Protokoll zum Versuch Keramographie

Datum: 12.05.2009
Verfasser: Dimitrij Fiz
Gruppe: 12
Betreuer: Maren Lepple

1. Einleitung

Ziel des Versuchs ist die Präparation und Analyse von Zirkoniumoxidkeramiken. Die Proben werden geschliffen, poliert, geätzt und mithilfe der Linear- und Punktanalyse werden die mittlere Korngröße und die Porosität bestimmt.

2. Grundlagen

Keramiken aus Zirkoniumdioxid finden in der Industrie vielfältige Einsatzmöglichkeiten. Da reines Zirkoniumdioxid aufgrund einer Volumenzunahme von etwa 4% und einer Scherung von ca. 8%, die mit der martensitischen Umwandlung der tetragonalen in die monokline Phase verbunden sind *(Abb.1)*, nicht als Werkstoff eingesetzt werden kann, wird es mit anderen Oxiden (wie z.B. Y_2O_3) dotiert. Dies führt zu einer Stabilisierung der tetragonalen bzw. der kubischen Phase. Dabei entstehen je nach Dotierung unter anderem *teilweise stabilisiertes Zirkoniumoxid (PSZ)* und *kubisch stabilisiertes Zirkoniumoxid (CSZ) (Abb.2/3)*

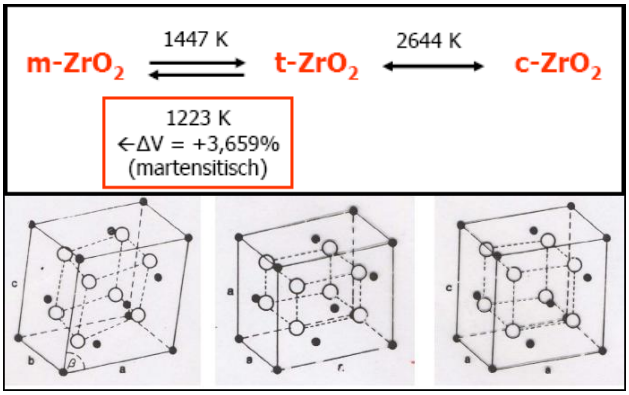

Abb. 1: Polymorphie von ZiO_2

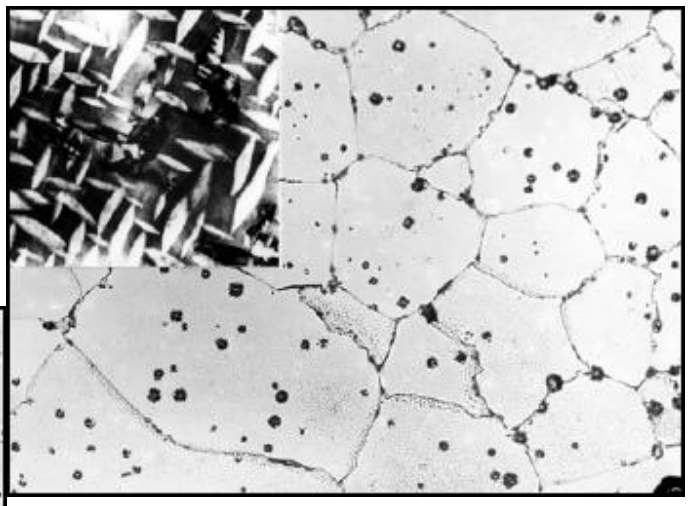

Abb. 2: Mikrostruktur von PSZ

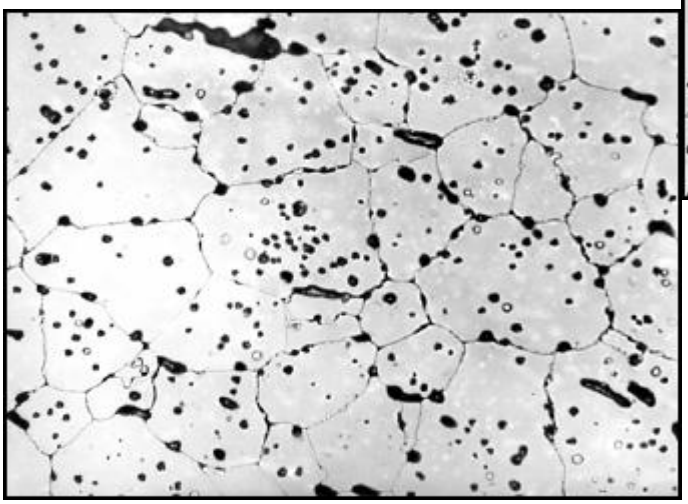

Abb. 3: Mikrostruktur von CSZ

Um eine qualitative und quantitative Aufklärung des Gefüges durchzuführen, wird es mittels Keramographie untersucht. Dieses Verfahren besteht aus Präparation, Kontrastierung, Aufnahme sowie Auswertung der Gefügebilder. Die Präparation umfasst repräsentative Probenentnahme, Einbetten der Probe sowie den Schleif- und Poliervorgang. Um das Gefüge sichtbar zu machen, wird eine Kontrastverstärkung mithilfe optischer, chemischer oder physikalischer Ätzvorgänge durchgeführt. Die Bestimmung der Korngröße und der Porosität erfolgt durch Linear- und Punktanalyse.
Linearanalyse wird an Abbildungen der geätzten Proben durchgeführt, wobei ein Linienraster auf das Gefügebild aufgelegt und die sogenannte mittlere Sehnenlänge bestimmt wird. Diese dient als Maß für die mittlere Korngröße.

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

$\bar{S}$: Mittlere Sehnenlänge der Körner in [µm]
L: Gesamtlänge aller Rasterlinien in [mm]
N: Gesamtzahl der Schnittpunkte zwischen den Rasterlinien und den Korngrenzen
M: Vergrößerung der Aufnahme
10^3: Skalierungsfaktor

Punktanalyse erfolgt an nicht geätzten Proben. Dabei wird ein Punktraster auf die Abbildung der Probe gelegt und der relative Porenanteil im Gefüge ermittelt.

$$X_{Poren} = \frac{N_{Poren}}{N_{ges}} \quad (Gl. 2)$$

X_{Poren}: Relativer Porenanteil
N_{Poren}: Anzahl der Rasterpunkte, die auf Poren liegen
N_{ges}: Gesamtzahl der Rasterpunkte

3.Versuchsdurchführung

3.1. Probenpräparation

Den vorliegenden Zirkoniumoxidkeramiken (PSZ und CSZ) werden jeweils drei Proben entnommen. Diese werden mithilfe einer Presse in einen thermoplastischen Kunststoff eingebettet und in einer Schleif- und Polierapparatur platziert. Die Drehzahl wird auf 150 U/min eingestellt. Beim Schleifvorgang wird der Probenhalter gegen eine Schleifscheibe einer bestimmten Körnung gedrückt, beim Polieren werden Kunstfaserpolierscheiben verwendet. Außerdem werden ein Schmiermittel und eine Diamantsuspension (bei Feinstpolieren: SiO_2-Suspension) zugegeben. Nach Ablauf jedes Vorgangs werden die Proben mit Wasser und Ethanol gewaschen, getrocknet und unter dem Lichtmikroskop auf Glätte und Sauberkeit der Oberfläche untersucht. Wird ein zufriedenstellendes Ergebnis erzielt, so geht man zu einer feineren Körnung über.
Schleif- und Poliervorgang:

	Körnung	Druckkraft/ Probe	Zeit
1. Grobschleifen	18 µm	20 N	5 min
2. Feinschleifen	9 µm	20 N	5 min
3. Grobpolieren	6 µm	20 N	15 min
4. Feinpolieren	3 µm	15 N	15 min
5. Feinstpolieren	0,05 µm	15 N	SiO_2: 2 min / Wasser: 2-3 min

3.2. Ätzvorgang

3.2.1. Chemisches Ätzen

Jeweils eine Probe der beiden Keramiken CSZ und PSZ wird chemisch mithilfe von Phosphorsäure geätzt. Dazu wird die Säure auf einer Heizplatte auf eine Temperatur von 240 bis 250 °C erhitzt. Die trockene Probe wird in die heiße Säure für eine bestimmte Zeit eingetaucht, wieder herausgeholt, gewaschen und unter dem Lichtmikroskop betrachtet. Falls das Ergebnis nicht gut genug ist, wird eventuell nachgeätzt.

	Ätzdauer	Nachätzen
CSZ	1,5 min	--
PSZ	1 min	30 s

3.2.2. Thermisches Ätzen

Dieser Ätzvorgang findet in einem auf 1400 °C vorgeheizten Ofen statt. Eine CSZ- und eine PSZ-Probe werden in der Ofenmitte platziert und 30 min einer Temperatur ausgesetzt, welche etwa 100 bis 250 °C unterhalb der Sintertemperaturen der beiden Keramiken liegt. Dies stellt sicher, dass keine Volumendiffusion, sondern nur Oberflächen- und Korngrenzendiffusion stattfinden, womit das Gefüge unverändert bleibt. Nach Ablauf der Zeit werden die Proben herausgenommen und ca. 20 min zum Kühlen an der Luft stehen gelassen. Die abgekühlten Proben werden unterm Mikroskop untersucht.

3.3. Auswertung der Gefügebilder

Von allen sechs Proben werden lichtmikroskopische Abbildungen 200-facher Vergrößerung erstellt.

3.3.1. Punktanalyse

Die Bilder der beiden nicht geätzten Proben dienen als Vorlage für die Punktanalyse. Dabei wird ein Punktraster mit insgesamt 252 Punkten verwendet. Die auf Poren liegenden Punkte werden gezählt und der relative Porenanteil der beiden Keramiken nach *(Gl.2)* berechnet.

3.3.2. Linearanalyse

Für die Linearanalyse wird ein Linienraster mit sechs gleichlangen Linien und einer Gesamtlinienlänge von 1038 mm benutzt. Da dieses Raster den Bildern angepasst werden muss, wird ein Korrekturfaktor von X=0,557 eingeführt. Es werden alle Schnittpunkte der Rasterlinien mit den Korngrenzen gezählt und die mittlere Sehnenlänge nach *(Gl.1)* ermittelt.

4. Ergebnisse

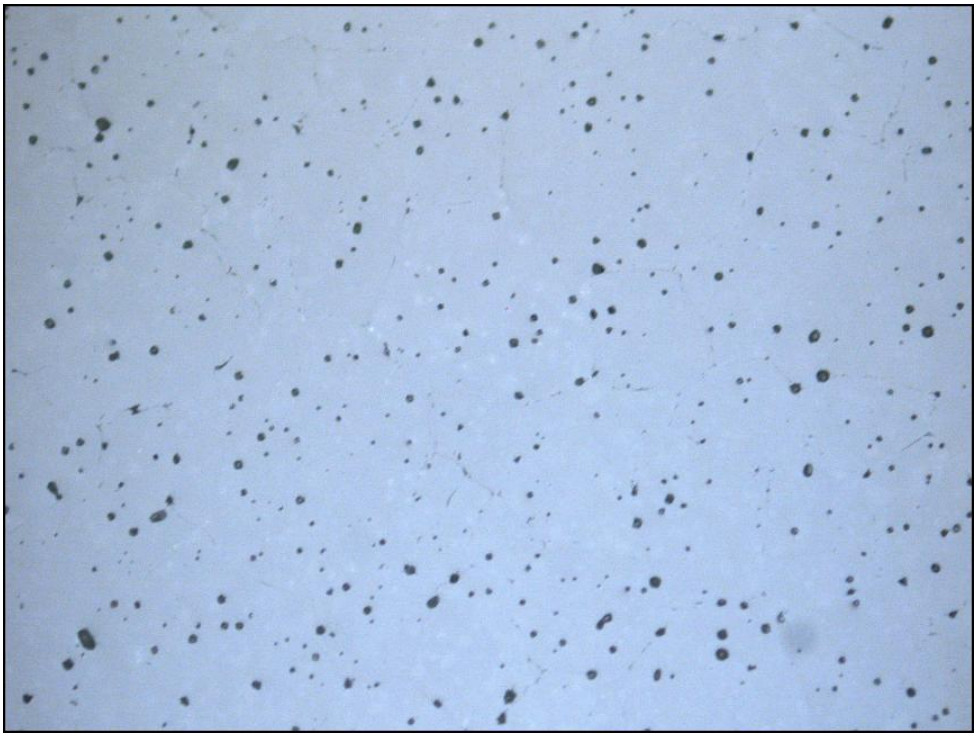

Abb. 4: CSZ, nicht geätzt, 200-fache Vergrößerung

$$X_{Poren\,,CSZ} = \frac{N_{Poren}}{N_{ges}} = \frac{23}{252} \approx 0{,}0913 = 9{,}13\%$$

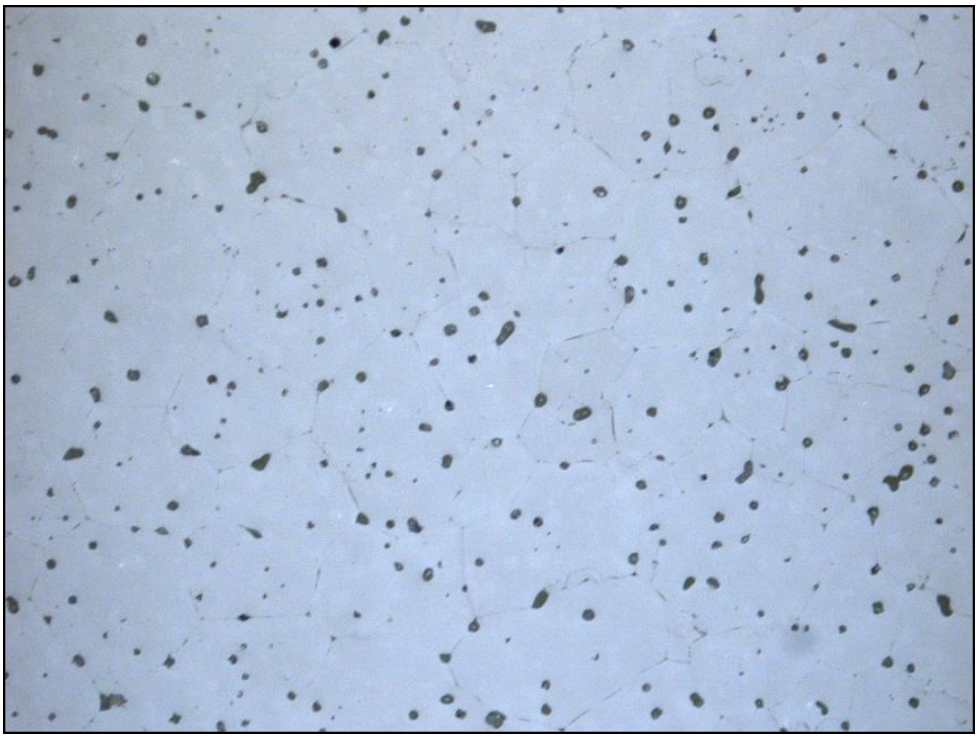

Abb. 5: PSZ, nicht geätzt, 200-fache Vergrößerung

$$X_{Poren\,,PSZ} = \frac{N_{Poren}}{N_{ges}} = \frac{21}{252} \approx 0{,}0833 = 8{,}33\%$$

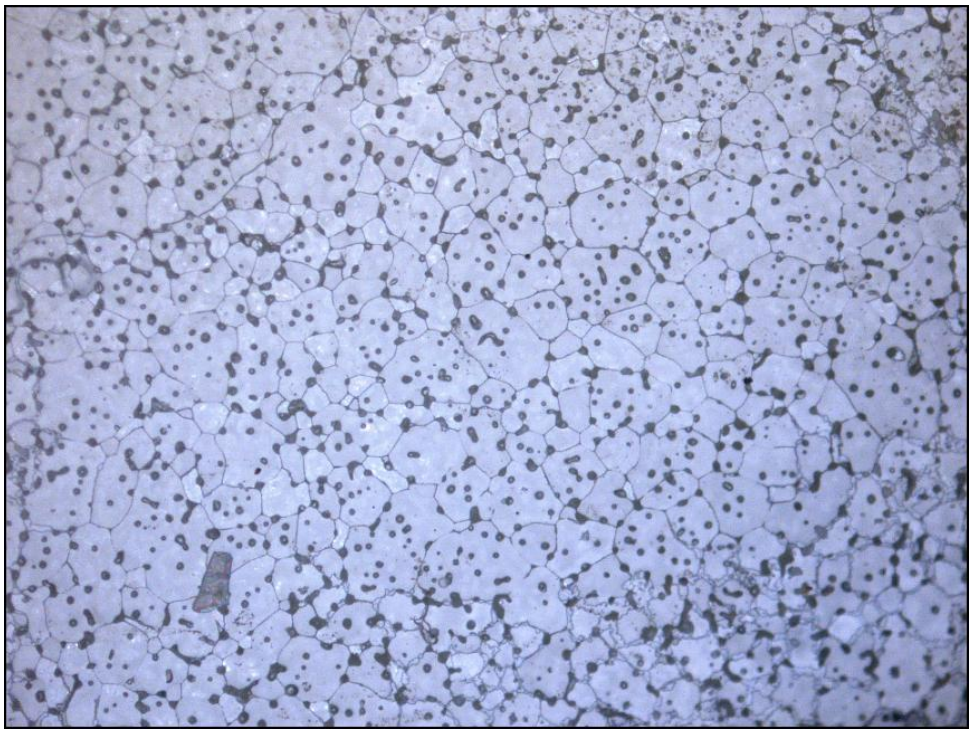

Abb. 6: CSZ, chemisch geätzt, 200-fache Vergrößerung

Ermittelte Schnittpunkte: 158

$$\bar{S}_{CSZ,chem} = \frac{1038\ mm\ \cdot 10^3 \cdot 0{,}557}{158 \cdot 200} \approx 18{,}30\ \mu m$$

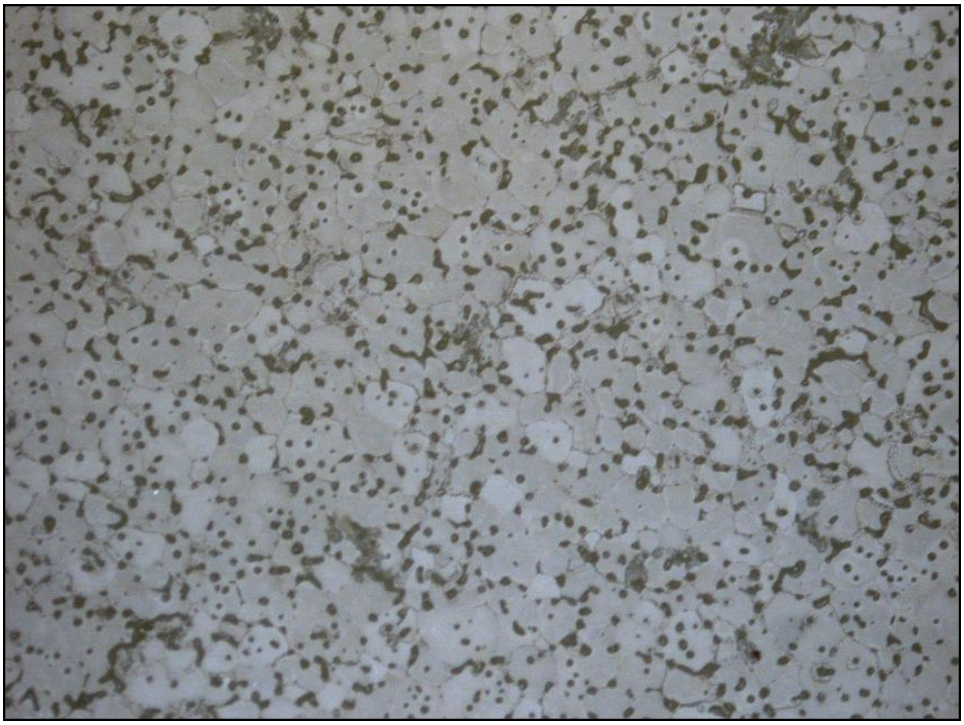

Abb. 7: CSZ, thermisch geätzt, 200-fache Vergrößerung

Ermittelte Schnittpunkte: 116

$$\bar{S}_{CSZ,therm} = \frac{1038\ mm\ \cdot 10^3 \cdot 0{,}557}{116 \cdot 200} \approx 24{,}92\ \mu m$$

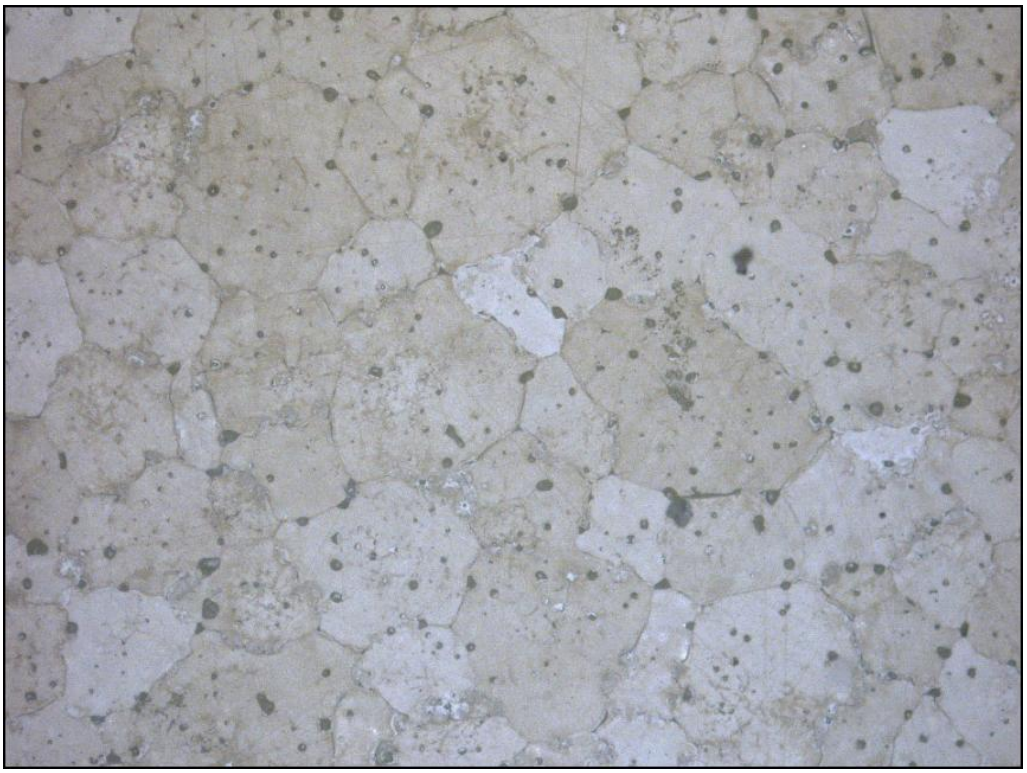

Abb. 8: PSZ, chemisch geätzt, 200-fache Vergrößerung

Ermittelte Schnittpunkte: 56

$$\bar{S}_{PSZ,chem} = \frac{1038\,mm\ \cdot 10^3 \cdot 0{,}557}{56 \cdot 200} \approx 51{,}62\,\mu m$$

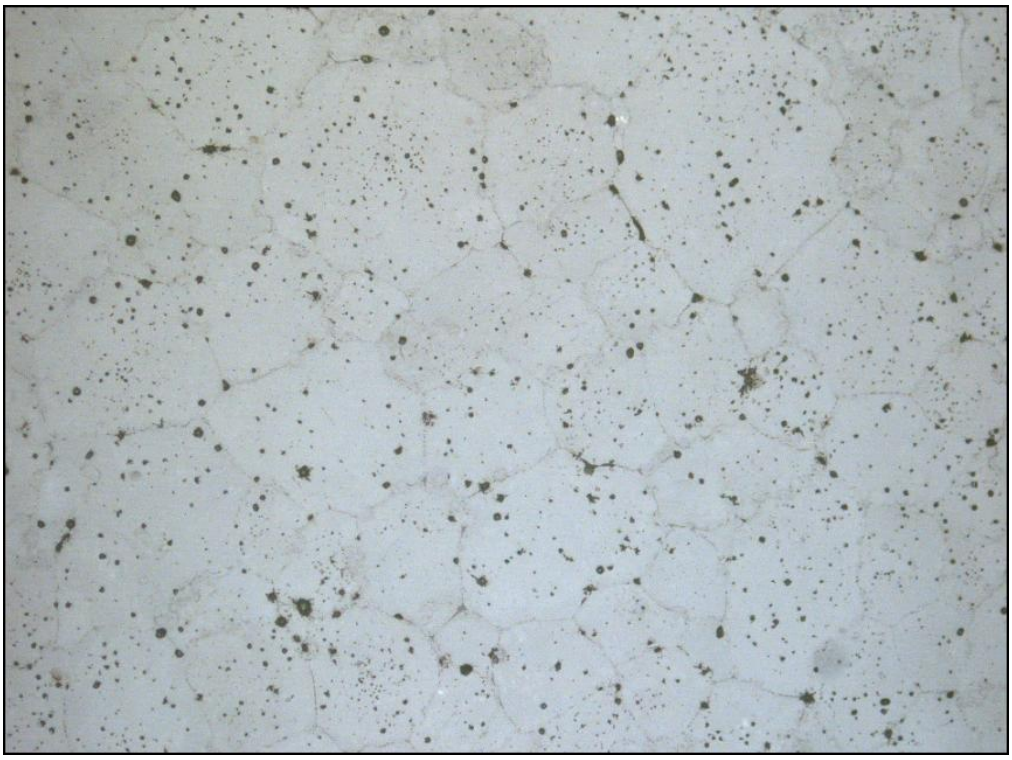

Abb. 9: PSZ, thermisch geätzt, 200-fache Vergrößerung

Ermittelte Schnittpunkte: 53

$$\bar{S}_{PSZ,therm} = \frac{1038\,mm\ \cdot 10^3 \cdot 0{,}557}{53 \cdot 200} \approx 54{,}54\,\mu m$$

Tab. 1: Zusammenfassung der Ergebnisse

	CSZ		PSZ	
	chemisch	thermisch	chemisch	thermisch
Mittlere Sehnenlänge $\bar{S}$	18,30 µm	24,92 µm	51,62 µm	54,54 µm
Porosität	9,13%		8,33%	

5. Diskussion der Ergebnisse

5.1. Abweichungen

Wie man aus *(Tab. 1)* unschwer erkennen kann, weichen die Werte der mittleren Sehnenlänge beider thermisch geätzten Proben von denen der chemisch geätzten nach oben ab. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass beim thermischen Ätzvorgang die Korngrenzen nicht deutlich genug hervorgehoben wurden (siehe *Abb. 6-9*), was seinerseits zu weniger Schnittpunkten und damit zu größeren Sehnenlängen führte. Warum die Korngrenzen nicht deutlich sichtbar sind, kann man mit 100%-er Genauigkeit nicht sagen, jedoch könnte man eine zu kurze Ätzdauer sowie eine falsche Platzierung im Ofen in Betracht ziehen.

5.2. Fehlerrechnung

Da die oben bestimmten Werte der Sehnenlängen nur als Mittelwerte betrachtet werden können, wird im Folgenden zusätzlich noch eine Standardabweichung *s($\bar{S}$)* abgeschätzt. Dabei gilt für beide Keramiken:

$$s(\bar{S}) = \frac{\bar{S}}{\sqrt{N}} \qquad (Gl.3)$$

$\bar{S}$: Mittlere Sehnenlänge

N: Anzahl der Schnittpunkte der Rasterlinien mit den Korngrenzen

$$s(\bar{S}_{CSZ,chem}) = \frac{18{,}30\ \mu m}{\sqrt{158}} \approx 1{,}46\ \mu m$$

$$s(\bar{S}_{CSZ,therm}) = \frac{24{,}92\ \mu m}{\sqrt{116}} \approx 2{,}31\ \mu m$$

$$s(\bar{S}_{PSZ,chem}) = \frac{51{,}62\ \mu m}{\sqrt{56}} \approx 6{,}90\ \mu m$$

$$s(\bar{S}_{PSZ,therm}) = \frac{54{,}54\ \mu m}{\sqrt{53}} \approx 7{,}49\ \mu m$$

Auch für die Porosität *P* kann ein Fehler *s(P)* abgeschätzt werden:

$$s(P) = \frac{X_{Poren}}{\sqrt{N_{Poren}}} \qquad (Gl.4)$$

X_{Poren}: Relativer Porenanteil

N_{Poren}: Anzahl der Rasterpunkte auf Poren

$$s(P_{CSZ}) = \frac{8{,}33\%}{\sqrt{23}} \approx 1{,}74\%$$

$$s(P_{PSZ}) = \frac{9{,}13\%}{\sqrt{21}} \approx 1{,}99\%$$

6. Zusammenfassung und Literaturangabe

Tab. 2: Zusammenfassung mit Fehlergrenzen

	CSZ		PSZ	
	chemisch	thermisch	chemisch	thermisch
Mittlere Sehnenlänge $\bar{S}$	18,30 µm ± 1,46 µm	24,92 µm ± 2,31 µm	51,62 µm ± 6,90 µm	54,54 µm ± 7,49 µm
Porosität	9,13% ± 1,99%		8,33% ± 1,74%	

Literatur:
[1] Skript zum Werkstoffwissenschaftlichen Grundpraktikum
[2] Skript zur Vorlesung "Einführung in die Keramik"