 0,9239 | -0,7280 |
| 45 | O27 | 0,6667 | 0,6667 | 0,5416 | 0,5335 | 0,9240 | 0,7280 |
| 46 | O28 | 0,3333 | 0,0000 | 0,5416 | 0,5331 | -2,7713 | 0,7280 |
| 47 | O29 | 0,0000 | 0,3333 | 0,5416 | -2,6666 | -0,9239 | 0,7280 |
| 48 | O30 | 0,6667 | 0,3333 | 0,6250 | 1,6003 | -0,9239 | 2,1875 |
| 49 | O31 | 0,6667 | 0,3333 | 0,3750 | 1,6003 | -0,9240 | -2,1875 |
| 50 | O32 | 0,6667 | 0,3333 | 0,8750 | 1,6004 | -0,9239 | 6,5625 |
| 51 | O33 | 0,6667 | 0,3333 | 0,1250 | 1,6003 | -0,9240 | -6,5625 |
| 52 | V1□ | 0,6667 | 0,6667 | 0,2917 | 0,5334 | 0,9239 | -3,6452 |
| 53 | V2□ | 0,0000 | 0,0000 | 0,6250 | -1,6000 | -2,7713 | 2,1875 |
| 54 | V3□ | 0,0000 | 0,6667 | 0,9584 | -3,7334 | 0,9241 | 8,0220 |

7. Anhang

7.3 Abbildungen

| | | |
|---------|---|--------|
| Abb.1: | Elementarzelle m-ZrO ₂ | - 7 - |
| Abb.2: | Polyederverknüpfung im m-ZrO ₂ | - 7 - |
| Abb.3: | Elementarzelle t-ZrO ₂ | - 8 - |
| Abb.4: | Polyederverknüpfung im t-ZrO ₂ | - 8 - |
| Abb.5: | Elementarzelle k-ZrO ₂ | - 8 - |
| Abb.6: | Polyederverknüpfung im k-ZrO ₂ | - 8 - |
| Abb.7: | Elementarzelle o-ZrO ₂ | - 9 - |
| Abb.8: | Polyederverknüpfung im o-ZrO ₂ | - 9 - |
| Abb.9: | Phasen im System ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ . (m, t, k) | - 10 - |
| Abb.10: | Phasendiagramm ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ ²¹ | - 10 - |
| Abb.11: | Phasen im System ZrO ₂ -CaO ²⁴ | - 11 - |
| Abb.12: | Phasen im System ZrO ₂ -MgO | - 11 - |
| Abb.13: | Phasen im System ZrO ₂ -Sc ₂ O ₃ ²⁶ | - 11 - |
| Abb.14: | Phasen im System Zr ₃ N ₄ -ZrO ₂ ⁴¹ | - 15 - |
| Abb.15: | Elementarzelle Zr ₃ N ₄ | - 16 - |
| Abb.16: | Polyederverknüpfung im Zr ₃ N ₄ | - 16 - |
| Abb.17: | Zr ₂ N ₂ O (γ-Phase) | - 17 - |
| Abb.18: | Zr ₇ O ₁₄ -Baueinheit | - 20 - |
| Abb.19: | Bevan-Cluster | - 20 - |
| Abb.20: | Elementarzelle β''-Phase | - 21 - |
| Abb.21: | Elementarzelle ZrN | - 23 - |
| Abb.22: | Polyederverknüpfung im ZrN | - 23 - |
| Abb.23: | Röntgenpulverdiffraktometer SIEMENS D 5000 | - 25 - |
| Abb.24: | Neutronendiffraktometer E2/HMI | - 27 - |
| Abb.25: | Vierkreis Neutronen-diffraktometer (5C2) | - 28 - |
| Abb.26: | TEM PHILIPS CM200-FEG (200 kV)/ EELS | - 28 - |
| Abb.27: | SIMS Cameca IMS-3f/5f | - 29 - |
| Abb.28: | Heißgasextraktion | - 30 - |
| Abb.29: | μ-RFA (ArtTax®) | - 31 - |
| Abb.30: | Skull-Tiegel | - 34 - |
| Abb.31: | Tiegel & HF-Spule | - 34 - |
| Abb.32: | HF-Spule | - 34 - |
| Abb.33: | Tiegel mit ZrO ₂ | - 35 - |
| Abb.34: | Zündung | - 35 - |
| Abb.35: | ZrO ₂ -Schmelze | - 35 - |
| Abb.36: | ZrO ₂ -Einkristalle aus dem Skull Schmelzversuch | - 38 - |
| Abb.37: | Untersucher Einkristall | - 38 - |
| Abb.38: | Portionierter Einkristall | - 38 - |
| Abb.39: | MgO-ZrO ₂ | - 39 - |
| Abb.40: | Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ /N ₂ | - 39 - |
| Abb.41: | MgO-ZrO ₂ /(N ₂ ;H ₂) | - 39 - |
| Abb.42: | Y-Zr-O Crystec | - 40 - |
| Abb.43: | Y-Zr-O (9,5 mol-% Y ₂ O ₃) | - 40 - |
| Abb.44: | Vakuumsinteranlage FSW | - 41 - |
| Abb.45: | Probenhalter mit Graphittiegel | - 41 - |
| Abb.46: | Probenfixierung | - 42 - |
| Abb.47: | Probenreinigung | - 42 - |
| Abb.48: | Labopol 5 | - 42 - |
| Abb.49: | 1500°C, 1600°C, 1700°C, 1800°C, 1900°C / 2 h | - 45 - |

7. Anhang

| | | |
|---------|--|--------|
| Abb.50: | Probenreihe-2 Nitridierung bei 1500°C / (2-12 h) | - 46 - |
| Abb.51: | Probenreihe-1 1500°C (Stickstoffgehalte in m-%) | - 47 - |
| Abb.52: | Probenreihe-2 1500°C (Stickstoffgehalte in m-%) | - 47 - |
| Abb.53: | Vergleich der mittleren Stickstoffgehalte [m-%] Probenreihen-1 und -2 | - 48 - |
| Abb.54: | Nitridierung bei 1500°C Ausrichtung (100) | - 49 - |
| Abb.55: | Nitridierung bei 1500°C Ausrichtung (111) | - 50 - |
| Abb.56: | Probenreihe-2 Nitridierung bei 1600°C / (1-8 h) | - 51 - |
| Abb.57: | Probenreihe-1 1600°C | - 52 - |
| Abb.58: | Probenreihe-2 1600°C | - 53 - |
| Abb.59: | Vergleich der Probenreihen-1 und -2 | - 53 - |
| Abb.60: | Nitridierung bei 1600°C Ausrichtung (100) | - 54 - |
| Abb.61: | Nitridierung bei 1600°C Ausrichtung (111) | - 55 - |
| Abb.62: | Probenreihe-2 Nitridierung bei 1700°C | - 56 - |
| Abb.63: | Probenreihe-1 1700°C (Stickstoffgehalte in m-%) | - 57 - |
| Abb.64: | Nitridierung bei 1700°C Ausrichtung (100) | - 58 - |
| Abb.65: | Nitridierung bei 1700°C Ausrichtung (111) | - 59 - |
| Abb.66: | 1900°C Ausrichtung (100) | - 60 - |
| Abb.67: | 1800°C Ausrichtung (100) | - 60 - |
| Abb.68: | 1900°C Ausrichtung (111) | - 61 - |
| Abb.69: | 1800°C Ausrichtung (111) | - 61 - |
| Abb.70: | Grenzfläche der Oberflächenschicht zum Einkristall | - 62 - |
| Abb.71: | k-ZrO ₂ (Fluoritstruktur) | - 62 - |
| Abb.72: | ZrN (NaCl-Struktur) | - 62 - |
| Abb.73: | EEL-Spektren der Matrix des Y-Zr-O-N Einkristalls | - 63 - |
| Abb.74: | EEL-Spektren der Domäne des Y-Zr-O-N Einkristalls | - 63 - |
| Abb.75: | Sauerstoffverteilung an der Grenzfläche | - 63 - |
| Abb.76: | Matrix (Y-Zr-O) | - 64 - |
| Abb.77: | Grenzbereich ZrN (Domäne)/ Y-Zr-O (Matrix) | - 64 - |
| Abb.78: | Grenzfläche Y-Zr-O-N / ZrN | - 65 - |
| Abb.79: | Grenzfläche Y-Zr-O-N / ZrN | - 65 - |
| Abb.80: | ungeordnete Grenzfläche | - 65 - |
| Abb.81: | Grenzfläche mit Domänen | - 65 - |
| Abb.82: | Y-Zr-O, Argonatmosphäre (1700 °C / 2 h) | - 66 - |
| Abb.83: | XPS-Spektrum des Zr3d-Bereiches | - 66 - |
| Abb.84: | Ausrichtung (100) | - 69 - |
| Abb.85: | Ausrichtung (111) | - 69 - |
| Abb.86: | Stickstoffgehalt in Abhängigkeit von der Reaktionszeit | - 70 - |
| Abb.87: | Umsatzgrad [α] gegen die Nitridierungszeit | - 71 - |
| Abb.88: | Arrheniusplot zur Bestimmung von E _A | - 71 - |
| Abb.89: | Diffuse Streuung | - 74 - |
| Abb.90: | Leerstelle (V ₀) mit Umgebung | - 74 - |
| Abb.91: | Diffuse Streuung Y-Zr-O-(N) | - 75 - |
| Abb.92: | ¹⁵ N-Tiefenprofil der N-Selbstdiffusion in Y-Zr-O-N bei 673°C | - 79 - |
| Abb.93: | Temperaturabh. der Diffusionskoeffizienten | - 80 - |

7. Anhang

| | | |
|----------|---|---------|
| Abb.94: | Arrheniusauftragung der Selbstdiffusion in Y-Zr-O-(N) | - 81 - |
| Abb.95: | SIMS-Tiefenprofil der Probe Y-Zr-O-(¹⁵ N) (Oberflächenbereich) | - 83 - |
| Abb.96: | Abh. des ¹⁵ N-Oberflächenaustauschkoeffizienten vom Sauerstoffpartialdruck bei 800 C (p(N ₂) = 200 mbar) | - 84 - |
| Abb.97: | Ca-Zr-O-N Einkristall 1500°C / 6 h | - 85 - |
| Abb.98: | Ca-Zr-O-N Einkristall 1600 °C / 6 h | - 86 - |
| Abb.99: | 1700 °C Reaktionszeit 2 h | - 87 - |
| Abb.100: | 1700 °C Reaktionszeit 3 h | - 87 - |
| Abb.101: | 1700 °C Reaktionszeit 4 h | - 87 - |
| Abb.102: | 1700 °C Reaktionszeit 6 h | - 87 - |
| Abb.103: | Stickstoffgehalt der nitridierten Proben (1700°C) | - 88 - |
| Abb.104: | 1850° C Reaktionszeit 1 h | - 89 - |
| Abb.105: | 1800° C Reaktionszeit 2 h | - 89 - |
| Abb.106: | Polarisationsmikroskopische Untersuchung der Ca-Zr-O-Einkristalle | - 90 - |
| Abb.107: | Homogenitätsprüfung mit der μ-RFA (1700°C/3 h) | - 90 - |
| Abb.108: | Sc-Zr-O-N (6 h) / Durchlicht | - 92 - |
| Abb.109: | Sc-Zr-O-N (8 h) / Durchlicht | - 92 - |
| Abb.110: | Sc-Zr-O-N (1600°C / 4 h) | - 93 - |
| Abb.111: | Al-Sc-Zr-O-N (1600°C / 4 h) | - 93 - |
| Abb.112: | Sc-Zr-O-N (1700°C) | - 93 - |
| Abb.113: | Al-Sc-Zr-O-N (1700°C) | - 93 - |
| Abb.114: | Stickstoffgehalt der nitridierten Proben (1600,1700°C) | - 94 - |
| Abb.115: | Zr _{0.82} Sc _{0.18} O _{1.91} Überstrukturreflexe | - 95 - |
| Abb.116: | Sc-Zr-O | - 96 - |
| Abb.117: | Sc-Zr-O-N (ε-Phase) | - 96 - |
| Abb.118: | Gruppe-Untergruppebeziehung | - 98 - |
| Abb.119: | A ₄ X ₇ -Koordination um eine Leerstelle (V ₀) im Fluoritgitter | - 99 - |
| Abb.120: | Strukturvorschlag für Zr ₄ Sc ₂ O ₁₁ (A ₆ X ₁₁) | - 100 - |
| Abb.121: | Einkristalle im System Mg-Zr-O | - 101 - |
| Abb.122: | Kristalldruse Mg-Zr-O | - 102 - |
| Abb.123: | Mg-Zr-O verschiedene Vergrößerungen | - 103 - |
| Abb.124: | Mg-Zr-O-N (8 mol-%) / Durchlicht | - 104 - |
| Abb.125: | Mg-Zr-O-N (12 mol-%) / Durchlicht | - 104 - |
| Abb.126: | Mg-Zr-O-N (20 mol-% MgO) / Durchlicht | - 104 - |
| Abb.127: | Mg-Zr-O-N (20 mol-% MgO) / poliert/ Durchlicht | - 104 - |
| Abb.128: | β'-Überstruktur Mg-Zr-O-N | - 105 - |
| Abb.129: | Nitridierte ZrO ₂ Proben | - 110 - |
| Abb.130: | Gesäuberte ZrO ₂ Proben | - 110 - |
| Abb.131: | Röntgenbeugungsdiagramm einer nitridierten Probe | - 111 - |
| Abb.132: | Nadelförmiges t- u. m-ZrO ₂ | - 112 - |
| Abb.133: | Stabförmiges m-ZrO ₂ | - 112 - |
| Abb.134: | m-ZrO ₂ in der β''-Matrix | - 112 - |

7. Anhang

| | |
|---|---------|
| Abb.135: Nadelförmige Anordnung von m-ZrO ₂ der β''-Phase (alternierend) | - 113 - |
| Abb.136: Kontraststreifen in der modulierten β''-Phase | - 114 - |
| Abb.137: Mit CERIUS berechnete Kontrastmodulation abh. von der Probendicke | - 115 - |
| Abb.138: MUT ROKS-V1800 | - 116 - |
| Abb.139: Modulierte β''-Phase | - 117 - |
| Abb.140: Modulierte β''-Phase | - 117 - |
| Abb.141: Zr-O-N langsam abgekühlt | - 117 - |
| Abb.142: Zr-O-N schnell abgekühlt 18% | - 117 - |
| Abb.143: Modulationen der β''-Phase in Abh. von den versch. Stapelvarianten | - 119 - |
| Abb.144: β'-Phase (R $\bar{3}$) | - 120 - |
| Abb.145: β''-Phase (P $\bar{3}$) | - 120 - |
| Abb.146: β'-(R $\bar{3}$) | - 121 - |
| Abb.147: β''-(P $\bar{3}$) | - 121 - |
| Abb.148: Spinell Sinterversuche unter Stickstoffatmosphäre | - 123 - |
| Abb.149: Mullit Sinterversuche unter Stickstoffatmosphäre | - 124 - |
| Abb.150: C786 Sinterversuche unter Stickstoffatmosphäre | - 125 - |
| Abb.151: C795 Sinterversuche unter Stickstoffatmosphäre | - 125 - |
| Abb.152: Pulverisette 7 | - 126 - |
| Abb.153: Dispersionskeramiken Mullit, Spinell, C795, C786 | - 127 - |
| Abb.154: Probeneinbettung | - 127 - |
| Abb.155: Polieren der Proben | - 127 - |
| Abb.156: Proben vor der Oxidation | - 129 - |
| Abb.157: Reoxidation der Proben bei 900°C | - 129 - |
| Abb.158: Vickershärteprüfer | - 130 - |
| Abb.159: Risslängen von SP10 1300 | - 132 - |
| Abb.160: Risslängen von SP20 1400 nach Reoxidation | - 132 - |
| Abb.161: Vickershärten der Proben nach der Reoxidation (SP10 1300 & 1400) | - 133 - |
| Abb.162: Vickershärten der Proben nach der Reoxidation (SP20 1300 & 1400) | - 133 - |
| Abb.163: Abh. der Palmqvist-Bruchzähigkeit von der Reoxidationszeit | - 134 - |
| Abb.164: Abh. der Palmqvist-Bruchzähigkeit von der Reoxidationszeit | - 134 - |
| Abb.166: Spinell 10 m-% Zr-O-N | - 142 - |
| Abb.167: Spinell 20 m-% Zr-O-N | - 143 - |
| Abb.168: Mullit 10 m-% Zr-O-N | - 144 - |
| Abb.169: Mullit 20 m-% Zr-O-N | - 145 - |
| Abb.170: C786 10 m-% Zr-O-N | - 146 - |
| Abb.171: C795 10 m-% Zr-O-N | - 147 - |

7. Anhang

7.4 Tabellen

| | | |
|---------|---|---------|
| Tab.1: | Verbindungen im System Zr_3N_4 - ZrO_2 | - 14 - |
| Tab.2: | Vgl. beider SIMS-Geräte | - 29 - |
| Tab.3: | Syntheseparameter für das Y-Zr-O-N | - 44 - |
| Tab.4: | Syntheseparameter für das Ca-Zr-O-N | - 44 - |
| Tab.5: | Syntheseparameter für das Sc-Zr-O-N | - 44 - |
| Tab.6: | Syntheseparameter für das Mg-Zr-O-N | - 44 - |
| Tab.7: | Yttrium-dotierte nitridierte ZrO_2 -Einkristalle | - 78 - |
| Tab.8: | Mittelwerte des Stickstoffgehalts der bei $1700^\circ C$ nitridierten Proben | - 88 - |
| Tab.9: | Phasen im Sc-Zr-O | - 97 - |
| Tab.10: | Superzellen der β'' -Phase | - 118 - |
| Tab.11: | Dispersionskeramik vor und nach dem Sintern | - 128 - |

7.5 Reaktionsgleichungen

| | | |
|----------|---|--------|
| Rktgl.1: | Einbaugleichungen der Kationen | - 3 - |
| Rktgl.2: | Einbaugleichung für Stickstoff | - 3 - |
| Rktgl.3: | Darstellung von Zr_3N_4 | - 15 - |
| Rktgl.4: | Darstellung (1) von $Zr_7N_4O_8$ | - 19 - |
| Rktgl.5: | Darstellung (2) von $Zr_7N_4O_8$ | - 19 - |
| Rktgl.6: | Reaktion von $ZrN_{4x/3}O_{2-2x}$ an der Luft | - 22 - |

7.6 Gleichungen

| | | |
|-------|--|---------|
| Gl.1: | Bestimmung des ^{15}N -Diffusionskoeffizienten | - 79 - |
| Gl.2: | Arrheniusanpassung | - 79 - |
| Gl.3: | Stickstoffaustauschkoeffizient der Oberfläche | - 83 - |
| Gl.4: | Stickstoffaustauschkoeffizient der Oberfläche (1.Ordnung) | - 84 - |
| Gl.5: | ^{15}N -Oberflächenaustauschkoeffizient | - 84 - |
| Gl.6: | Quantitative Phasenanalyse | - 131 - |
| Gl.7: | Palmqvist-Zähigkeit und -Bruchzähigkeit | - 132 - |

7.7 Geräte

Diffraktometer

D 5000 X-Ray $2\theta/\theta$ SIEMENS
SIEMENS AG
AUT E 354
Postf.: 211262
Östliche Rheinbrückenstr. 50
D-7500 Karlsruhe 21

7. Anhang

Heißgasextraktion

TE/EF-300
LECO Instruments GmbH
Marie-Bernays-Ring 31
D-41199 Mönchengladbach

Vickershärtebestimmung

FINOTEST 38536
FRANK Prüfgeräte GmbH
Weinheimer Strasse 6
D-69488 Birkenau

TEM / EELS

Philips CM200 FEG electron microscope
FEI Deutschland GmbH
Mr. Markus Wild
E-mail: Markus.Wild@de.feico.com

μ -RFA

ArtTax
Röntec GmbH
Schwarzschildstrasse 12
D-12489 Berlin

Mikroskop Leica

MZ-8
Leica Microsystems AG
Ernst-Leitz-Strasse 17-37
D-35578 Wetzlar

Isostatische Presse

LB-2-12-5 & LR 4-08-03
(Inhalt 1,5l, Betriebsdruck 400 bar)
Hofer Hochdrucktechnik
Ruhrorter Straße 45
D-45478 Mülheim an der Ruhr

Minitom (Diamantsäge)

Labopol 5 mit LaboForce 1 (Schleifftisch)

Struers GmbH Deutschland
Karl-Arnold-Str. 13B
D-47877 Willich

ISOMED 2000 PRECISION SW (Diamantsäge)

Modell Nr.: 118-2480
Buehler GmbH
In der Steele 2
D-40599 Düsseldorf

7. Anhang

Vakuumsinteranlage

FSW 100/150-2200LA/PS
FCT Anlagenbau GmbH
Höhnbacher Straße
D-96515 Sonneberg

Labor-Hochtemperaturofen

ROKS-V 1800
MUT - ADVANCED HEATING GmbH
Fritz-Winkler-Str. 1-2
D-07749 Jena

Kammerofen

HT 04/17
Nabertherm
Bahnhofstr. 20
D-28865 Lilienthal/Bremen

Kugelmühle

Pulverisette 0 (Analysette 3)
Pulverisette 6
FRITSCH GmbH
Industriestraße 8
D-55743 Idar-Oberstein

Attritor

NETZSCH-Labor-Rührwerksmühle PE 075
NETZSCH-Feinmahltechnik GmbH
Postfach 1460
D-95088 Selb

Partikelgrößenbestimmung

Helos BF
Sympatec GmbH
System-Partikel-Technik
Am Pulverhaus 1
D-38678 Clausthal-Zellerfeld

Sartorius Waage

Typ 2254
Sartorius AG
Weender Landstrasse 94-108
D-37075 Göttingen

7.8 Literaturverzeichnis

- ¹ R. Stevens: Introduction to zirconia. Magnesium Elektron Publication No. 113, Manchester, (1986)
- ² L. Michalowsky: Neue Keramische Werkstoffe. (Hrsg.) Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, (1994)
- ³ F.D. Kröger: The chemistry of imperfect crystals, Amsterdam, (1964)
- ⁴ J. Wrba: Keramiken auf der Basis von Zirconiumnitridoxiden. (Diss.), Würzburg, (1997)
- ⁵ D.K. Smith; H.W. Newkirk: The crystal structure of Baddeleyite (monoclinic ZrO₂) and its relation to the polymorphism to ZrO₂. *Acta. Cryst.*, **18**, (1965), 983 - 91
- ⁶ G. Teufer: The crystal structure of tetragonal ZrO₂. *Acta. Cryst.*, **15**, (1962), 1187
- ⁷ D.K. Smith; C.F. Cline: Verification of the existence of cubic zirconia at high temperature. *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, (1962), 249
- ⁸ D.N. Wang; Y.-Q. Guo; K.-M. Liang,; K. Tao,: Crystal structure of zirconia by Rietveld refinement. *Science in China*, **42**, (1999), 80 - 86
- ⁹ N. Igawa; Y. Ishii: Crystal structure of metastable tetragonal zirconia up to 1473 K. *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, (2001), 1169 - 71
- ¹⁰ C.N.R. Rao; K.J. Rao: Phasetransitions in solids; Mc Graw-Hill Inc., (1978), 133 - 43
- ¹¹ F. Frey; H. Boysen; T. Vogt: Neutron powder investigation of the monoclinic to tetragonal phase transformation in undoped zirconia. *Acta. Cryst.*, **B46**, (1990), 724 - 30
- ¹² H. Boysen; F. Frey; T. Vogt: Neutron powder investigation of the tetragonal to monoclinic phase transformation in undoped zirconia. *Acta. Cryst.*, **B47**, (1991), 881 - 86

- ¹³ R.C. Garvie: Zirconiumdioxide and some of its binary systems. „High temperature oxides Part II“, A.M. Alper (Hrsg.), Academic Press, (1970), 117 - 66
- ¹⁴ P. Bouvier; E. Djurado; G. Lucazeau; T. Le Bihan: Highpressure structural evolution of undoped tetragonal nanocrystalline zirconia, *Physical Review B - Condensed Matter and Material Physics*, **63(13)**, (2000), 8731 - 37
- ¹⁵ B.C. Muddle; R.H.J. Hannik: "Phase Transformation Involving an Orthorombic Phase in Mg-PSZ"; S. Somiya et. al. "Science and Technology of Zirconia III", *The Am. Ceram. Soc.*, Columbus, Ohio, (1988), 89 - 102
- ¹⁶ D.N. Argyriou et. al: "Further Observation of an Orthorombic Zirconia in Mg-PSZ"; S.P.S. Badwal et.al. "Science and Technology of Zirconia V"; Technomic Publishing Company Inc. Lancaster Pennsylvania 17604 U.S.A., (1993), 69 - 76
- ¹⁷ E.H. Kisi; C.J. Howard; R.J. Hill: Crystal structures of zirconia and their interrelations. *Key Engineering Materials*, **153 - 154**, (1998), 1 - 35
- ¹⁸ V.S. Stubican; S. Somiya; N. Yamamoto; H. Yanagida: Phase equilibria and metastabilities in the systems ZrO_2 -MgO, ZrO_2 -CaO and ZrO_2 - Y_2O_3 . "Advanced in Ceramics Vol. 24A. Science and Technology of Zirconia III" (Hrsg.), *The Am. Ceram. Soc.*, Columbus, Ohio, (1988), 71 - 82
- ¹⁹ M. Yoshimura: Phase stability of zirconia. *Ceram. Bull.* **67[12]**, (1988), 1950 - 55
- ²⁰ M. Rühle; N. Claussen; A.H. Heuer: Microstructural studies of Y_2O_3 -containing tetragonal ZrO_2 Polycrystals (Y-TZP). "Advances in Ceramics Vol.12 Science and Technology of Zirconia II" (Hrsg.), *The Am. Ceram. Soc.*, Columbus, Ohio, (1983), 352 - 70
- ²¹ H.G. Scott: Phase relationships in the zirconia-yttria system. *J. Mater. Sci.*, **10**, (1975), 1527 - 35
- ²² V.S. Stubican; R.C. Hink; S.P. Ray: Phase equilibriums and ordering in the system zirconia-yttria. *J. Am. Ceram. Soc.*, **61(1-2)**, (1978), 17 - 21

- ²³ H.G. Scott: The yttria-zirconia δ -phase. *Acta Cryst.* **B33**, (1977), 281 - 82
- ²⁴ J.R. Hellmann; V.S. Stubican: Stable and metastable phase relations in the system ZrO_2 -CaO. *J. Am. Soc.*, **66[4]**, (1983), 260 - 64
- ²⁵ J. Lefevre: Relations Entre La Structure De Type Fluorine. *Ann. Chim.* **8(1-2)**, (1963), 135 - 49
- ²⁶ F. Hirota; Y. Masatomo; K. Masato; Y. Masahiro: β -cubic phase transition of scandia-doped zirconia, Calorimetry, x-ray diffraction, and Raman scattering. *J. Appl. Phys.*, **91[10]**, (2002), 6493 - 98
- ²⁷ K. Wurst; E. Schweda; D.J.M. Bevan; J. Mohyla; K.S. Wallwork; M. Hofmann: Singlecrystal structure determination of $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$. *Solid State Sci.*, **5**, (2003), 1491 - 97
- ²⁸ C.F. Grain: Phase Relations in the ZrO_2 -MgO System. *J. Amer. Ceram. Soc.* **50**, (1967), 288 - 90
- ²⁹ M.R. Thornber; D.J.M. Bevan; J. Graham: Mixed Oxides of the Type MO_2 (Fluorite)- M_2O_3 . III. Phase Crystal Structures of the Intermediate Phase $Zr_5Sc_2O_{13}$ and $Zr_3Sc_4O_{12}$. *Acta Cryst.* **B24**, (1968), 1183 - 91
- ³⁰ M.R. Thornber; D.J.M. Bevan; E. Sommerville: Mixed Oxides of the Type MO_2 (Fluorite)- M_2O_3 . V. Phase Studies in the Systems ZrO_2 - M_2O_3 (M=Sc, Yb, Er, Dy), *J. Solid State Chem.* **1**, (1970), 545 - 53
- ³¹ D.J.M. Bevan; J. Mohyla; K. S. Wallwork; H. J. Rossell; E. Schweda: Structural Principles for Anion-Deficient, Fluorite-Related Superstructures in the Zirconia-Scandia Systems. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628**, (2002), 1180 - 86
- ³² P. Kountouros; G. Petzow: Defect chemistry, phase stability and properties of zirconia polycrystals. "Science and Technology of zirconia V", S.P.S. Badwal; M.J. Bannister; R.H.J. Hannik (Hrsg.), Technomic Publishing, (1993), 30 - 48

- ³³ F.K. Moghadam; T. Yamashita; D.A. Stevenson: Characterisation of yttria stabilised zirconia oxygen solid electrolytes. "Advances in Ceramics Vol. 3 Science and Technology of Zirconia" A.H. Heuer; L.W. Hobbs (Hrsg.), *The Am. Ceram. Soc.*, Columbus, Ohio, (1981), 364
- ³⁴ J.F. Baumard; P. Abelard: Defect structure and transport properties of ZrO₂-based solid electrolytes. "Advances in Ceramics Vol. 12 Science and Technology of Zirconia II", N. Claussen; M. Rühle; A.H. Heuer (Hrsg.), *The Am. Ceram. Soc.*, Columbus, Ohio, (1983), 555 - 71
- ³⁵ M. Lerch; J. Lerch; R. Hock; J. Wrba: Synthesis and Characterization of Oxynitrides in the ZrO₂-Rich Part of the Systems Ca-Zr-O-N and Mg-Zr-O-N. *J. Sol. St. Chem.*, **128**, (1997), 282 - 88
- ³⁶ M. Lerch; J. Wrba; J. Lerch: Vacancy Ordering in the ZrO₂ Rich Part of the Systems Ca-Zr-O-N, Mg-Zr-O-N, and Y-Zr-O-N. *J. Sol. St. Chem.*, **125**, (1996), 153 - 58
- ³⁷ J-S. Lee; M. Lerch; J. Maier: Effects of nitrogen versus cation stabilizers on the ionic conductivity of zirconia. *J. Electrochem. Soc.*, (2005), (im Druck)
- ³⁸ J.C. Gilles: Préparation par réaction à l'état solide et structures des oxynitrides de zirconium. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **22**, (1962), 2118 - 22
- ³⁹ J.C. Gilles: Préparation par réaction à l'état solide et structures des oxynitrides de zirconium. *Corrosion et Anticorrosion.*, **12**, (1964), 15 - 22
- ⁴⁰ R. Collongues; J.C. Gilles; A.M. Leju; M. Perez y Jorba; D. Michel: Recherches sur les oxynitrides métalliques. *Mater. Res. Bull.*, **2**, (1967), 837 - 48
- ⁴¹ M. Lerch, *Habilitationsschrift*, Universität Würzburg, (1997)
- ⁴² M. Lerch; O. Rahäuser: Subsolidus phase relationships in the ZrO₂ rich part of the system ZrO₂-Zr₃N₄. *J. Mater. Sci.*, **32**, (1997), 1357 - 63

- ⁴³ M. Lerch; F. Krumeich; R. Hock: Diffusion controlled formation of β -type phases in the system ZrO_2 - Zr_3N_4 . *Solid State Ionics*, **95**, (1997), 87 - 93
- ⁴⁴ M.R. Thornber; D.I.M. Bevan; J. Graham: Crystal structures of the intermediate phases $Zr_5Sc_2O_{13}$ and $Zr_3Sc_4O_{12}$. *Acta Cryst.*, **B24**, (1968), 1183 - 90
- ⁴⁵ A. Yajima; Y. Segawa; R. Matauzaki; Y. Saeki: Reaction process of zirconium tetrachloride with ammonia in the vapor phase and properties of the zirconium nitride formed. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **56(9)**, (1983), 2638 - 42
- ⁴⁶ M. Lerch; E. Füglein; J. Wrba: Synthesis, Crystal Structure and High Temperature Behavior of Zr_3N_4 . *Z. anorg. allg. Chem.*, **622**, (1996), 367 - 72
- ⁴⁷ B. Bondars: preliminary research report, München, (1992)
- ⁴⁸ M. Ohashi; H. Yamamoto; S. Yamanaka; M. Hattori: Preparation and properties of zirconium oxynitrides by the reaction of zirconia with layer structured zirconium nitrochloride. *Mat. Res. Bull.*, **28**, (1993), 513 - 21
- ⁴⁹ S.J. Clarke; C.W. Michie; M.J. Rosseinsky: Structure of Zr_2ON_2 by neutron powder diffraction: the absence of nitridoxide ordering. *J. Sol. Sta. Chem.*, **146**, (1999), 399 - 405
- ⁵⁰ E. Füglein; R. Hock; M. Lerch: Über Kristallstruktur und Hochtemperaturverhalten von Zr_2ON_2 . *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623**, (1997), 304 - 08
- ⁵¹ D.P. Thompson, Procc. *2nd ECRS*, Augsburg, (1992), 1
- ⁵² T. Bredow; M. Lerch: Anion Distribution in Zr_2ON_2 . *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **630**, (2004), 2262 - 66
- ⁵³ www.crystal.unito.it
- ⁵⁴ A.F. Wells: *Structural inorganic Chemistry*, Clarendon Press, (1984)
- ⁵⁵ Y. Cheng; D.P. Thompson: The nitriding of zirconia. *Special Ceramics*, **9**, (1992), 149 - 62
- ⁵⁶ M. Lerch: The nitridation of zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, **79[10]**, (1996), 2641 - 44

- ⁵⁷ D. Walter; M. Lerch; W. Laqua: Thermal stability of the β'' -Phase in the ZrO_2 - Zr_3N_4 system. *J. Therm. Anal.*, **48**, (1997), 709 - 16
- ⁵⁸ I. Milosev et.al.: Comparison of TiN, ZrN and CrN hard nitride coatings: Electrochemical and thermal oxidation. *Thin Solid Films*, **303**, (1997), 246 - 54
- ⁵⁹ J.G. Desmaison et. al.: Oxidation Behavior of Zirconium Nitride in Oxygen. *J. Chim. Phys.*, **72**, (1976), 107 - 11
- ⁶⁰ Y. Cheng; D.P. Thompson: Nitrogencontaining tetragonal zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, (1991), 1135 - 38
- ⁶¹ Y. Cheng; D.P. Thompson: Role of anion vacancies in nitrogen-stabilized zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, **76[3]**, (1993), 683 - 88
- ⁶² B.A. Shaw; Y. Cheng; D.P. Thompson: Nitrogen stabilization of tetragonal zirconia, "Engineering Ceramics", D.P. Thompson, (Hrsg.), *Brit. Ceram. Proc. No. 50*, 743 - 52
- ⁶³ V. Lanteri; A.H. Heuer; T.E. Mitchell: Tetragonal phase in the system ZrO_2 - Y_2O_3 . Advances in Ceramics Vol. 12. "Science and Technology of Zirconia II", N. Claussen; M. Rühle; A.H. Heuer (Hrsg.), *The Am. Ceram. Soc.*, Columbus, Ohio (1983) 118 - 30
- ⁶⁴ M. Ohashi; K. Tadanobu; S. Yamanaka; M. Hattori.: Nitridation of calcium stabilized zirconia. *Mat. Res. Bull.*, **28(7)**, (1993), 655 - 65
- ⁶⁵ J. Reder, Universität Würzburg Deutschland
- ⁶⁶ D. Hohlwein; A. Hoser; W. Prandl: Collection of Bragg data with a neutron flat-cone diffractometer. *J. Appl. Cryst.*, **19(4)**, (1986), 262 - 66
- ⁶⁷ W. Assmus; N. Whippey: Skull melting. *Chem. Ing. Techn.*, **55**, (1983), 716 - 17
- ⁶⁸ W. Assmus, Univ. Ffm auf der Achema, Frankfurt (1988)
- ⁶⁹ F.R. Monforte; F.W. Swanekamp; L.G. van Uitert: Radio-frequency technique for pulling oxide crystals without employing a crucible susceptor. *J. Appl. Phys.*, **32**, (1961), 959 - 60

- ⁷⁰ M. Kilo; M.A. Taylor, C. Argirusis, G. Borchardt, M. Lerch, O. Kaitasov, B. Lesag: Nitrogen diffusion in nitrogen-doped yttria stabilised zirconia. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, (2004), published as an advanced article on the web: www.rsc.org/pccp
- ⁷¹ M. Kilo; M. Hund; G. Sauer; A. Wokaun; A. Baiker: Reaction induced surface segregation in amorphous Cu-Zr, Ni-Zr and Pd-Zr alloys-an XPS and SIMS depth profiling analysis. *J. Alloys and Compd.*, **236**, (1996), 137 - 50
- ⁷² J. Janek, Julius Liebig Universität Gießen, persönliche Mitteilung
- ⁷³ J. D. Stanescu; H. M. Chan: Indentation study of fracture toughness anisotropy in cubic zirconium oxide single crystals. *J. Mater. Sci. Lett.*, **11(20)**, (1992), 1364 - 66
- ⁷⁴ *Materials science and technology, Vol.11* (Hrsg.: R.W. Kahn; P. Haasen; E.J. Kramer), Verlag der Chemie, Weinheim (1994)
- ⁷⁵ J.-U. Hoffmann; R. Schneider, Universität Tübingen, (to be published)
http://www.hmi.de/bensc/misc/flatcone/tvtueb/index_en.html
- ⁷⁶ I. Kaiser-Bischoff; H. Boysen; F. Frey; M. Lerch; C. Paulmann; J.-U. Hoffmann und C. Scherf, eingereicht bei *Z. Kristallogr.*, Abstract DGK 2004
- ⁷⁷ I. Kaiser-Bischoff, HMI, Exp. Rep. CHE-01-1250 (2003)
- ⁷⁸ M. Kilo, I. Valov, C. Rödel, B. Hahn, G. Borchardt, J. Janek, M. Lerch, Poster: "Diffusion und Reaktion in dotierten Zirconoxonitriden" Festkörper-Jahrestagung 2004 in Marburg
- ⁷⁹ J. Ziegler, <http://www.srim.org>
- ⁸⁰ J.F. Ziegler; J.P. Biersack; U. Littmark: *The Stopping and Range of Ions in Solids*. Pergamon Press, New York, (1985)
- ⁸¹ H. Ryssel; I. Ruge: *Ion Implantation*, Wiley, Chichester, (1986)
- ⁸² M. Kilo; G. Borchardt; B. Lesage; O. Kaitasov; S. Weber; S. Scherrer: Cation Transport in Yttria Stabilized Cubic Zirconia: ⁹⁶Zr Tracer Diffusion in (Zr_xY_{1-x})O_{2-x/2} Single Crystals with 0.16<x<0.48. *J. Europ. Ceram. Soc.*, **20**, (2000), 2069 - 77

- ⁸³ T.-J. Chung; J.-S. Lee; D.-Y. Kim; H. Song: Morphology and Phase Stability of Nitrogen Partially Stabilized Zirconia (N-PSZ). *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, (1999), 3193 - 99
- ⁸⁴ G. Deghenghi; T.J. Chung; V. Sergo: Microstructure and Phase Equilibria - Raman Investigation of the Nitridation of Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, (2003), 169 - 73
- ⁸⁵ M. Kilo; C. Argirusis; G. Borchardt; R.A. Jackson: Oxygen Diffusion in Yttria Stabilised Zirconia - Experimental Results and Molecular Dynamics Calculation. *Phys. Chem.*, **5**, (2003), 2219 - 24
- ⁸⁶ P.S. Manning; J. D. Sirman; R. A. de Souza; J. A. Kilner: The kinetics of oxygen transport in 9,5 mol% single crystal stabilised zirconia. *Solid State Ionics*, **100(1-2)**, (1997), 1 - 10
- ⁸⁷ M. Lerch, Phase relationships in the ZrO_2 - Zr_3N_4 system, *J. Mater. Sci. Lett.*, **17(6)**, (1998), 441 - 43
- ⁸⁸ M. Kilo, Treffen des SPP 1136, Braunschweig, (2005), Vortrag
- ⁸⁹ R. J. Charter; S. Carter; J.A. Kilner; B.C.H. Steele: Oxygen self-diffusion and surface exchange coefficient measurements in oxides of high diffusivity: development of a novel SIMS technique. Second. Ion Mass Spectrom., SIMS 8, *Proc. Int. Conf.*, 8th, Meeting Date 1991, (1992), 419 - 22
- ⁹⁰ I. Kaiser-Bischoff; H. Boysen; A. Schneidewind; C. Paulmann, HASYLAB, Experimental Report (2003)
- ⁹¹ D.J.M. Bevan; J. Mohyla; K.S. Wallwork; H.J. Rossel, E. Schweda: Structural principles for Anion-Deficient, Fluorite-Related Superstructures in the Zirconia-Scandia System. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, (2002), 1180 - 86
- ⁹² K. Wurst; E. Schweda; D.J.M. Bevan; J. Mohyla; K.S. Wallwork, M. Hoffmann: Single-crystal structure determination of $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$. *Solid State Science.*, **5**, (2003), 1491 - 97
- ⁹³ J. Zhang, R.B. Von Dreele, L. Eyring: Structures in the Oxygen-Deficient Fluorite-Related R_nO_{2n-2} Homologous Series: $Pr_{12}O_{22}$. *J. Sol. St. Chem.*, **122**, (1996), 53 - 58

- ⁹⁴ D.J.M. Bevan; R.L. Martin: Rare-earth Oxides of the Homologous Series R_nO_{2n-2} : a new Structural Principle. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **625**, (1999), 57 - 69
- ⁹⁵ N. Claussen: Fracture toughness of Al_2O_3 with unstabilized ZrO_2 disperse Phase, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, (1976), 49 - 51
- ⁹⁶ N. Claussen: Umwandlungsverstärkte keramische Werkstoffe, *Z. Werkstofftech.* **13**, (1982), 138 - 47, 185 - 96
- ⁹⁷ K. Tsukuma; K. Ueda; M. Shimada: Strength fracture toughness of isostatically hot-pressed composites of Al_2O_3 and Y_2O_3 -partially-stabilized ZrO_2 . *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, (1985), C4 - 5
- ⁹⁸ R.C. Garvie; R.H. Hannik ; R.T. Pascoe: Ceramic steel?. *Nature*, **285**, (1975), 303 - 04
- ⁹⁹ N. Claussen; R.L. Cox; J.S. Wallace: Slow growth of micro-cracks: evidence for one type of ZrO_2 toughening. *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, (1982), C 190 - 91
- ¹⁰⁰ N. Claussen: Stress-induced transformation of tetragonal ZrO_2 particles in ceramic matrices. *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, (1978), 85 - 86
- ¹⁰¹ F.F. Lange: Compressive surface stresses developed in ceramics by an oxidation-induced phase change. *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, (1980), 38 - 40
- ¹⁰² D.J. Green: A technique for introducing surface compression into zirconia ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, (1983), C 178 - 179
- ¹⁰³ N. Claussen & M. Rühle: Design of transformation-toughened ceramics. In: "Advances in Ceramics Vol.3. Science and Technology of Zirconia", A.H. Heuer; L.W. Hobbs, (Hrsg.), *The Am. Ceram. Soc.*, Columbus, Ohio, 137 - 63
- ¹⁰⁴ J. Wrba; N. Lerch; G. Müller: Increasing the fracture toughness of alumina based ceramics by oxidation-induced surface stresses. *J. Mat. Sci. Lett.*, **17(2)**, (1998), 921 - 23
- ¹⁰⁵ J. Wrba; M. Lerch; G. Müller: Toughening of alumina ceramics by yttrium containing zirconium oxynitride. *J. Mat. Sci. Lett.*, **19(2)**, (2000), 107 - 09

- ¹⁰⁶ R.C. Garvie; P.S. Nicholson: Phase analysis in zirconia systems. *J.Am. Ceram. Soc.*, **55[6]**, (1972), 303 - 05
- ¹⁰⁷ A.T. Tham; C. Rödel; M. Lerch; D. Wang; D.S. Su; A. Klein-Hoffmann; R. Schlögl: Electron microscopy investigations on structures of ZrO₂-rich phases of the system ZrO₂-Zr₃N₄. *Crystal Research and Technology*, **39(5)**, (2004), 421 - 28
- ¹⁰⁸ G. van Tendeloo; G. Thomas: High resolution microscopy investigation of the system zirconium oxide-zirconium nitride., *Science Technology of Zirconia II, Advances in Ceramics*, **12**, (1984), 164 - 73
- ¹⁰⁹ G. van Tendeloo; G. Thomas: Electron microscopy investigation of the zirconium oxide-zirconium nitride system. I. Formation of an incommensurate superstructure zirconium-oxygen-nitrogen. *Acta Metall.*, **31(10)**, (1983), 1611 - 618
- ¹¹⁰ G. van Tendeloo; L. Anders; G. Thomas: Electron microscopy investigation of the zirconium oxide-zirconium nitride system. II. Tetragonal and monoclinic ZrO₂ precipitation. *Acta Metall.*, **31(10)**, (1983), 1619 - 625
- ¹¹¹ W. Neumann; R. Hillerbrand; P. Werner: *Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik*, edited by H. Bethge; J. Heidenreich, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaft, Berlin, Bestell-Nr. 570 955 8, (1982), 62 - 86,
- ¹¹² R. Hillerbrand; K. Scheerschmidt; W. Neumann; P. Werner; A. Pippel: *Bildinterpretation in der Hochauflösungselektronenmikroskopie*, Akademie Verlag Berlin, Beitrag zur Forschungstechnologie
- ¹¹³ A.T. Tham; C. Rödel; M. Lerch; D.S. Su; A. Klein-Hoffmann; R. Schlögl: A TEM study on ZrO₂-rich phases in quasibinary system ZrO₂-Zr₃N₄: Comparison between fast and slowly cooled samples, *Crystal Research and Technology*, **40(3)**, (2005), 193 - 98
- ¹¹⁴ <http://www.keramikverband.de>
- ¹¹⁵ DIN 50 133 (1985) Härteprüfung nach Vickers im Bereich HV 0,2 bis HV 100

- ¹¹⁶ Monolithische Keramik, Mechanische Eigenschaften bei Raumtemperatur, Teil 4: Vickers-, Knoop- und Rockwell-Härteprüfung, DIN EN 843-4, Deutsches Institut für Normung, Beuth Verlag Berlin, (2002)
- ¹¹⁷ 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)**, 533 - 38
- ¹¹⁸ B.Roebuck, E. Bennett. L. Lay, R. Morell: Palmqvist Toughness for Hard and Brittle Materials. National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, UK, *Measurement Good Practice Guide No. 9*, ISSN 1368-6550, (1998)