# Praktikumsprotokoll
# Keramographie

Versuchstag: 12.05.2009
Name: Christian Niedermeier
Email: c.niedermeier@gmx.de
Gruppe: 12
Betreuer: Maren Lepple

## 1. Einleitung

In diesem Versuch soll das Gefüge verschiedener Zirkoniumoxidkeramiken qualitativ und quantitativ untersucht werden. Als Proben werden teilweise stabilisiertes Zirkoniumdioxid PSZ (partially stabilized zirconia) und kubisch stabilisiertes Zirkoniumdioxid CSZ (cubic stabilized zirconia) - im folgenden als PSZ bzw. CSZ abgekürzt - jeweils im ungeätzten, chemisch und thermisch geätzten Zustand betrachtet. Die Gefügebilder der Keramiken erstellt man am Lichtmikroskop und wertet diese anschließend mit der Linear- oder Punktanalyse aus. Mit diesen Gefügeanalyseberechnungen werden qualitativ die Korngrößen im Gefüge und die Porosität des Materials bestimmt.

## 2. Grundlagen

### 2.1 Linearanalyse zur Korngrößenbestimmung

Bei der Linearanalyse wird das Gefügebild entlang einer oder mehrere beliebig in es hineingelegte Linien abgesucht. Hierzu wird eine Rasterschablone verwendet, mit welcher die Anzahl der Schnittpunkte der Rasterlinien mit den Korngrenzenbestimmt wird. Als Maß für die mittlere Korngröße wird die mittlere Sehnenlänge $\overline{S}$ ausgerechnet.

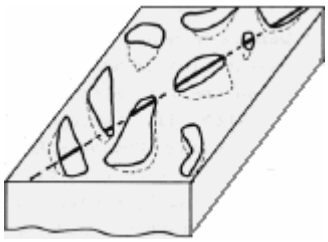

Abb. 1: schematische Darstellung des Prinzips der Linearanalyse

(1) $$\overline{S} = \frac{L}{N} \cdot \frac{10^3}{M}$$

$\overline{S}$ mittlere Sehnenlänge der Körner [µm]
L Gesamtlänge aller Rasterlinien [mm]
N Gesamtzahl der Schnittpunkte der Rasterlinien mit den Korngrenzen
M Vergrößerung der mikroskopischen Aufnahme
$10^3$ Skalierungsfaktor

### 2.2 Punktanalyse zur Porositätsbestimmung

Bei der Punktanalyse wird der mikroskopischen Aufnahme des Schliffbilds ein Punktraster aufgelegt. Es wird die Anzahl der Punkte gezählt, die auf die Poren fallen. Der relative Porenanteil $X_{Poren}$ kann am einfachsten durch Bilden des Verhältnisses der Punkte, die auf den Poren liegen und der Gesamtzahl an Punkten auf dem Punktraster bestimmt werden.

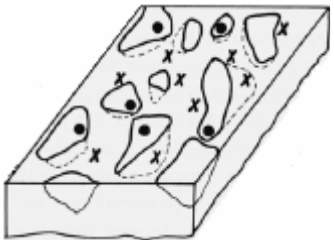

Abb. 2: schematische Darstellung des Prinzips der Punktanalyse

(2) $X_{Poren} = \frac{N_{Poren}}{N}$

$X_{Poren}$ relativer Porenanteil
$N_{Poren}$ Anzahl der Rasterpunkte, die auf Poren fallen
N Gesamtzahl der Punkte des aufgelegten Punktrasters

## 3. Experiment

### 3.1 Schleifen und Polieren

Es werden jeweils drei Proben PSZ bzw. CSZ aus dem Probenmaterial abgetrennt und zur weiteren Bearbeitung in einen Thermoplasten zusammen mit der Beschriftung der Probe eingebettet. Anschließend folgt das Schleifen und Polieren der insgesamt sechs Proben, um die rissige und brüchige Oberfläche abzutragen. Eine Maschine, in der die Proben eingesetzt werden übernimmt das Schleifen und Polieren automatisch. An dieser kann die Kraft, mit der die Proben auf die Schleifscheibe gedrückt werden, die Umdrehungen der Schleifscheibe pro Minute und die Dauer des Schleif- bzw. Poliervorgangs eingestellt werden. Auf die Schleifscheiben wird ein Schmiermittel aufgetragen und sie werden mit einem Diamantenspray aus suspendierten Diamantenstaub mit Kristallgrößen in µm-Bereich besprüht. Nach jedem Schleif- oder Poliervorgang muss die Schleifscheibe sorgfältig gereinigt und auch die Proben zunächst mit Wasser und dann mit Ethanol gereinigt werden. Um kleine Wassertröpfchen auf der Probe zu vermeiden, wird erst nach Trockenfönen der Proben das Schliffbild der Proben unter dem Mikroskop betrachtet.

Tab. 1: Einstellungen der sukzessiven Schleif- und Poliervorgänge

| Vorgang | Diamantspray | Dauer | Kraft | Umdrehungen |
|---|---|---|---|---|
| grobes Schleifen | 18µm | | | |
| Schleifen | 9µm | 5min | 20N | 150/min |
| Polieren | 6µm | 15min | 20N | 150/min |
| Polieren | 3µm | 15min | 15N | 150/min |
| Feinpolieren | 0,05µm | 2min | 15N | 150/min |

Das Feinpolieren erfolgt unter Zugabe von kolloidaler $SiO_2$-Suspension, das aufgrund seines basischen Charakters zusätzlich für einen feinen chemischen Materialabtrag sorgt.

### 3.2 Thermisches Ätzen

Jeweils eine Probe des polierten PSZ bzw. CSZ werden für 30 Minuten in das Rohr eines Heizofens bei einer Temperatur von 1400°C gegeben. Die Temperatur ist so gewählt, dass diese in etwa 200°C unter der Sintertemperatur des Zirkoniumdioxids liegt. So erreicht man, dass Oberflächendiffusion jedoch keine Volumendiffusion statt findet, welche die Gefügeoberfläche durch z.B. Materialtransport in die Poren hinein oder Kornwachstum erheblich verändern würde. Die Lage der Proben im Heizrohr wird überprüft und die Enden des Rohres mit je zwei Scheiben verschlossen, um eine konstante Heiztemperatur innerhalb des Rohres während des thermischen Ätzens zu gewährleisten. Da die reaktionsträgen Oxide nicht mit Verbindungen wie Sauerstoff oder Stickstoff aus der Luft reagieren, ist ein Erhitzen in chemisch inerter Atmosphäre oder im Vakuum nicht nötig.

### 3.3 Chemisches Ätzen

Jeweils eine Probe des polierten PSZ bzw. CSZ werden für 1,5 Minuten in ein durch eine Heizplatte auf 250°C erhitztes Phosphorsäurebad gegeben. Anschließend werden die Proben wieder mit Wasser und Ethanol gereinigt und zur Betrachtung unter dem Mikroskop trocken gefönt.

Die Gefügebilder aller sechs Proben werden schließlich unter dem Lichtmikroskop betrachtet. Dabei sollte darauf geachtet werden, dass die Proben weder noch leicht mit Wasser benetzt noch durch andere Verunreinigungen verschmutzt sind. Man beginnt zunächst mit der kleinsten Vergrößerung und steigert bis hin zu größeren, wenn man einen geeigneten Bereich des Gefügebilds zur Auswertung gefunden hat. Repräsentative lichtmikroskopische Aufnahmen werden ausgedruckt und schließlich mit den stereologischen Auswertemethoden das Gefüge analysiert.

## 4. Ergebnisse und Auswertung

Alle Gefügebilder sind in 200-facher Vergrößerung dargestellt. Der Maßstab ergibt sich aus der Länge der Aufnahme durch die Vergrößerung. Die Breite der im folgenden dargestellten Bilder beträgt 15,98cm. 1cm Länge in den abgebildeten Gefügebildern entspricht also:

$$1\text{cm} \triangleq \frac{\text{Länge der Aufnahme}}{\text{Vergrößerung} \cdot 15{,}98} = \frac{17{,}3\text{cm}}{200 \cdot 15{,}98} \approx 54\mu\text{m}$$

### 4.1 Korngrößenbestimmung anhand des chemisch geätzten PSZ

Nach Auflage des Linienrasters mit insgesamt 6 Linien mit jeweils 17,3cm Länge ergaben sich folgende Anzahlen von Schnittpunkten für die jeweiligen Linien:

Tab. 2: gezählte Schnittpunkte der Rasterlinien mit den Korngrenzen für chemisch geätztes PSZ

| Linie | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | **Σ** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Schnittpunkte | 9 | 10 | 9 | 10 | 10 | 8 | **56** |

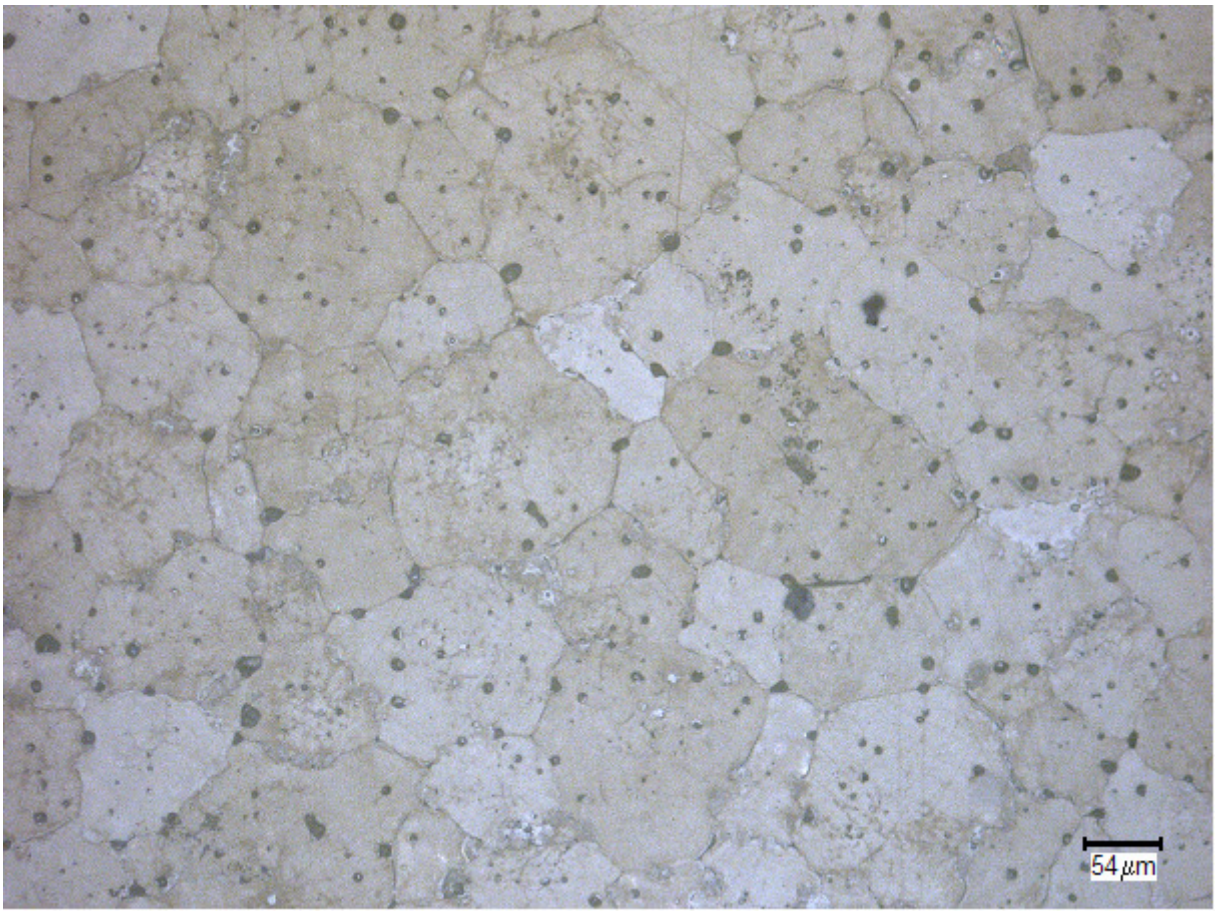


Abb. 3: Gefügebild des chemisch geätzten PSZ

Nach Gleichung (1) folgt für die mittlere Sehnenlänge der Körner:

(1) $\overline{S} = \frac{L}{N} \cdot \frac{10^3}{M}$

Da der ausgewertete Bereich des Gefügebilds um ein bestimmtes Verhältnis größer gewählt wurde und somit zu viele Schnittpunkte gezählt würden, muss Gleichung (1) durch einen Faktor *x* modifiziert werden. Dieser ergibt sich durch Abmessen und Verhältnisbildung des Maßstabs des Gefügebilds, für welches Gleichung (1) gilt und des Maßstabs, der für die Auswertung verwendeten Gefügebilder.

$x = \frac{1{,}7\text{cm}}{3{,}05\text{cm}} = \frac{34}{61}$

Aus Gleichung (1) ergibt sich somit Gleichung (1*):

(1*) $\overline{S} = \frac{L}{N} \cdot \frac{10^3}{M} \cdot x \qquad [\overline{S}] = \mu\text{m};\ [L] = \text{mm}$

Mit L = 6·17,3cm = 1038mm und M = 200 ergibt sich also für die mittlere Sehnenlänge $\overline{S}$:

(1*) $\overline{S} = \frac{L}{N} \cdot \frac{10^3}{M} \cdot x = \frac{1038}{56} \cdot \frac{10^3}{200} \cdot \frac{34}{61} \approx 51{,}7\mu\text{m}$

## 4.2 Korngrößenbestimmung anhand des thermisch geätzten PSZ

Nach Auflage des Linienrasters mit insgesamt 6 Linien mit jeweils 17,3cm Länge ergaben sich folgende Anzahlen von Schnittpunkten für die jeweiligen Linien:

Tab. 3: gezählte Schnittpunkte der Rasterlinien mit den Korngrenzen für thermisch geätztes PSZ

| Linie | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | **Σ** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Schnittpunkte | 9 | 8 | 9 | 8 | 10 | 9 | **53** |

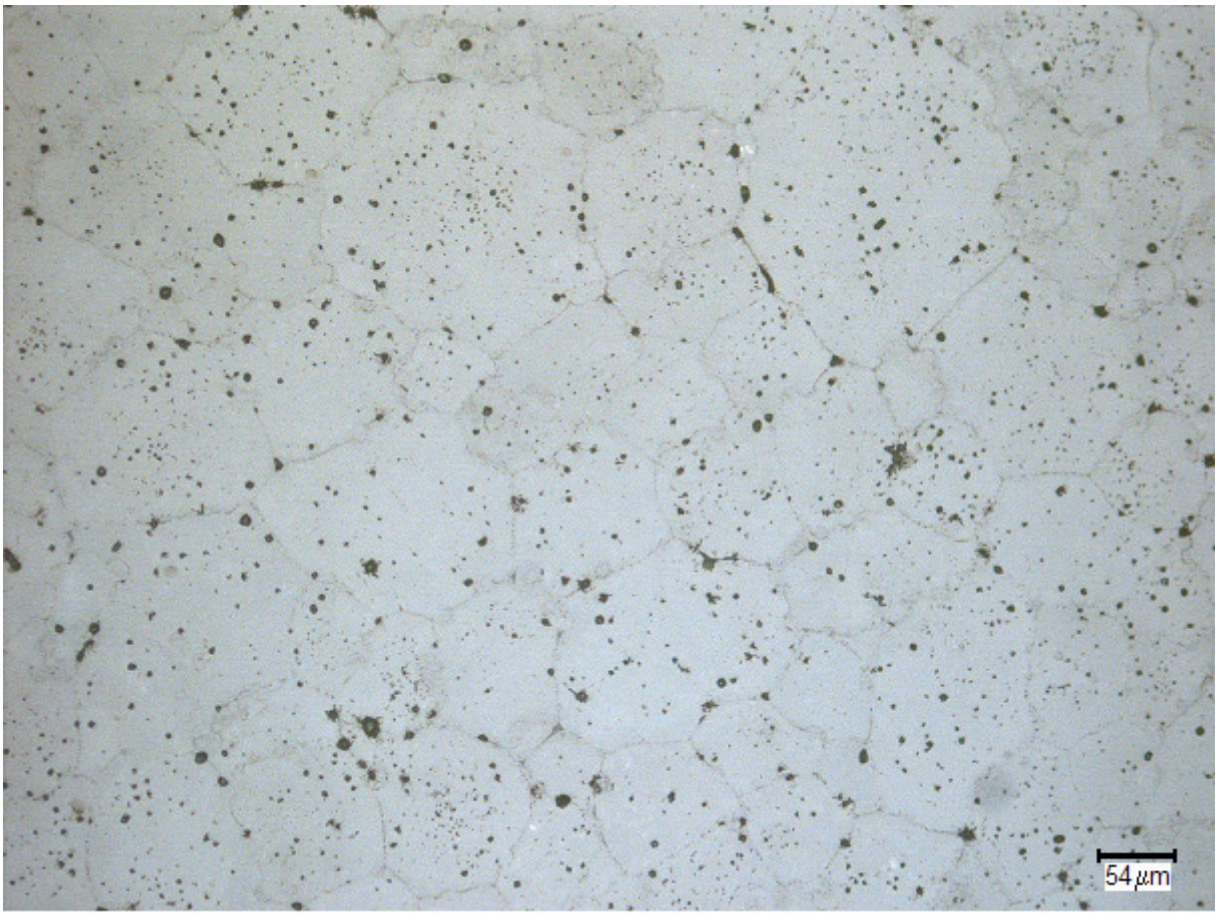


Abb. 4: Gefügebild des thermisch geätzten PSZ

Nach Gleichung (1*) ergibt sich hier für die mittlere Sehnenlänge $\overline{S}$:

(1*) $$\overline{S} = \frac{L}{N} \cdot \frac{10^3}{M} \cdot x = \frac{1038}{53} \cdot \frac{10^3}{200} \cdot \frac{34}{61} \approx 54{,}6\mu m$$

### 4.3 Korngrößenbestimmung anhand des chemisch geätzten CSZ

Nach Auflage des Linienrasters mit insgesamt 6 Linien mit jeweils 17,3cm Länge ergaben sich folgende Anzahlen von Schnittpunkten für die jeweiligen Linien:

Tab. 4: gezählte Schnittpunkte der Rasterlinien mit den Korngrenzen für chemisch geätztes CSZ

| Linie | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | **Σ** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Schnittpunkte | 37 | 21 | 23 | 25 | 28 | 24 | **158** |

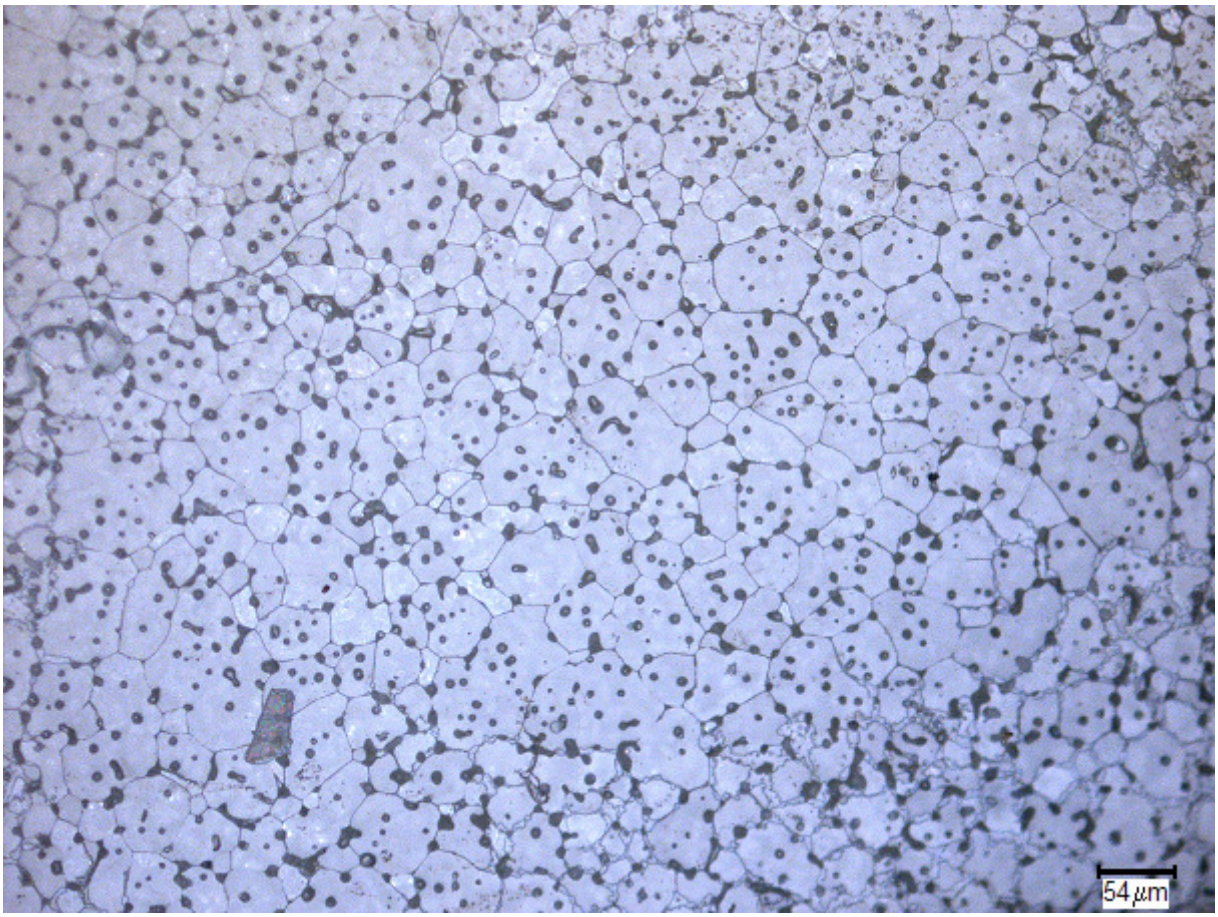


Abb. 5: Gefügebild des chemisch geätzten CSZ

Nach Gleichung (1*) ergibt sich hier für die mittlere Sehnenlänge $\overline{S}$:

(1*) $$\overline{S} = \frac{L}{N} \cdot \frac{10^3}{M} \cdot x = \frac{1038}{158} \cdot \frac{10^3}{200} \cdot \frac{34}{61} \approx 18{,}3\mu m$$

### 4.4 Korngrößenbestimmung anhand des thermisch geätzten CSZ

Nach Auflage des Linienrasters mit insgesamt 6 Linien mit jeweils 17,3cm Länge ergaben sich folgende Anzahlen von Schnittpunkten für die jeweiligen Linien:

Tab. 5: gezählte Schnittpunkte der Rasterlinien mit den Korngrenzen für thermisch geätztes CSZ

| Linie | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | **Σ** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Schnittpunkte | 17 | 20 | 21 | 19 | 19 | 20 | **116** |

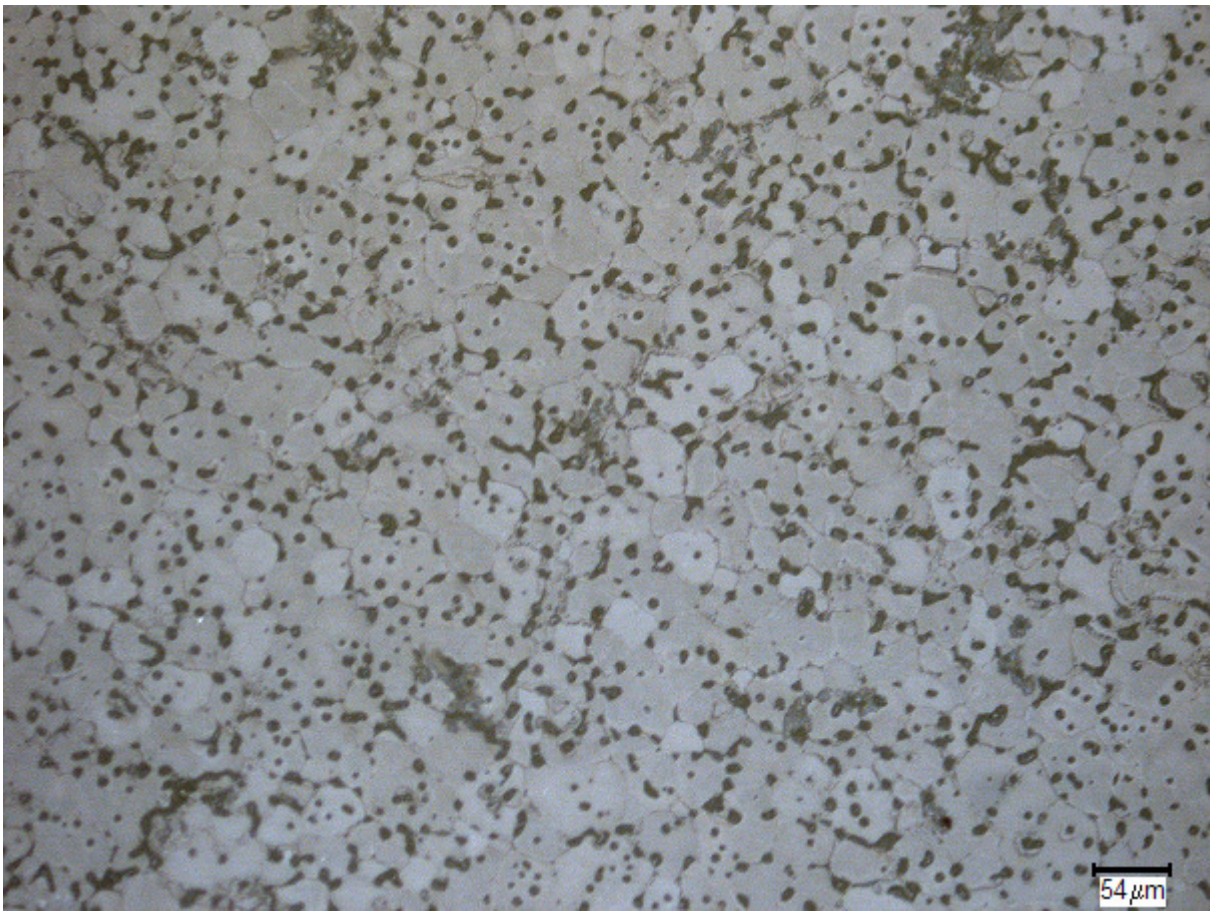


Abb. 6: Gefügebild des thermisch geätzten CSZ

Nach Gleichung (1*) ergibt sich hier für die mittlere Sehnenlänge $\overline{S}$:

(1*) $$\overline{S} = \frac{L}{N} \cdot \frac{10^3}{M} \cdot x = \frac{1038}{116} \cdot \frac{10^3}{200} \cdot \frac{34}{61} \approx 24{,}9\mu m$$

### 4.5 Porositätsbestimmung anhand des ungeätzten PSZ

Nach Auflage des Punktrasters mit insgesamt 252 Punkten lagen 21 Punkte auf Poren des Gefügebilds.

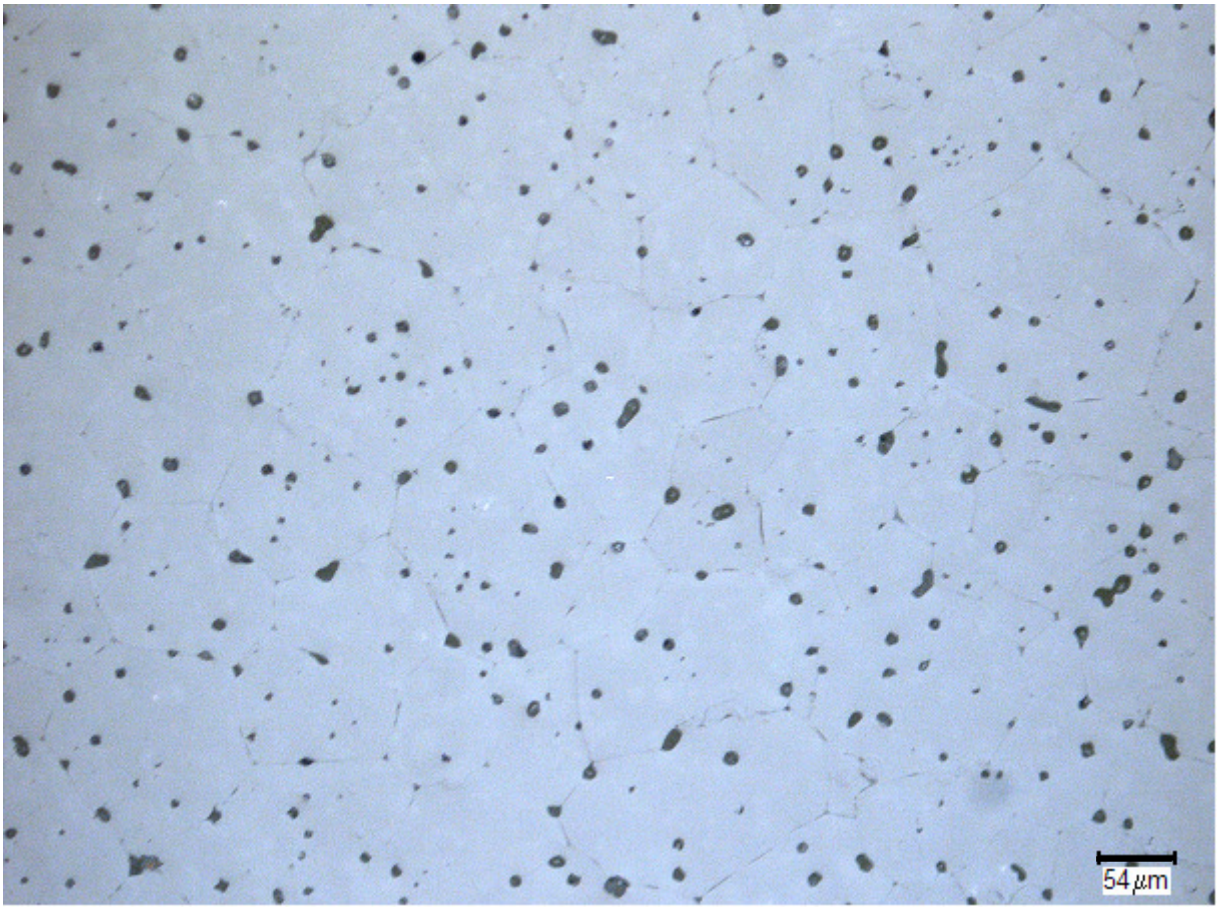


Abb. 7: Gefügebild des ungeätzten PSZ

Nach Gleichung (2) folgt somit für den relativen Porenanteil $X_{Poren}$

(2) $$X_{Poren} = \frac{N_{Poren}}{N} = \frac{21}{252} = \frac{1}{12} \approx 8{,}3\%$$

### 4.6 Porositätsbestimmung anhand des ungeätzten CSZ

Nach Auflage des Punktrasters mit insgesamt 252 Punkten lagen 23 Punkte auf Poren des Gefügebilds.

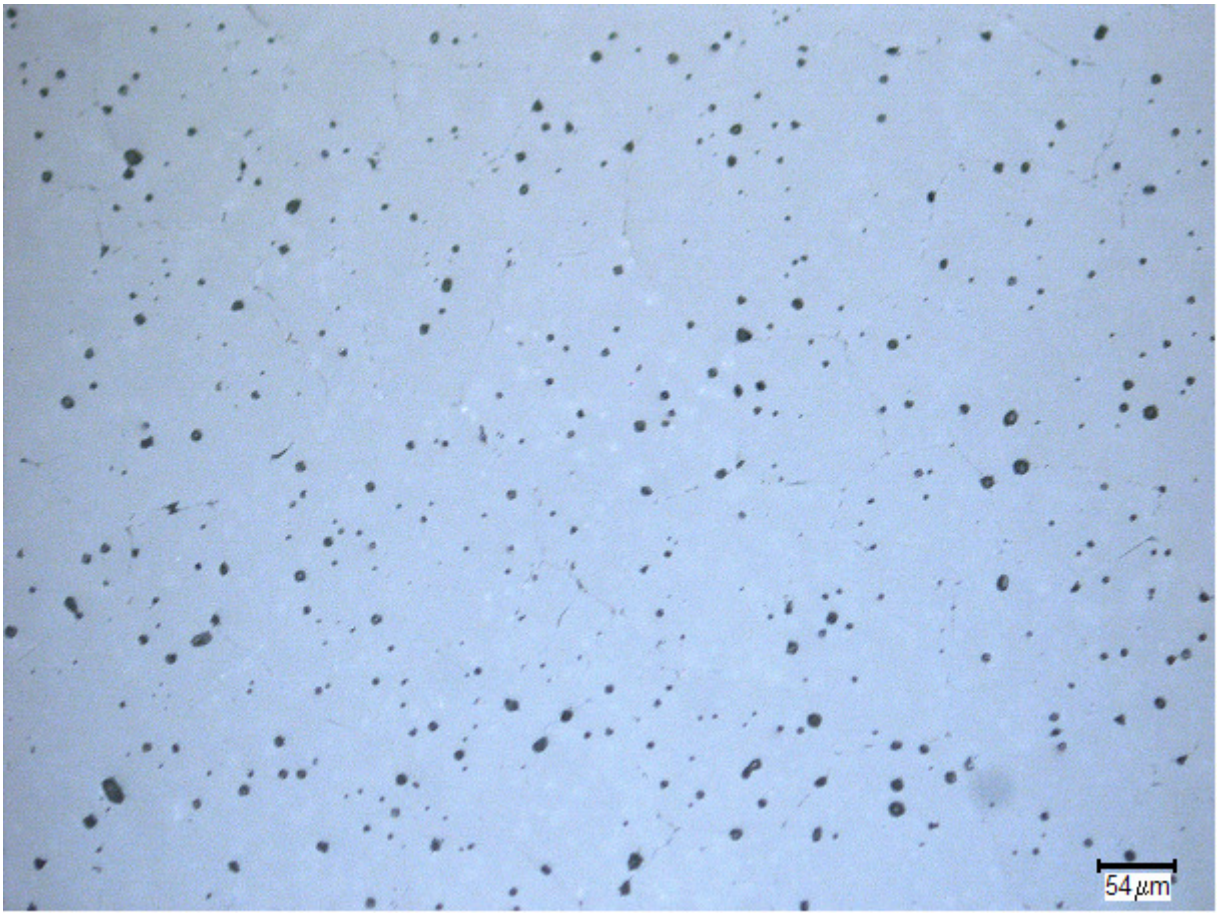


Abb. 8: Gefügebild des ungeätzten CSZ

Nach Gleichung (2) folgt somit für den relativen Porenanteil $X_{Poren}$

(2) $$X_{Poren} = \frac{N_{Poren}}{N} = \frac{23}{252} \approx 9{,}1\%$$

## 5. Diskussion der Ergebnisse

### 5.1 Fehlerberechnung der mittleren Korngrößenbestimmung

Zur Fehlerberechnung wird die Standardabweichung $\sigma$ betrachtet.

$$(3) \quad \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2}{n-1}}$$

$\sigma$ Standardabweichung
$x_i$ einzelner Messwert
$\bar{x}$ Mittelwert aller Messwerte
n Anzahl aller Messwerte

Fehler der Korngrößenbestimmung anhand des chemisch geätzten PSZ

Tab. 7: gezählte Schnittpunkte der Rasterlinien mit den Korngrenzen für chemisch geätztes PSZ

| Linie | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | **Σ** | **Σ/n** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Schnittpunkte | 9 | 10 | 9 | 10 | 10 | 8 | **56** | **28/3** |

$$(3) \quad \sigma_{ch,PSZ} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(8-\frac{28}{3})^2+2\cdot(9-\frac{28}{3})^2+3\cdot(10-\frac{28}{3})^2}{5}} \approx 0{,}816$$

Fehler Korngrößenbestimmung anhand des thermisch geätzten PSZ

Tab. 8: gezählte Schnittpunkte der Rasterlinien mit den Korngrenzen für thermisch geätztes PSZ

| Linie | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | **Σ** | **Σ/n** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Schnittpunkte | 9 | 8 | 9 | 8 | 10 | 9 | **53** | **53/6** |

$$(3) \quad \sigma_{th,PSZ} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{2\cdot(8-\frac{53}{6})^2+3\cdot(9-\frac{53}{6})^2+(10-\frac{53}{6})^2}{5}} \approx 0{,}753$$

Fehler der Korngrößenbestimmung anhand des chemisch geätzten CSZ

Tab. 9: gezählte Schnittpunkte der Rasterlinien mit den Korngrenzen für chemisch geätztes CSZ

| Linie | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | **Σ** | **Σ/n** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Schnittpunkte | 37 | 21 | 23 | 25 | 28 | 24 | **158** | **79/3** |

$$(3) \quad \sigma_{ch,CSZ} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2}{n-1}}$$

$$= \sqrt{\frac{(37-\frac{79}{3})^2+(21-\frac{79}{3})^2+(23-\frac{79}{3})^2+(25-\frac{79}{3})^2+(28-\frac{79}{3})^2+(24-\frac{79}{3})^2}{5}} \approx 5{,}715$$

Fehler der Korngrößenbestimmung anhand des thermisch geätzten CSZ

Tab. 8: gezählte Schnittpunkte der Rasterlinien mit den Korngrenzen für thermisch geätztes PSZ

| Linie | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | **Σ** | **Σ/n** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Schnittpunkte | 17 | 20 | 21 | 19 | 19 | 20 | **116** | **58/3** |

(3) $\sigma_{th,CSZ} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(17-\frac{58}{3})^2+2\cdot(19-\frac{58}{3})^2+2\cdot(20-\frac{58}{3})^2+(21-\frac{58}{3})^2}{5}}$
$\approx 1{,}366$

## 5.2 Fehlerberechnung der Porositätsbestimmung

Zur Fehlerberechnung der Porositätsbestimmung wird die Standardabweichung $\sigma_P$ betrachtet.

(4) $\sigma_P = \frac{X_{Poren}}{\sqrt{N_{Poren}}}$

$\sigma_P$ Standardabweichung
$X_{Poren}$ relativer Porenanteil
$N_{Poren}$ Anzahl der Rasterpunkte, die auf Poren fallen

Fehler der Korngrößenbestimmung anhand des ungeätzten PSZ

(4) $\sigma_P = \frac{X_{Poren}}{\sqrt{N_{Poren}}} = \frac{1}{12\cdot\sqrt{21}} \approx 1{,}818\%$

Fehler der Korngrößenbestimmung anhand des ungeätzten CSZ

(4) $\sigma_P = \frac{X_{Poren}}{\sqrt{N_{Poren}}} = \frac{23}{252\cdot\sqrt{23}} \approx 1{,}903\%$

Die erhaltenen Werte für die mittlere Sehnenlänge der Körner liegen verglichen mit den Literaturwerten auf jeden Fall im korrekten Größenbereich.

Tab. 11: Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse

| Material | Ätzung | berechnete mittlere Sehnenlänge | Literaturwert der Korngröße | Porosität |
|---|---|---|---|---|
| PSZ | chemisch | (51,7±0,9)µm | 10 bis 50µm | (8,3±1,9)% |
| | thermisch | (54,6±0,8)µm | | |
| CSZ | chemisch | (18,4±5,8)µm | 10 bis 150µm | (9,1±2,0)% |
| | thermisch | (24,9±1,4)µm | | |

Trotz der meist geringen Standardabweichungen bei der Fehlerbetrachtung ist die Genauigkeit der erhaltenen Ergebnisse für die mittlere Korngröße jedoch anzuzweifeln. Die Probe des chemisch geätzten PSZ wurde aufgrund schlechter Erkennbarkeit der Korngrenzenlinien nochmals 30sec in das Phosphorsäurebad gegeben, bevor es durch Linearanalyse ausgewertet wurde. Das chemisch geätzte CSZ zeigte Verunreinigungen, die auf ein unsauberes Handhaben der Probe während des Reinigungsvorgangs zurückzuführen sind. Eine für die Gefügeanalyse geeignete Stelle für die Auswertung war am Mikroskop schwierig zu finden.

Die beiden erhaltenen Gefügebilder nach der thermischen Ätzung im Heizofen sind äußert schlecht auszuwerten, da sich die Korngrenzenlinien nur vage erraten lassen, wie in den Abbildungen 4 und 6 zu erkennen ist. Deren Werte sind daher eher als Schätzungen und nicht als qualitativ aussagekräftig zu sehen. Grund hierfür ist vermutlich, dass die Proben nicht in der Mitte des Heizrohres lagen, somit nicht optimal beheizt wurden und folglich die Oberflächendiffusion nur in geringem Maße vonstatten ging.

Die relative Porosität mit etwa 8% für das PSZ und mit etwa 9% für das CSZ liefert wie in den Abbildungen 7 und 8 zu erkennen glaubhafte Werte.

## 6. Literatur

[1] W. Schatt, "Werkstoffwissenschaft", 9. Auflage, Wiley, 2003