

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

Januar 1970

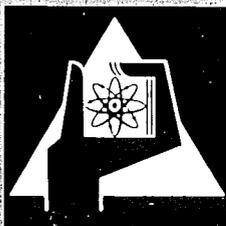
KFK 1131

Institut für Material- und Festkörperforschung

Gefügeanalyse bei Cermets

zusammengestellt von

A. Jesse



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Januar 1970

KFK-1131

Institut für Material- und Festkörperforschung

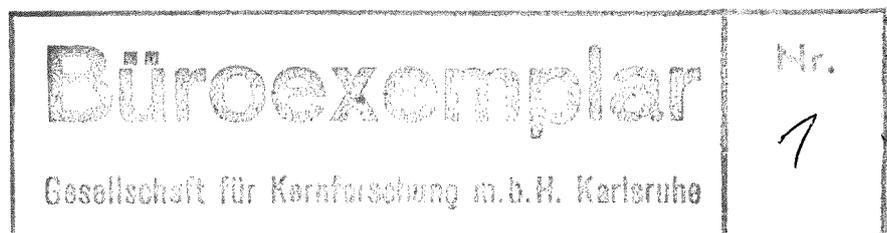
Gefügeanalyse bei Cermets

zusammengestellt von

Andreas Jesse *

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

*jetzt: CERN, 1211 Genève 23, Schweiz





Abstrakt

Der Bericht enthält eine Sammlung von Aufsätzen, die Themen zur Gefügeanalyse bei Cermets behandeln. In einem zusammenfassenden Artikel werden Beispiele zur Methodik der Gefügeanalyse mitgeteilt und Tendenzen der Weiterentwicklung aufgezeigt.

Abstract

The report comprises a collection of published papers dealing with the structure analysis of cermets. A summarizing article gives some examples of new methods used in the investigation of the structure and indicates the lines of future development.

Vorwort

Die Entwicklung neuer Materialien hat bekanntlich im letzten Jahrzehnt enorm zugenommen. Beispiele hierzu bilden etwa faserverstärkte Verbundstoffe und Cermets (Verbundstoffe mit keramischer und metallischer Phase nebeneinander).

Die Untersuchungsmethoden derartiger Materialien mußten notwendigerweise auch weiterentwickelt werden. Z.B. lassen sich bei der Gefügeanalyse, die die Gefügepräparation-und-auswertung umfaßt, der hier behandelten Cermets die Präparationsverfahren für Keramiken einerseits und Metalle andererseits nicht einfach übernehmen. Bislang existieren in der Literatur über dieses Gebiet nur einzelne Aufsätze. Es wird daher versucht, mit vorliegender Sammlung von Arbeiten, die vorwiegend aus dem Institut für Material-und Festkörperforschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe hervorgegangen sind, einen Überblick und eine Referenzmöglichkeit über die Gefügeanalyse bei Cermets zu geben.

Herrn Dr. G. Ondracek danke ich für die Anregung dieses Berichtes und für die fachliche Unterstützung, dem Riederer-Verlag, Stuttgart und den Microscope Publ. Ltd., London für die Genehmigung, die in der "Praktischen Metallographie" bzw. im "Microscope" erschienenen Beiträge hier zu reproduzieren.

Andreas Jesse

Inhalt

Die Beiträge sind in der Reihenfolge ihres Erscheinens angeordnet

1. Methoden der Gefügeanalyse bei Cermets Seite 1
von Andreas Jesse
2. Anwendung metallographischer Methoden auf Keramiken, 7
Cermets und Sintermetalle: I. Allgemeine Einführung;
II. Arbeitsvorgänge
von G. Ondracek,
Prakt. Metallogr. 1, 113-7;152-9 (1964)
3. Metallographische Untersuchungen an Metall-Keramik-Schichten 20
von G. Ondracek und C. Hausser,
Prakt. Metallogr. 3, 112-5 (1966)
4. Möglichkeit zur chemischen Ätzung keramischer Stoffe 23
von C. Politis und S. Ohtani,
Prakt. Metallogr. 4, 401-16 (1967)
5. Quantitative Schliffpräparation bei Metall-Keramik-Kombinationen 39
von G. Ondracek, B. Leder und C. Politis,
Prakt. Metallogr. 5, 71-84 (1968)
6. Application of Quantitative Area Analysis to Composite 53
Materials
von A. Jesse und G. Ondracek,
Microscope 16, 115-21 (1968)
7. Veränderungen im Oberflächenbereich metallographisch 60
präparierter Proben
von G. Ondracek und U. Ludwig,
Prakt. Metallogr. 5, 369-76 (1968)
8. Zur quantitativen Schliffpräparation und quantitativen 68
Gefügeanalyse von Cermets
von A. Jesse,
KFK-845 (1969), 5. Beitrag
9. Polarisiertes Licht und Dunkelfeld in der quantitativen 79
Gefügeanalyse
von S. Nazaré und G. Ondracek,
Prakt. Metallogr. 6, 742-6 (1969)

Methoden der Gefügeanalyse bei Cermets

von Andreas Jesse

Über die Besonderheiten der Gefügeanalyse bei Cermets wird kurz eingegangen. Bezüglich Einzelheiten bei der Schliffpräparation und bei der Schliffauswertung wird auf die einzelnen Beiträge der Sammlung verwiesen. Es werden einige neuere Beispiele zur Methodik beschrieben und Tendenzen der Weiterentwicklung angegeben.

C e r m e t s sind Verbundstoffe, deren Bestandteile im allgemeinen stark unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. So ist die keramische Phase gegenüber der metallischen Phase meist viel härter und hat oft einen wesentlich höheren Schmelzpunkt. Ferner ist das optische sowie das chemische Verhalten verschieden.

Die genannten Eigenschaften spielen eine Rolle bei der Gefügeanalyse, sowohl bei der Schliffpräparation als auch bei der Schliffauswertung. Wegen der starken Unterschiede, die örtlich nebeneinander vorliegen, wird die Gefügeanalyse bei Cermets mit gewissen Schwierigkeiten verbunden sein; andererseits aber ermöglichen gerade diese Verschiedenheiten manchmal eine einfachere und sicherere Analyse des Schliffes als bei Verbundstoffen, deren Bestandteile ähnliche Eigenschaften haben.

Schliffpräparation

Die wichtigsten Stufen bei der Präparation eines Schliffes sind das Schleifen, Polieren und Ätzen. Einzelheiten und weiterführende Literatur sind in den Beiträgen 2, 3, 4 und 8 angegeben.

Wesentlich für eine effektive Weiterentwicklung der Präparationsverfahren ist, die genannten Stufen nicht nur qualitativ sondern auch quantitativ anzugehen; über Ansätze wird in den Beiträgen 5, 6, 7 und 8 berichtet.

Schliffauswertung

Als Endprodukt bei der Präparation bzw. als Ausgangsprodukt bei der Schliffauswertung soll eine Probe vorliegen, deren Gefügebau unverfälscht und gut sichtbar ist. Oft reichen einfache optische Verfahren zur Auswertung nicht aus; dann müssen Hilfsmittel (wie Dunkelfeld-Beleuchtung oder polarisiertes Licht, s. Beitrag 9) oder andere, aufwendigere Apparaturen (wie Raster-Elektronenmikroskop oder normales Elektronenmikroskop) hinzugezogen werden. Außerdem kann die Gefügeanalyse über indirekte, d.h. nicht-optische Untersuchungsverfahren (wie mittels Mikrosonde oder durch Messen der Mikrohärtete) erfolgen. Im folgenden werden einige Beispiele zu diesen neueren Methoden gebracht.

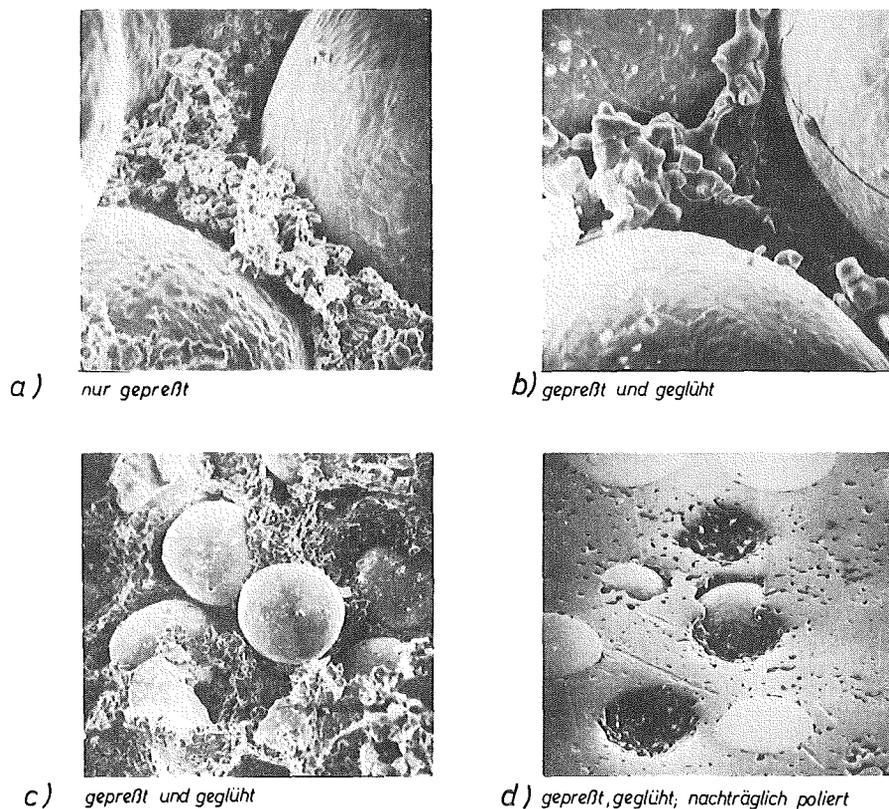


Abb. 1 Gefüge in der Bruchfläche von UO_2 -Cu-Cermets
(mittl. Durchmesser d. UO_2 -Kugeln $\sim 113\mu\text{m}$)

Neuere Methoden der Gefügeanalyse

Raster-Elektronenmikroskop

Gefügebilder mit einem Raster-Elektronenmikroskop zeichnen sich durch die hohe Tiefenschärfe aus; ferner sind höhere Vergrößerungen als mit konventionellen Mikroskopen erreichbar.

Als Beispiele sind Gefügebilder von UO_2 -Cu-Cermets [1] in Abb.1 wiedergegeben. Im ungesinterten Zustand sind noch die individuellen Cu-Partikel zu erkennen (Abb. 1a), dagegen nicht mehr nach der Wärmebehandlung (Abb. 1b,c). Diese Bilder zeigen alle das "wahre" Gefüge nach einem Bruchvorgang. Wurde die Probe jedoch geschliffen und poliert (Abb.1d), so erscheint die Cu-Matrix als nahezu porenfrei, da durch den Präparationsvorgang das Kupfer "verschmiert" wurde. Aber auch hier ist auf Grund der großen Schärfe (im Gegensatz zu einem konventionellen Mikroskop) aus der Gestalt der Mulden ersichtlich, daß die UO_2 -Kugeln nicht sehr innig in der Matrix eingelagert sind. Solche Untersuchungen sind wichtig bei der Deutung von Eigenschaften des Formkörpers, wie Festigkeit oder thermische Leitfähigkeit. Denn je nach Art der "Kontakte" zwischen Dispergent und Matrix werden verschiedene Eigenschaften gemessen werden. Diese Kontakte hängen - neben den Herstellungsbedingungen - mit dem Benetzungsverhalten des Metalls gegenüber der Keramik und damit mit den Wechselwirkungen zwischen den Phasen zusammen.

Interferometrisches Mikroskop

Zur Untersuchung der Wechselwirkung zwischen den Phasen wird der (Rand-) Winkel θ zwischen dem flüssigen Metalltropfen und der keramischen Unterlage gemessen bzw. der (Spalt-) Winkel ϕ zwischen den beiden festen Phasen, die im thermodynamischen Gleichgewicht sein müssen. Mittels der gemessenen Größen θ , ϕ und der Oberflächenspannung γ kann die Bindungskraft zwischen den Phasen berechnet werden.

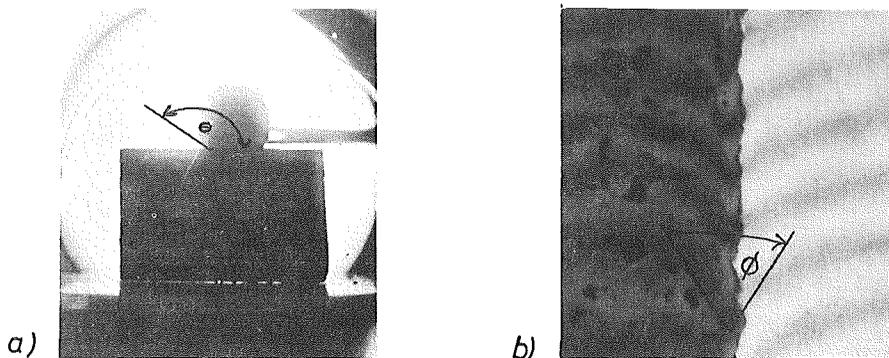


Abb. 2 Zur Untersuchung der Wechselwirkung (Kraft) zwischen metallischer und keramischer Phase
a) U_3O_8 -Al, Randwinkel θ
b) UO_2 -Cu, Randwinkel ϕ

Abb. 2 zeigt Beispiele: a) den Randwinkel θ zwischen einem Aluminiumtropfen und festem U_3O_8 [2], b) den Spaltwinkel ϕ zwischen Urndioxid und Kupfer [3].

Während der Randwinkel im Heiztischversuch direkt zu sehen ist, muß der Spaltwinkel erst sichtbar gemacht werden. Dies gelingt im interferometrischen Mikroskop [3]: der Verlauf der "Auslöschungslinien" spiegelt direkt die Gestalt des Spaltes wieder (über Grundlagen und Anwendungsmethoden siehe [4,5,6]).

Mikrosonde

Mit einer Mikrosonde läßt sich der materialbedingte Gefügebautbau hinsichtlich Löslichkeit und Reaktionen untersuchen.

Ändert sich die charakteristische Röntgenstrahlung der Elemente an den Phasengrenzen "abrupt", so liegt ein thermodynamisch stabiles System vor; Abb. 3 zeigt dies für UO_2 -Cu [7].

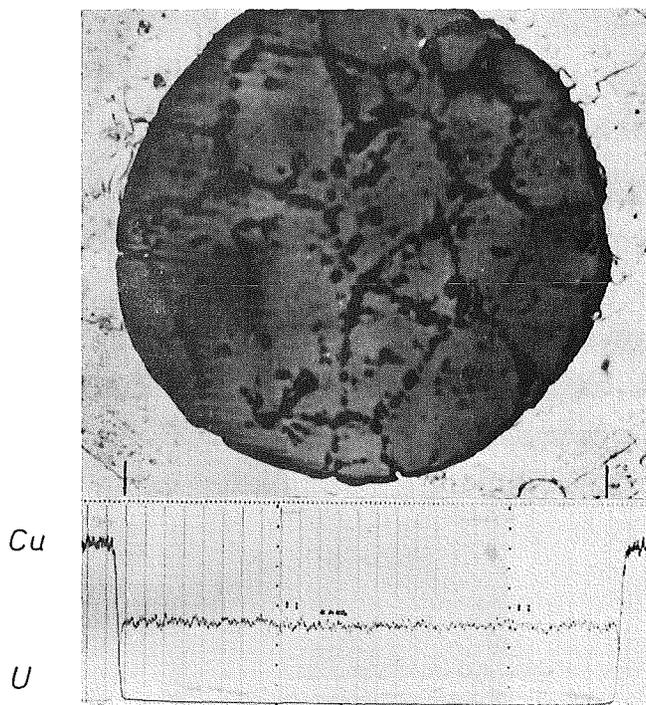


Abb. 3 Charakteristische Röntgen-Strahlung (U, Cu) im System UO_2 -Cu

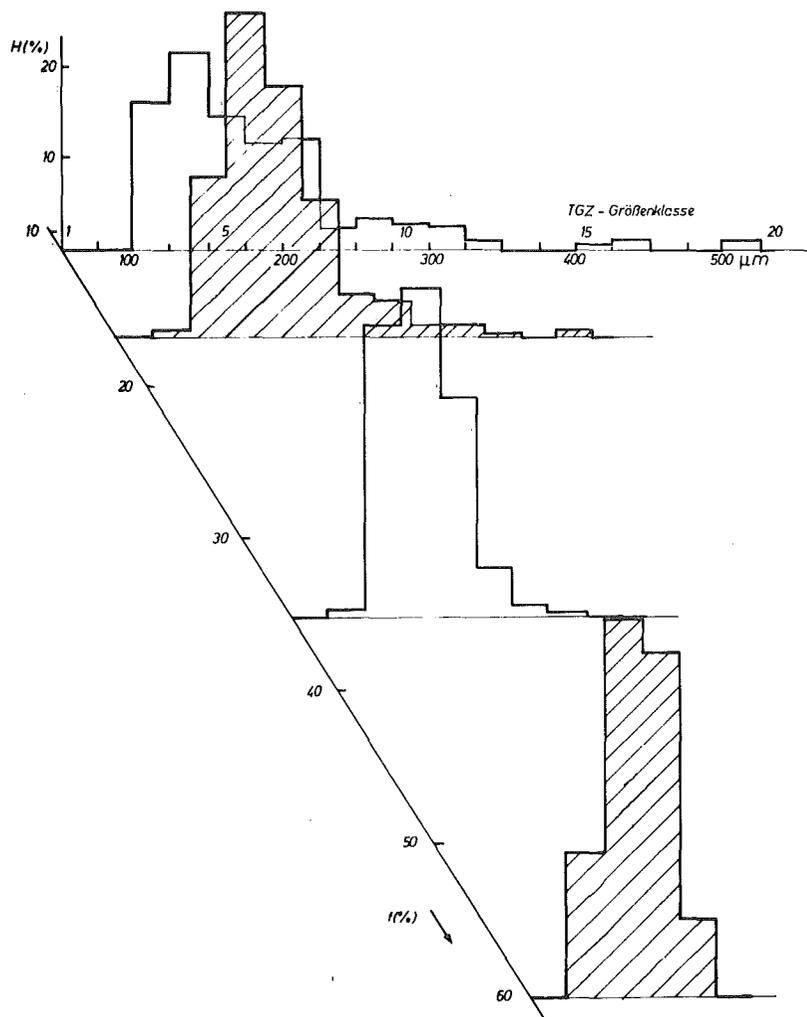


Abb. 4 Häufigkeit der Mittelpunktsabstände von UO_2 -Kugeln bei UO_2 -Cu-Cermets als Funktion des Flächenanteils UO_2

Stereometrische Gefügeanalyse

Auf die Bedeutung sowie Beschreibungsmöglichkeiten des stereometrischen Gefügebau bei Dispersionen ist in [1] näher eingegangen worden. Bei den Meßgeräten treten hier immer mehr automatische oder halbautomatische Apparaturen in den Vordergrund, z.B. die mit Fernsehanlage und Computer gekoppelten Mikroskope. Aber auch mit herkömmlichen, einfacheren Geräten lassen sich stereometrische Gefügeanalysen durchführen. So können

z.B. die Mittelpunktsabstände von dispergierten UO_2 -Kugeln (s. Abb. 3 in Beitrag 8) mit einem Teilchengrößenzähler (ZEISS) ausgemessen werden. Abb. 4 zeigt als Ergebnis die Häufigkeit der Mittelpunktsabstände bei verschiedenen UO_2 -Anteilen.

Ausblick

Aus obigen Beispielen ist ersichtlich, daß zur Weiterentwicklung von Materialien (z.B. Cermets) auch entsprechend weiterentwickelte Methoden der Gefügeanalyse erforderlich sind. Die Betrachtung und Auswertung eines Schlifffbildes mit einem einfachen Mikroskop ist nicht mehr ausreichend, sondern es sind apparativ immer aufwendigere Verfahren notwendig. Dadurch wird aber das Untersuchungsgebiet der Gefügeanalyse enorm breit, so daß es zu einem eigenständigen Fachgebiet wird, wobei sogar noch die Festlegung auf bestimmte experimentelle Methoden angebracht ist. Parallel dazu gehen die Tendenzen dahin, die teils vorwiegend qualitativen Verfahren mit quantitativen Aspekten zu versehen. Erst dann dürfte es gelingen, die noch unzulänglich geklärten Zusammenhänge zwischen materialbedingtem bzw. stereometrischem Gefügebau eines Verbundstoff-Formkörpers und seinen physikalischen Eigenschaften näher zu ergründen.

Literatur

1. A. Jesse, Diss. Universität Karlsruhe, 1969: Untersuchungen an den stabilen Dispersionen Urantetraaluminid-Aluminium und Uranoxid-Kupfer
2. G. Ondracek und B. Schulz, Ber. Deut. Keram. Ges. 45, 509-13; G. Ondracek und E. Patrassi, ibid. 45, 617-21 (1968): Die instabile Cermetkombination Triuranoktaoxid-Aluminium: 1. Technologie; 11. Reaktionsverhalten
3. G. Ondracek, Vortrag, Metallographisches Seminar LWU, München 1969: Quantitative Gefügeanalyse und Eigenschaften mehrphasiger Werkstoffe
4. C. Tolansky, Metallography 2, (1), 1-18 (1969): Multiple-Beam Interferometry in Analytical Metallography
5. W. Lang, ZEISS-Inf. 17, (70), 114-20; (71) 12-6 (1968): Differentialkontrast-Mikroskopie nach Nomarski: 1. Grundlagen; 11. Entstehung des Interferenzbildes
6. E.N. Hodgins, M.G. Nicholas and D.M. Poole, J. Nucl. Mater. 25, 284-7 (1968): The Ratio of Grain Boundary to Surface Energy for Uranium Carbides
7. G. Ondracek und B. Kanellak pulos, J. Nucl. Mater. 29, 169-77 (1969): Untersuchungen im System Uranoxid-Kupfer

Anwendung metallographischer Methoden auf Keramiken, Cermets und Sintermetalle

I. Allgemeine Einführung

Von Gerhard Ondracek

(Aus dem Max-Planck-Institut f. Metallforschung, Abt. Sondermetalle, Stuttgart)

Mit der vorliegenden Abhandlung wird der Versuch unternommen, das Problem der Übertragung metallographischer Methoden auf Keramiken, Cermets und Sintermetalle zusammenfassend zu skizzieren. Seine besondere Aktualität haben vornehmlich die Reaktorwerkstoffe und Materialbedürfnisse der Raumfahrt verursacht. Viele der Materialien, die beim Reaktor- und Raketenbau benötigt werden, sind Keramiken oder Cermets. Nachdem bereits seit einigen Jahrzehnten Sintermetalle in verschiedenen Industriezweigen breite Anwendung fanden, begann in den fünfziger Jahren dieses Jahrhunderts auch die industrielle Ausnutzung der günstigen Eigenschaften der Cermets und Keramiken. In der Elektroindustrie waren es ihre Halbleiter- und Isolatoreigenschaften, in der metallurgischen Industrie ihre hohen Schmelzpunkte, die als Empfehlung gelten mußten. Im Maschinenbau fanden sie Anwendung wegen ihrer großen Abriebfestigkeit und schließlich in der Kerntechnik als Spalt-, Kontroll- und Konstruktionsstoffe.

Inzwischen ist der Umfang des Wissens so groß, der des Nichtwissens so deutlich geworden, daß man die Keramiken und Cermets ebenso wie die Metalle (einschließlich Sintermetalle) als eigene Materialklasse behandelt. Es ergibt sich demnach folgende Gliederung:

- 1) Metallische Werkstoffe
 - a) Metallische Elemente
 - b) Legierungen
- 2) Cermets
- 3) Keramische Werkstoffe
- 4) Nichtmetallische Werkstoffe

Die Definitionen für diese 4 Werkstoffgruppen lauten:

1. **Metallische Werkstoffe** sind Festkörper mit metallischen Eigenschaften und kristallinem Aufbau. Sie können als metallische Elemente oder Legierungen vorliegen und auf dem Schmelz- oder pulvermetallurgischen Wege hergestellt sein. In Bild 1 a bis d sind Beispiele für das gefügemäßige Aussehen dieser Materialien gezeigt.
2. **Cermets** sind Festkörper, die aus mindestens einer metallischen und einer keramischen Komponente bestehen. Sie haben kristallinen Aufbau und ihr Name ist aus den ersten Silben der englischen Bezeichnungen "Ceramic" und "Metal" zusammengesetzt. Sie werden meistens pulvermetallurgisch hergestellt. Ihre Eigenschaften stellen i. a. eine Kombination der Eigenschaften ihrer Komponenten dar. In Bild 2 a und b sind die Gefügaufnahmen eines $\text{UO}_2\text{-Mo}$ -Cermets wiedergegeben.

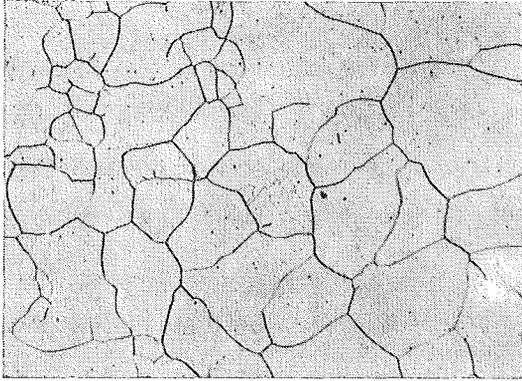


Bild 1 a. Nickel im Gußzustand

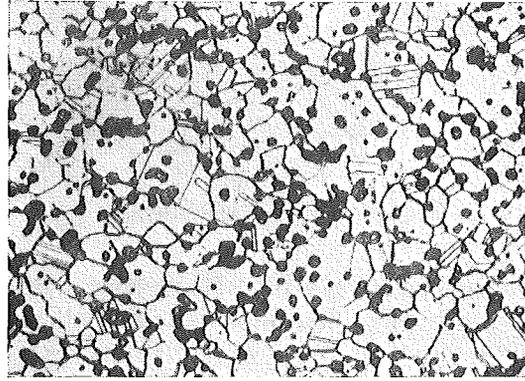


Bild 1 b. Gesintertes Nickel, das noch zahlreiche Poren enthält ¹⁾

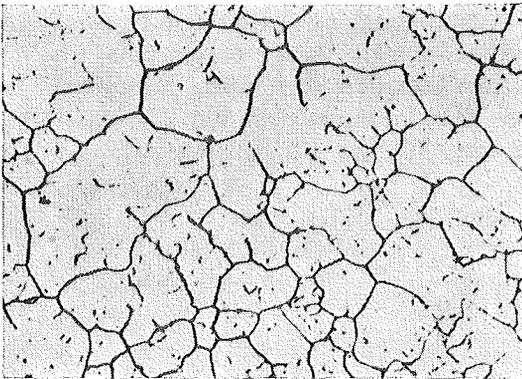


Bild 1 c. Nickel-Kobalt-Legierung mit 10 Gew.-% Co im Gußzustand

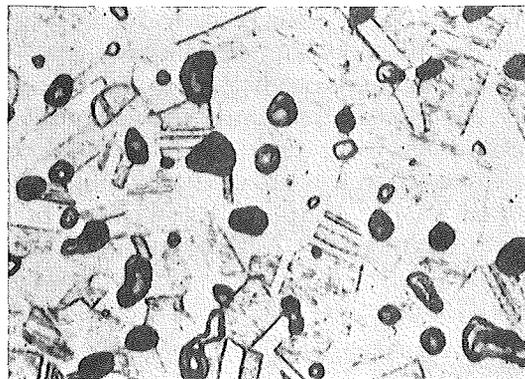


Bild 1 d. Gesinterte, porige Nickel-Kobalt-Legierung mit 40 Gew.-% Co¹⁾

Bild 1 a bis d. Beispiele für Gefüge metallischer Werkstoffe. 500×

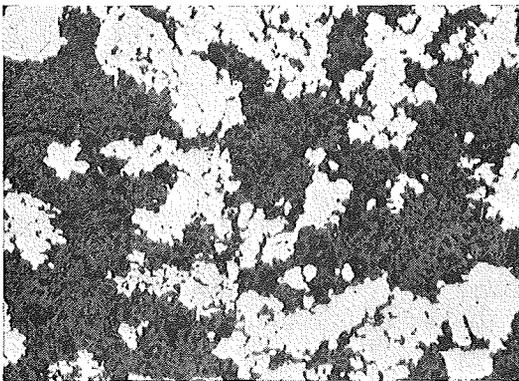


Bild 2 a. Ungeätzt. 200×

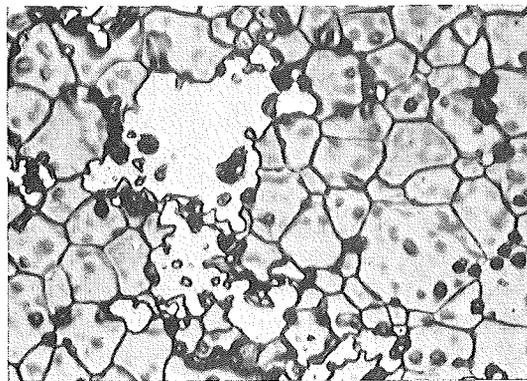


Bild 2 b. Geätzt. 600×

Bild 2 a und b. Gefügebilder eines UO_2 -Mo-Cermets mit 30 Gew.-% Mo. Mo hell, UO_2 grau, Poren schwarz

3. **Keramik**en sind Festkörper mit nichtmetallischen Eigenschaften und kristallinem Aufbau. Sie treten als chemische Verbindungen auf, an denen metallische Elemente beteiligt sind, z. B. Urandioxid (UO_2), Zirkoniumborid (Zr_3B_4), Aluminiumoxid (Al_2O_3) usw. In Bild 3 a und b sind Beispiele für Gefüge dieser Stoffe wiedergegeben.

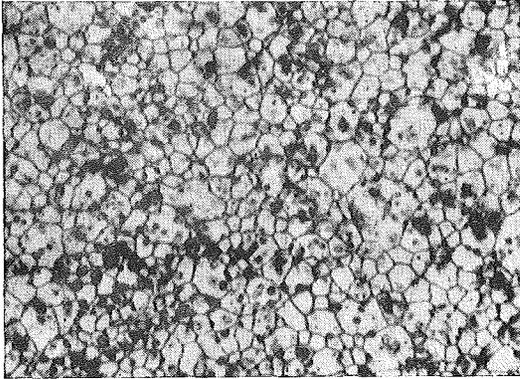


Bild 3 a. Gesintertes Urandioxid. 200×

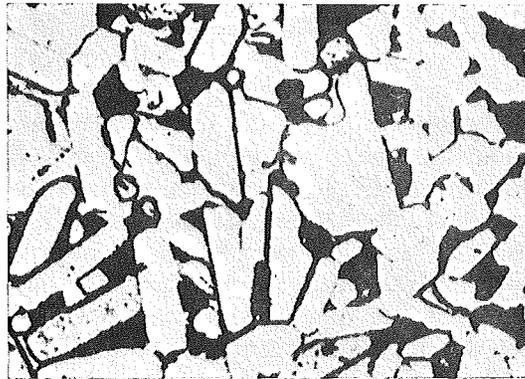


Bild 3 b. Druckgesintertes Zirkoniumborid²⁾. 500×

Bild 3 a und b. Beispiele für Gefüge keramischer Werkstoffe. Die Poren erscheinen schwarz.

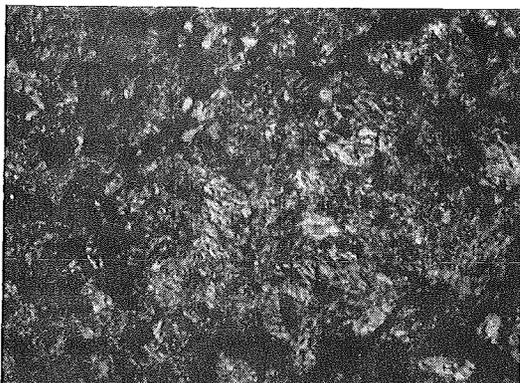


Bild 4 a. Graphit



Bild 4 b. Bakelit

Bild 4 a und b. Beispiele für Gefüge nichtmetallischer Werkstoffe. 60×

4. **Nichtmetallische Werkstoffe** schließlich sind Festkörper mit nichtmetallischen Eigenschaften, die kristallin oder amorph aufgebaut sein können. An ihrem Aufbau sind ausschließlich nichtmetallische Elemente beteiligt. Als Beispiele hierfür seien Graphit und Bakelit genannt, deren Gefüge in Bild 4 dargestellt sind.

Aus der 1. Gruppe sollen in diesem Zusammenhang nur die Sintermetalle erörtert werden. Auf eine Behandlung der 4. Gruppe wird gänzlich verzichtet. Bei den Keramiken und Cermets kann man wie bei den Metallen zwischen binären, ternären und Mehrkomponentensystemen unterscheiden. Wenn bei den Cermets eine Kompo-

nente stark überwiegt, spricht man von *Dispersionen*. Die dominierende Komponente bildet dann die Grundmasse oder *Matrix*.

Zwischen den verschiedenen Gruppen gibt es Übergänge. So wird man beispielsweise Stahl trotz seiner eigentlich keramischen Komponente Fe_3C metallographisch im Rahmen der 1. Gruppe und nicht als Cermet behandeln. Andererseits sind die sogenannten „Hartmetalle“ den Cermets zuzuordnen, da ihre Karbidanteile beträchtlich sind. Ihre Bezeichnung ist daher nicht identisch mit ihrer Zuordnung im Sinne der gegebenen Definition. Vom Standpunkt der Gefügeuntersuchung haben Keramiken, Cermets und Sintermetalle einige Gemeinsamkeiten; z. B. ist ihre meist pulvermetallurgische Herstellung die Ursache ihrer Porosität, ein Merkmal, das die 3 Stoffgruppen verbindet. Andererseits gibt es klare Unterschiede. Beispielsweise unterscheiden sich die Korngrenzen metallischer Werkstoffe klar von den Körnern. Bei keramischen Werkstoffen dagegen ist der Unterschied Korngrenze – Korn meist viel weniger ausgeprägt. Solche Fragen lassen eine gemeinsame, vergleichende Behandlung der Metallographie von Sintermetallen, Keramiken und Cermets sinnvoll erscheinen, wobei die Bezeichnung Metallographie eigentlich in den entsprechenden Fällen durch „Keramographie“ bzw. „Cermetographie“ ersetzt werden müßte.

Wie oben erwähnt wurde, werden Keramiken und Cermets oft, Sintermetalle dagegen immer pulvermetallurgisch hergestellt. Für die Gefügeuntersuchung solcher *Sinterwerkstoffe* ergeben sich mehrere Besonderheiten, die im einzelnen noch behandelt werden. Es ist aber zweckmäßig, zunächst noch einige kurze Bemerkungen zur Pulvermetallurgie zu machen. In der Pulvermetallurgie geht man von Partikeln des betreffenden Stoffes aus, die durch mechanische Zerkleinerung, Reduktion, Elektrolyse oder spezielle chemische Verfahren gewonnen werden. Beim Urannitrid z. B. erhält man Feinstpulver durch Nitrierung des Metalls bei höheren Temperaturen. Je nach Herstellungsart besitzen diese Pulver bestimmte Eigenschaften, die man unter dem Begriff der *Pulvercharakteristik* zusammenfaßt. Dazu gehören z. B. die Teilchengröße und -gestalt, die metallographisch ermittelt werden können. Bild 5 zeigt solche Pulverteilchen aus Urandioxid im Auflicht. Diese Pulvercharakteristik ist bestimmend für den Verlauf des pulvermetallurgischen Prozesses und mitbestimmend für die Eigenschaften des Endproduktes, des sog. Sinterlings. Die Formgebung, d. h. die Verdichtung der Pulver zu Formkörpern kann nun auf verschiedene Weise erfolgen: Man kann durch Vibration verdichten oder in Matrizen zusammenpressen und anschließend sintern. Man kann *isostatisch pressen*, d. h. den Druck in gleicher Höhe von allen Seiten einwirken lassen, und dann sintern, oder man kann den Preßvorgang mit dem Sintervorgang verbinden. Die letztgenannte Methode nennt man *Heißpressen* oder besser *Drucksintern*. Druck und Temperatur sind dabei wesentliche Einflußfaktoren. Sie wirken sich aus in der Porengröße, der Textur oder Rekristallisation und finden damit sämtlich ihren Niederschlag im Gefüge. Es ist deshalb für den

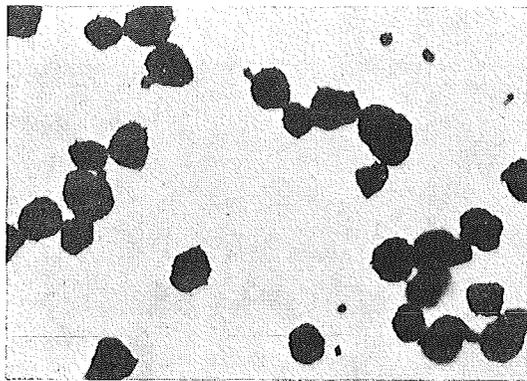


Bild 5. Urandioxidpartikeln. 200×

teristik zusammenfaßt. Dazu gehören z. B. die Teilchengröße und -gestalt, die metallographisch ermittelt werden können. Bild 5 zeigt solche Pulverteilchen aus Urandioxid im Auflicht. Diese Pulvercharakteristik ist bestimmend für den Verlauf des pulvermetallurgischen Prozesses und mitbestimmend für die Eigenschaften des Endproduktes, des sog. Sinterlings. Die Formgebung, d. h. die Verdichtung der Pulver zu Formkörpern kann nun auf verschiedene Weise erfolgen: Man kann durch Vibration verdichten oder in Matrizen zusammenpressen und anschließend sintern. Man kann *isostatisch pressen*, d. h. den Druck in gleicher Höhe von allen Seiten einwirken lassen, und dann sintern, oder man kann den Preßvorgang mit dem Sintervorgang verbinden. Die letztgenannte Methode nennt man *Heißpressen* oder besser *Drucksintern*. Druck und Temperatur sind dabei wesentliche Einflußfaktoren. Sie wirken sich aus in der Porengröße, der Textur oder Rekristallisation und finden damit sämtlich ihren Niederschlag im Gefüge. Es ist deshalb für den

Metallographen nicht unwichtig, über den Herstellungsprozeß der zu bearbeitenden Keramiken, Sintermetalle oder Cermets unterrichtet zu sein.

Zum Schluß dieser allgemeinen Einführung, die zum Verständnis der folgenden Ausführungen unerläßlich ist, sei auf die angeführte Literatur^{1) bis 12)} verwiesen, mit deren Hilfe ein weiteres Einarbeiten in dieses Gebiet erleichtert wird. Im Teil II dieser Abhandlung¹³⁾ werden die einzelnen metallographischen Arbeitsvorgänge bis zur Fertigstellung eines Gefügebildes unter Beachtung ihrer Besonderheiten bei Keramiken und Cermets behandelt werden. Diese Arbeitsgänge erstrecken sich auf die Probenahme, die Probehalterung, das Schleifen, das Polieren und das Ätzen.

Zusammenfassung

Es wird eine Einführung in die Begriffe der Metallographie gegeben, wenn diese auf Keramiken und gesinterte Werkstoffe angewendet wird. Die verschiedenen Materialien werden in die vier Gruppen Metalle, Cermets, Keramiken und Nichtmetalle eingeteilt. Zu jeder Gruppe wird die entsprechende Definition gegeben. Ferner wird auf die speziellen Probleme hingewiesen, die bei der metallographischen Behandlung von Sintermetallen, Cermets und Keramiken entstehen. Solche Probleme sollen in einem zweiten Teil dieser Arbeit demnächst im einzelnen besprochen werden.

Summary

An introduction is given to the terms of metallography, if there are specimens of ceramic and sintered material. The materials will be divided and defined as metals, cermets, ceramics, and nonmetallics. Reference is given to some special problems in the metallography of sintered metals, ceramics, and cermets, which will be described in detail by an article following this introducing part in next time.

- 1) F. Thümmeler und W. Thoma, Modellversuche zum Sinterverhalten im System Nickel-Kobalt (1964) unveröffentlicht.
- 2) R. Kieffer und P. Schwarzkopf, Hartstoffe und Hartmetalle, Springer-Verlag, Wien (1953).
- 3) S. I. Paprocki und Mitarbeiter, Preparation and Properties of UO₂-Cermet-Fuels, BMI Report Nr. 1487 (1960).
- 4) M. C. Houle und R. L. Coble, Ceramographic Techniques, Am. Ceramic Soc. Bull., Vol. 41, Nr. 6 (1962).
- 5) G. Petzow, Das metallographische Ätzen, unveröffentlicht.
- 6) G. W. Cunningham und Mitarbeiter, Cermet Fuel Elements, Pulvermetallurgie in der Atomkerntechnik, Vorträge, gehalten auf dem 4. Plansee-Seminar, herausgegeben von F. Benesovsky, Springer-Verlag, Wien (1962).
- 7) G. Petzow, L. Gessner und D. Hölscher, Über die Schliffherstellung nach dem Vibrationsverfahren. Z. Metallkde., 58 (1962) 535/40.
- 8) G. Ondracek, Über Untersuchungen mit dem Leitz-Universaldilatometer UBD an Spaltstoffcermets, Leitz-Mitteilungen, Bd. II, Nr. 7, (1964).
- 9) M. Beckert und H. Klemm, Handbuch der metallographischen Ätzverfahren, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1962).
- 10) H. Insley und V. D. Fréchet, Microscopy of Ceramics and Cermets, Academic Press Inc., New York (1955).
- 11) L. Matteoli und A. Bianchini, Tecniche metallografiche per l'esame di prodotti Sinterizzati, La metallurgia italiana, Bd. 54, Nr. 5 (1963).
- 12) F. Eisenkolb, Fortschritte der Pulvermetallurgie Bd. I, Akademie-Verlag Berlin (1963).
- 13) G. Ondracek, Prakt. Metallographie, Bd. I., Heft 4 (1964).

Anwendung metallographischer Methoden auf Keramiken, Cermets und Sintermetalle

II. Arbeitsvorgänge

Von **Gerhard Ondracek** in Stuttgart

(Aus dem Max-Planck-Institut f. Metallforschung, Abt. Sondermetalle, Stuttgart)

Nachdem im Teil I¹⁾ dieser Arbeit eine allgemeine Einführung gegeben worden ist, sollen nun die einzelnen metallographischen Arbeitsvorgänge beschrieben werden, die zur Herstellung eines mikroskopisch beurteilbaren Schliffes führen. Diese Arbeitsvorgänge sind die Probenahme, die Probehaltung, das Schleifen, Polieren und Ätzen.

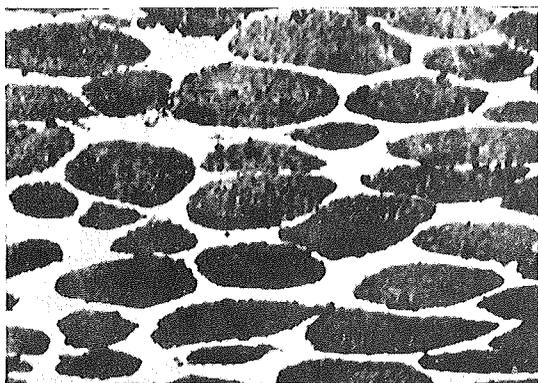


Bild 1 a. Längsschnitt

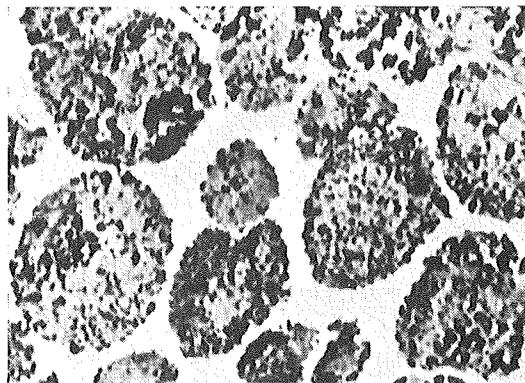


Bild 1 b. Querschnitt

Bild 1 a und b. Preßtextur in einem UO_2 -Mo-Sinterling. 100 \times

Für die Probenahme gilt ganz allgemein als Voraussetzung, daß die Probe geometrisch so beschaffen sein muß, daß sie in den verschiedenen metallographischen Arbeitsgängen einfach gehandhabt werden kann. Sie muß weiterhin repräsentativ für das ganze Material sein. Es sollten daher z. B. oberflächennahe und -ferne Teile in ihr enthalten sein oder Texturen sichtbar werden. Dies ist besonders bei Sintermetallen, Keramiken und Cermets zu beachten. Da sie pulvermetallurgisch hergestellt werden, liegt oft eine Preßtextur vor. Es ergeben sich dann für Längs- und Querschnitt verschiedene Gefügeansichten. In Bild 1²⁾ ist dies am Beispiel eines UO_2 -Mo-Formkörpers demonstriert. Man muß deshalb bereits bei der Probenahme darauf achten, daß das Gefüge je nach Schnitt durch den Probekörper verschieden sein kann. Die Entnahme kleiner, insbesondere dünner Proben ist nicht empfehlenswert.

¹⁾ G. Ondracek, „Anwendung metallographischer Methoden auf Keramiken, Cermets und Sintermetalle I. Allgemeine Einführung“, Prakt. Metallographie H. 3 (1964).

²⁾ S. I. Paprocki und Mitarbeiter, „Preparation and Properties of UO_2 -Cermet-Fuels“, BMI Report Nr. 1487 (1960).

Meist führt die Sprödigkeit des Materials zum vollständigen Bruch, auch wenn die Probe bereits eingebettet ist.

Der zweite Arbeitsgang ist die Probehalterung. Sie ist durch Einspannen oder Einbetten möglich. Da sich beim Einspannen kein nahtloser Übergang zwischen Probe und Halterung ergibt, brechen spröde Stoffe an den Kanten leicht aus. Man bevorzugt daher für keramische Proben das Einbetten als Halterung.

Beim Einbetten ist nach Möglichkeit ein Material zu wählen, dessen Festigkeit etwa derjenigen der Probe entspricht. Während eine zu harte Einbettmasse die Fertigstellung des Schliffes verzögert, verursacht eine zu weiche Einbettmasse Kantenunschärfen. Bei bröckeligem, weichem Probenmaterial ist z. B. eine Einbettung in Schwefel mitunter erfolgreich. Soll eine Warmeinbettung vorgenommen werden, so ist vorher der Einfluß der Temperatur auf das Probenmaterial (Phasenumwandlungen, Oberflächenreaktionen) zu klären. Urandioxid beispielsweise oxydiert bereits bei 80 °C merklich. Ferner ist zu beachten, daß der Einbettdruck niedrig gehalten werden muß, um ein Eindringen des Einbettmittels in die offenen Poren der Probe zu vermeiden oder gering zu halten.

Auf den Einbettvorgang folgt das Schleifen, das trocken oder naß durchgeführt werden kann. Das Trockenschleifen scheidet i. a. aus, da sprödes Material staubigen Schleifspan bildet. Viele Keramiken sind außerdem toxisch (z. B. BeO) und/oder radioaktiv (z. B. ThO₂, UN). Sie werden deshalb grundsätzlich naß geschliffen, teilweise sogar in Boxen oder „heißen Zellen“.

Beim Naßschleifen von Sintermetallen, Keramiken und Cermets ergibt sich eine besondere Schwierigkeit: Das Material hat durch seine Poren eine gewisse Aufnahmefähigkeit für Flüssigkeiten, die durch Kapillarwirkung begünstigt wird. Die so eintretende Verunreinigung der Probe durch die Schleifflüssigkeit würde daher einen besonderen Reinigungsprozeß erforderlich machen. Es sind aus diesem Grunde möglichst selbsttrocknende Flüssigkeiten, also solche mit niedrigen Siedepunkten bzw. hohen Dampfdrücken, zu verwenden. Bei Spaltstoffen wie Uranlegierungen, Uranoxiden und Urannitriden haben sich Aceton, Petroläther und Trichloräthylen bewährt.

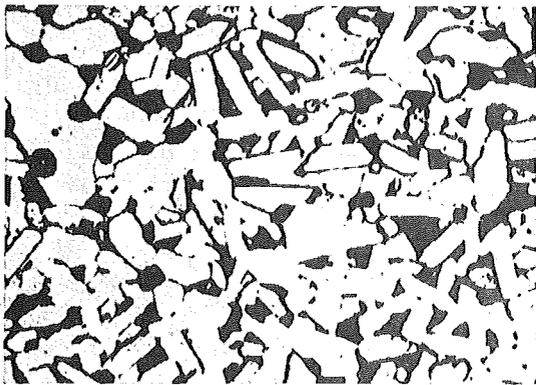


Bild 2. Elektrolytisch poliertes Zirkonborid³⁾.
500×

Die offenen Poren pulvermetallurgisch hergestellter Proben bringen einen weiteren Nachteil beim Schleifen mit sich: Sie nehmen den Schleifabrieb auf. Dieser wird daher leicht auf Papier feinerer Körnung verschleppt. Gründliche Reinigungen zwischen den einzelnen Schleifstufen sind deswegen unerlässlich. Ferner führen die scharfen Porenränder mitunter zu Ausbrüchen, welche die einwandfreie Schliffherstellung unmöglich machen. Das Schleifen mit Paraffin auf Bleiunterlagen und unter gleichmäßigem Druck schafft hier manchmal Abhilfe. Automatische Schleifverfahren sind dafür erfolgreich eingesetzt worden.

³⁾ R. Kieffer und P. Schwarzkopf, „Hartstoffe und Hartmetalle“, Springer-Verlag, Wien (1953).

Auf das Schleifen folgt der Poliervorgang. Zur Wahl stehen das chemische, elektrolytische und mechanische Polieren. Die chemische Beständigkeit vieler Keramiken und ihre Isolatoreigenschaften sind die Ursache dafür, daß das chemische und elektrolytische Polieren keramischer Werkstoffe bisher nur in Einzelfällen erfolgreich verlief. Ein solch günstiger Fall liegt bei keramischen Proben aus Zirkonborid vor. Ein Gefügebild dieses Materials ist in Bild 2³⁾ wiedergegeben. Es wurde in einer Mischung aus Flußsäure und Essigsäure elektrolytisch poliert.

Cermets sind ebenfalls schwierig chemisch oder elektrolytisch zu polieren. Die metallische Komponente wird dabei meist aus dem Gefüge herausgelöst. Bei Sintermetallen dagegen sind beide Methoden anwendbar. Brauchbar für alle drei vorliegenden Materialgruppen ist das mechanische Polieren. Umdrehungszahlen, Poliermittel und Poliertücher sind hierbei von Bedeutung. Für alle untersuchten Materialien haben sich Umdrehungsgeschwindigkeiten von 500 bis 1200 U/min als empfehlenswert erwiesen. Die Zusammenstellungen der Poliermittel- und Poliertuchfolge dagegen ist für jedes Material verschieden, wie dies in Bild 3 für einige Keramiken gezeigt ist. Zum Beispiel ist die Qualität eines Schliffbildes von Chromoxid erst nach fünf Poliergängen (auf Seidentuch mit Diamantpaste 3 µm) der Güte der Schlifffläche einer BeO-Probe vergleichbar, die nur drei Poliergänge (auf Nylontuch mit Diamantpaste 3 µm) durchlaufen hat.

Arbeitsgänge	Material					
	MgO	BeO	UO ₂	ZrO ₂	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
SiC-Papier; feinste Körnung						
Normalpoliertuch; Diamantpaste 3 µm						
Nylontuch; Diamantpaste 3 µm						
Nylontuch; Diamantpaste 3 µm + Al ₂ O ₃ 0,1 µm						
Seidentuch; Diamantpaste 3 µm						
Seidentuch; Diamantpaste 0,5 µm						
Mikrotuch; Al ₂ O ₃ 0,1 µm						
Mikrotuch; Diamantpaste 0,5 µm						
Al ₂ O ₃ 0,1 µm						

Bild 3. Vergleichende Betrachtung zum Polieren von Keramiken

An speziellen Polierverfahren haben sich das Diamantstaub- und Vibrationspolieren^{4) 5)} für Keramiken, Cermets und Sintermetalle bewährt. Beim Diamantstaubpolieren wird die Abtragung spröder Spitzen ohne Ausbrechen der Porenränder möglich. In Bild 4⁶⁾ ist eine Al₂O₃-Keramik unter sonst gleichen Bedingungen einmal mit Siliziumkarbidpulver, ein anderes Mal mit Diamantstaub poliert. Die Verringerung des Ausbruches ist deutlich sichtbar, wenn auch beide Schriffe noch keine befriedigende Qualität aufweisen. Sehr eindrucksvoll zeigt sich der Vorteil des Vibrationspolierens von Cermets im Bild 5. Die vibrationspolierte UO₂-Mo-Probe ist fast völlig frei von Ausbrüchen, während die handpolierte Probe häufig solche Ausbrüche zeigt. Auch das in Bild 5 c gezeigte Cermetgefüge aus Wolfram und Barium-Kalzium-Wolframat konnte bisher nur durch Vibrationspolieren in dieser Güte erhalten werden.

Abschließend zum Poliervorgang sei noch erwähnt, daß eine sehr sorgfältige Reinigung, möglichst Ultraschallreinigung, erforderlich ist, um Porenverstopfungen zu beseitigen.

Nunmehr sind die Proben fertig zum Ätzen. Die beiden Grundtypen der Ätzver-

⁴⁾ G. Petzow, L. Gessner und D. Hölscher, „Über die Schliffherstellung nach dem Vibrationsverfahren“, Z. Metallkde. 53 (1962) 535/40.

⁵⁾ G. Petzow, „Das Vibrationsverfahren als metallographische Präparationstechnik“, Berg- u. Hüttenm. Monatsh. 109 (1964) 66/70.

⁶⁾ M. C. Houle und R. L. Coble, „Ceramographic Techniques“, Am. Ceramic Soc. Bull. 41 (1962) Nr. 6.

fahren sind das physikalische Ätzen und das elektrochemische Ätzen⁷⁾. Da bislang über die Anwendung physikalischer Ätzmethode auf Keramiken und Cermets zu wenig bekannt ist, beschränken sich die folgenden Ausführungen auf das elektrochemische Ätzen. Aus dem Vergleich verschiedener Ätzmittel und -bedingungen bei Al_2O_3 -Keramiken in Bild 6⁸⁾ ergibt sich bereits die Vorteilhaftigkeit der thermischen

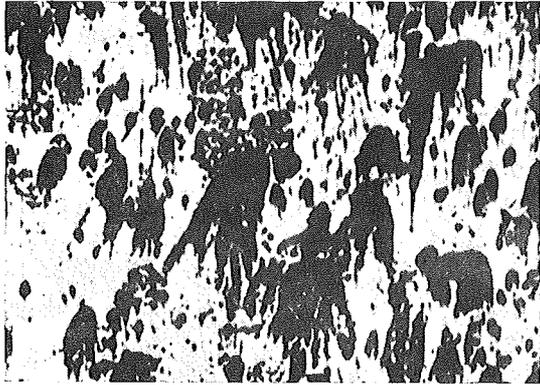


Bild 4 a. Siliziumkarbid

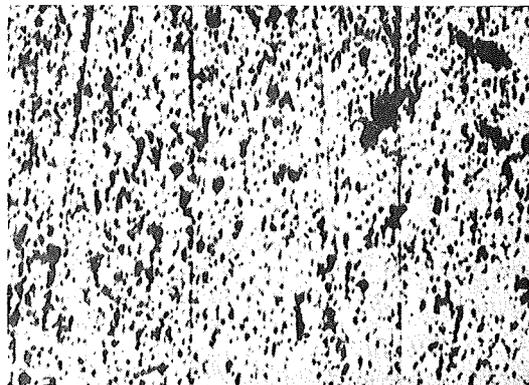


Bild 4 b. Diamantstaub

Bild 4 a und b. Verschieden polierte Al_2O_3 -Keramik⁹⁾. 100×

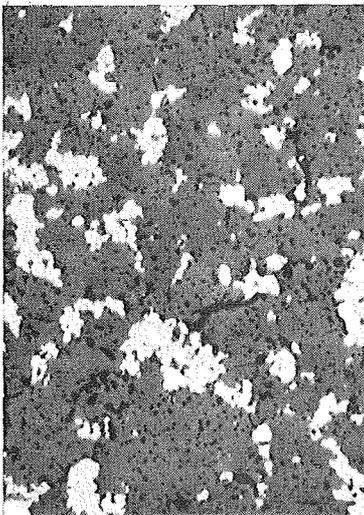


Bild 5 a. UO_2 -Mo,
handpoliert. 200×

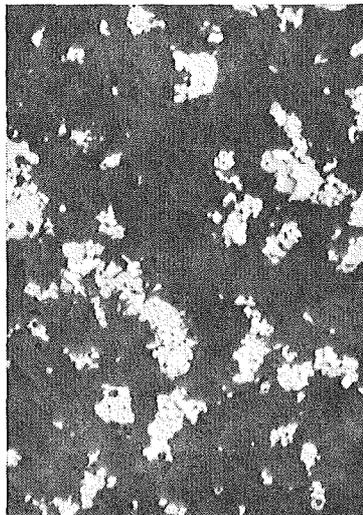


Bild 5 b. UO_2 -Mo,
vibrationspoliert. 200×

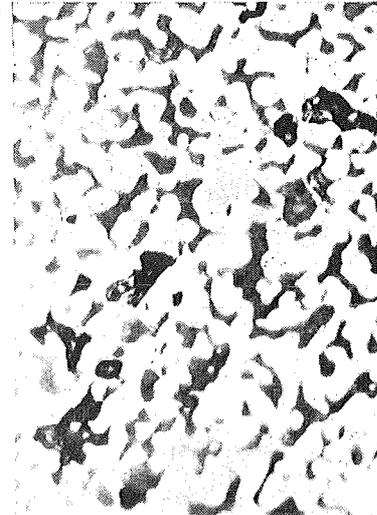


Bild 5 c. W+ Ba_3CaWO_5 ,
vibrationspoliert. 400×

Bild 5 a bis c. Verschieden polierte Sinterproben.

Ätzung, d. h. des elektrochemischen Ätzens bei hohen Temperaturen in einem gasförmigen Ätzmittel. Bild 7 zeigt eine thermisch geätzte UN-Keramik.

Da beim thermischen Ätzen das „In-Lösunggehen“ der metallischen Komponente von Cermets entfällt, ist es auch bei Cermets erfolgreich angewendet worden (Bild 8)⁸⁾.

⁷⁾ G. P e t z o w , „Das metallographische Ätzen“, unveröffentlicht.

⁸⁾ G. W. C u n n i n g h a m und Mitarbeiter, „Cermet Fuel Elements“, 4. Plansee-Seminar für Pulvermetallurgie Reutte (1961), Springer-Verlag (1962).

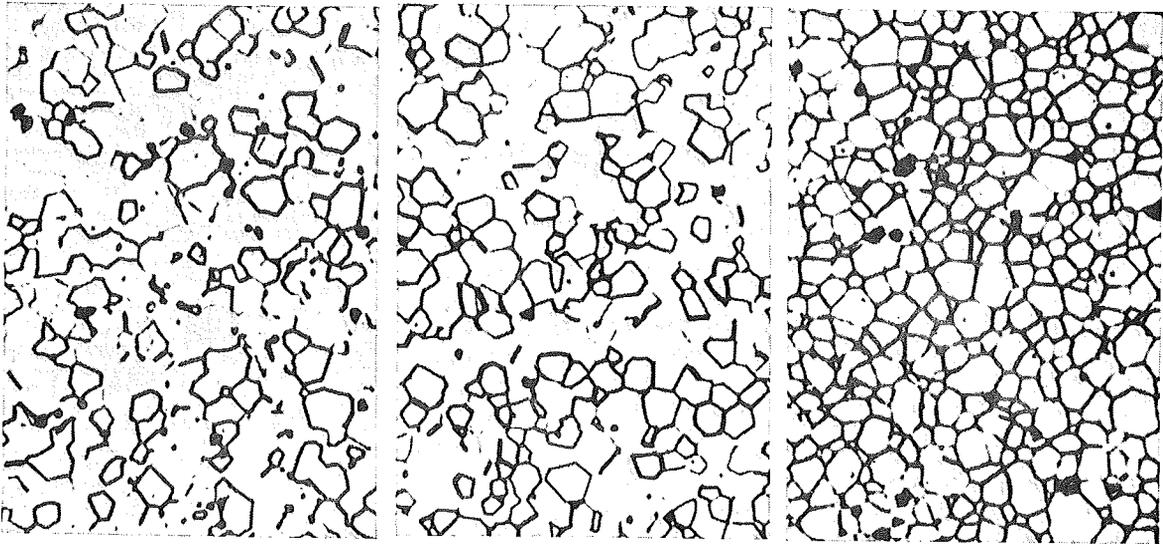


Bild 6 a.
H₃PO₄ (siedend), 10 min

Bild 6 b.
KHSO₃ (siedend), 6 s

Bild 6 c. Wasserstoffstrom
bei 1700 °C, 90 s

Bild 6 a bis c. Verschieden geätzte Al₂O₃-Keramik ⁶⁾. 300×

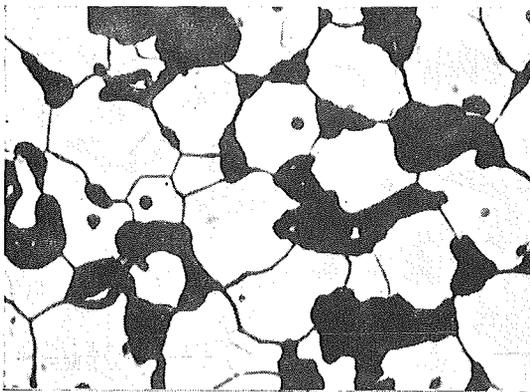


Bild 7 a. UN-Keramik. 250×

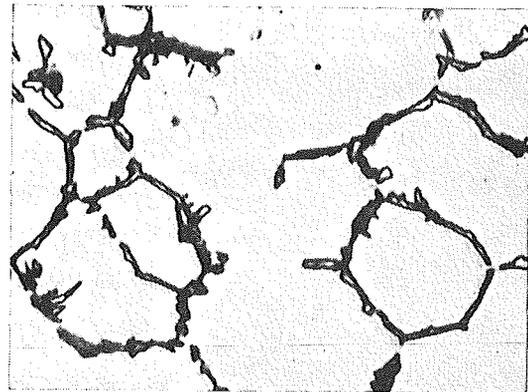


Bild 7 b. UN-Keramik. 800×

Bild 7 a und b. Thermisch geätzte UN-Keramik (H₂, 1250 °C, 4 h).

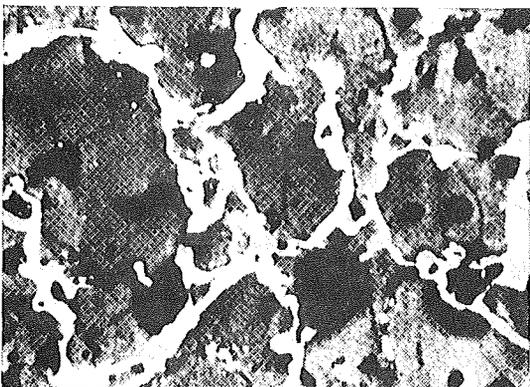


Bild 8 a. UO₂-Nb (HF+HNO₃+Milch 50 : 50 : 5;
20 °C; 5 min). 100×

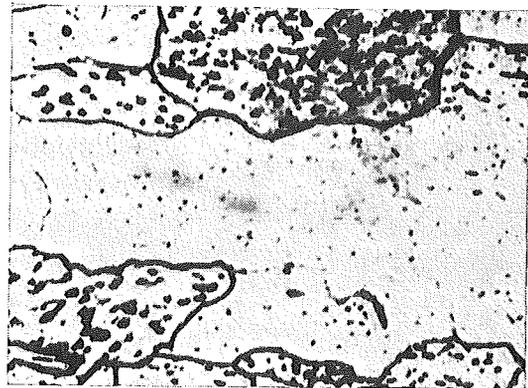


Bild 8 b. ThO₂-W (Murakami). 250×

Bild 8 a und b. Chemisch geätzte Cermetgefüge.

Bisher erprobte Ätzmittel und -bedingungen sind in den Tabellen 1, 2 und 3^{9, 10, 11)} wiedergegeben, wobei allerdings die Wirkung der angegebenen Ätzmedien nicht in allen Fällen sichergestellt ist.

Tabelle 1. Ätzmittel und Ätzbedingungen für Sintermetalle

Material	Ätzmittel	Ätztemp. (°C)	Ätzdauer (min)
Sintereisen	$C_2H_5OH + NHO_3$ (19 : 1)	20	30
Ag-W Ag-Mo Cu-W	NH_4OH (10 0/0-ig) + H_2O_2 (4 0/0-ig) (1 : 1)	20	15
Cu-Sn (Sinterbronze)	H_2O (dest) + $(NH_4)_2SO_4$ (18 : 1)	20	30
	$C_2H_5OH + HCl$ (36 0/0-ig) + $FeCl_3$ (150 : 50 : 1)	20	30
Al-Ni-Co	HCl (36 0/0-ig + $CuCl_2$ (gesättigte Lösung)	20	3
	HNO_3 (10 0/0-ig) + CH_3COOH (3 : 2)	20	2
	HCl (6 0/0-ig) + HNO_3 (10 0/0-ig) + $CuCl_2$ (18 : 5 : 1) (elektrolyt.)	40	30
Fe-Ni-Cu	NH_4OH (10 0/0-ig) + H_2O_2 (30 0/0-ig) (2 : 1)	20	8

Nach dieser kurzen Erörterung der metallographischen Arbeitsverfahren für Cermets, Sintermetalle und Keramiken sollen noch einige Bemerkungen zur Gefügebeurteilung solcher Materialien gemacht werden. Da die Porosität beispielsweise für die mechanischen Eigenschaften von großem Einfluß ist, ist ihre Erfassung im Gefüge wichtig. Ihre Verteilung und Größe, ihre Form und Lage muß erkennbar sein. Liegen die Poren z. B. im Innern der Kristallite, weit entfernt von den Korngrenzen, so ist eine weitere Verdichtung des Materials durch Sintern unwahrscheinlich. Die Beseitigung der Poren durch „Abschieben“ an die Korngrenzen ist dann nicht mehr möglich. Eine solche Voraussage läßt sich metallographisch ermitteln. Bei der Berechnung von Ausdehnungskoeffizienten für Cermets spielen die Längs- bzw. Querschnittanteile der verschiedenen Komponenten eine Rolle. Sie sind metallographisch feststellbar. Die Änderung der Dichte (Porosität) und Korngröße sind für die Verfolgung von Sinterprozessen wichtig. Man kann solche Untersuchungen dilatometrisch¹²⁾ ausführen. Ihre Ergänzung durch metallographische Untersuchungen an Cermets oder Keramiken ist insbesondere bei Mehrstoffsystemen wünschenswert und bezieht sich z. B. auf die Benetzbarkeit der Komponenten bzw. Phasen. Solche

⁹⁾ M. Beckert und H. Klemm, „Handbuch der metallographischen Ätzverfahren“, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1962).

¹⁰⁾ H. Insley und V. D. Frechette, „Microscopy of Ceramics and Cermets“, Acad. Press Inc., New York (1955).

¹¹⁾ L. Matteoli und A. Bianchini, „Tecnica metallografica per l'esame dei prodotti sinterizzati“, La metallurgia italiana, 54 (1963) Nr. 3.

¹²⁾ G. Ondracek, „Über Untersuchungen mit dem Leitz-Universaldilatometer UBD an Spaltstoffcermets“, Leitz-Mitteilungen 2 (1964) Nr. 7.

Tabelle 2. Ätzmittel und Ätzbedingungen für Keramiken

Material	Ätzmittel	Ätztemperatur (°C)	Ätzdauer (min)
Al ₂ SiO ₅	UHF ₂ (?)	239	5–10
Al ₂ O ₃	H ₂ (trocken)	1700	1–2
	H ₃ PO ₄ (55 %/oig) KHF ₂	Siedetemperatur 239	5–10
BaO	HF (konz. 48 %/oig)	20	0,1 – 1
CaO	Na ₂ S (konz. Lsg.)	20	0,25–1
	HCl (36 %/oig)	20	0,05
	C ₂ H ₅ OH + HNO ₃ (0,1 %/oig) (1 : 1)	20	0,1 – 0,25
	NaOH (10 %/oig) + NaHPO ₄ (10 %/oig) (4 : 1)	20	1
Cr ₂ O ₃	KHSO ₃	Schmelztemperatur	3–10
KC	H ₂ S (gasförmig)	20	0,25–0,5
MgO	HCl (36 %/oig)	20	0,05–6
	HF (48 %/oig)	20	0,2 – 0,5
	HNO ₃ (15 %/oig)	25–60	0,05
	H ₃ PO ₄	Siedetemperatur	4
TiB ₂	H ₂ SO ₄ (1 %/oig) (10 : 1)	20	0,25
ThO ₂	Murakami		
UN	H ₂ (reinst, trocken)	1480	180
	CH ₃ COOH (600 cm ³) + H ₂ O (60 cm ³) + + Cr ₂ O ₃ (50 g)	10	0,5
UO ₂	H ₂ (reinst, trocken)	1500	120
	H ₂ O (dampfförmig) + Argon (1 : 1)	1100	240
Zr ₂ B ₂	HF + CH ₃ COOH (elektrolytisch)		
Zr ₂ O ₃	HF (48 %/oig)		

Fragen machen die Metallographie zu einer unentbehrlichen Untersuchungsmethode auch für Keramiken, Cermets und Sintermetalle. Das zu zeigen, war das Ziel der vorliegenden, kurzen Erörterung.

Zusammenfassung

Anhand von Beispielen zu den einzelnen Arbeitsvorgängen bei der Schlifffherstellung werden die Besonderheiten aufgezeigt, die sich bei der metallographischen Bearbeitung von Cermets, Keramiken und Sintermetallen ergeben. Es wird von der Probenahme ausgegangen. Danach folgt die Erörterung der Probehalterung, des Schleifens, Polierens und Ätzens. Zu jedem Arbeitsgang werden vorteilhaft angewandte Methoden angegeben. Beim Ätzen sind mehrere Ätzmittel und -bedingungen in Tabellen zusammengestellt worden.

Tabelle 3. Ätzmittel und Ätzbedingungen für Cermets

Material	Ätzmittel	Ätztemperatur (°C)	Ätzdauer (min)
WC-Co	HCl (36 %/oig)	20	5
WC-Mo ₂ C-Co	H ₂ O ₂ (4 %/oig)	20	5
WC-Mo ₂ C-Ni		20	5
WC-NbC-Co	K ₄ Fe(CN) ₆ (10 %/oig)	20	20
WC-TaC-Co	KNO ₃ (10 %/oig)	380	3—5
WC-TiC-Co	NaOH (1—15 %/oig)	20	10—20
WC-Mo ₂ C-TiC-Co			
WC-Mo ₂ C-TiC-Ni	CH ₃ OH + HNO ₃ (1 : 1)	20	5
WC-TiC-NbC-Co	C ₂ H ₅ OH + HNO ₃ (96 : 4)	20	5
	HCl + HNO ₃ (3 : 1)	20	5
	HCl (36 %/oig) + FeCl ₃	20	5
	HF + HNO ₃ (50 %/oig) (1 : 1)	20	5
WC-TiC-TaC-Co	HNO ₃ + HF (3 : 1)	20	5
	H ₃ PO ₄ + HNO ₃ (95 : 5)	20	5
	K ₄ Fe(CN) ₆ + NaOH (10 %/oig) (10 : 1)	20	5
	KOH (10 %/oig) + K ₄ Fe(CN) ₆ (45 : 1)	20	5
	NaOH (10 %/oig) + KMnO ₄ (10 : x)	20	20
			5
	HCl (30 %/oig) + HNO ₃ (25 %/oig) + CH ₃ COOH (4 : 1 : 1)	20	0,5
UO ₂ + Mo	H ₂ (reinst, trocken)	1500	120—150
UO ₂ + Nb	HF + HNO ₃ + Milch (50 : 50 : 3)	20	1—5
ThO ₂ -W ZrO ₂ -W	Murakami		

Summary

In connection with the steps for the production of pictures about the microstructure of cermets, ceramics and sintered metals special problems of metallography for these materials are shown. It is written about sampling, holding, grinding and polishing of powder-metalurgical specimens. Furthermore something is said about etching and in all cases, advantageous methods are indicated. Tables are given for etching-possibilities of various materials.

Der Verfasser dankt Frl. Biemüller, Frl. Gessner und Frl. Hermann für ihre Hilfe bei der Gefügebearbeitung.

Metallographische Untersuchungen an Metall-Keramik-Schichten

Von CHRISTA HAUSSER und GERHARD ONDRACEK*) in Stuttgart (Aus dem Max-Planck-Institut für Sondermetalle, Stuttgart)

Bei Festigkeitsprüfungen an Bauteilen von Flugkörpern und Raumfahrzeugen müssen Dehnmeßstreifen so angebracht werden, daß sie bei hohen Temperaturen gut haften und meßtechnisch einwandfrei arbeiten. Neuartig ist eine Methode, bei der Keramikschichten auf die metallischen Bauteile aufgespritzt werden¹⁾. Die Dehnmeßstreifen werden dabei in die keramische Schicht eingebettet. Ob dieses Beschichtungsverfahren brauchbar ist, ergibt sich aus den Antworten auf folgende Fragen:

1. Wie haftet die Keramik auf dem Grundmetall?
2. Wie ändert sich die Struktur der Keramikschicht beim Aufspritzen?
3. Wie wirken solche Veränderungen auf die innere Festigkeit der aufgetragenen Schicht?
4. Werden die Meßstäbe deformiert, und wie sind sie eingebettet?

Neben einigen anderen Prüfverfahren wurde auch die Metallographie herangezogen, um den Fragenkomplex zu klären.

Als Grundmetall wurde untereutektoider Stahl verwendet. Die Stahlproben wurden mit einer 0,6 bis 1,2 mm dicken Al_2O_3 -Schicht besprüht. Das Aluminiumoxid wurde im Spritzprozeß verflüssigt und prallte mit Temperaturen von ca. 2000°C auf Meßdrähte und Grundmetall. Bild 1 zeigt einen auf diese Weise keramikbeschichteten Dehnmeßstreifen. Eine Ansicht der Grenzzone Metall-Keramik ist in Bild 2 wiedergegeben. Die Proben wurden auf verschiedenen SiC-Papieren naß geschliffen (Knuth-Rotor), wobei die Schleifdauer bei den groben Körnungen (220, 320) wesentlich kürzer (ca. 2 min) gewählt wurde als bei feineren Körnungen (400, 600; ca. 10 min). Anschließend wurden die Proben vibrationspoliert. Als Poliertuch diente ein Pellondiscbelag der Firma Wirtz, auf dem Tonerde Nr. 1 (Wirtz) sehr dick in Wasser aufgeschlämmt war. Die Proben wurden mit 700-g-Gewichten belastet, die Polierdauer betrug 50 h. Bei Ver-

suchen unter anderen Bedingungen brachen die Grenzzone und auch innere Bereiche der Keramikschicht stark aus.

Nach Bild 2 haftet die Keramikschicht gut am Grundmetall. Unter dem Mikroskop konnte außerdem beobachtet werden, daß die Metalloberfläche durch die aufprallenden Keramikpartikel eine Aufrauhung erfährt, wodurch die Haftfestigkeit zwischen Metall und Keramik verbessert wird. Versuche mit metallischen Zwischenschichten ergaben Schliffbilder in der Art von Bild 3. Die Zwischenschicht aus V2A-Stahl haftet gut an der Keramik, während die Bindung Grundmetall-Zwischenschicht ausgesprochen mäßig ist. Die Haftfestigkeit dürfte daher durch eine solche Zwischenschicht eher verschlechtert werden, statt verbessert.

Durch Vergleich der Bilder 3 und 4 ergibt sich, daß der Spritzprozeß das Gefüge der Keramik vergrößert, ihre Dichte jedoch kaum herabsetzt. Das verspritzte Aluminiumoxid zeigt keine große Porosität, könnte jedoch infolge Kornvergrößerung eine etwas verminderte Festigkeit besitzen. Beide Aufnahmen wurden ebenso wie alle anderen auch mit dem Leitz-Metallmikroskop MM 5 und Gevaert-Scientia Planfilm (42 A 56) gemacht.

Es wäre möglich, daß die Meßdrähte deformiert werden, wenn man sie mit heißen Al_2O_3 -Partikeln besprüht. Eine solche Deformation müßte mikroskopisch sichtbar gemacht werden können. Dazu wurde zuerst der Querschnitt eines nicht keramikbespritzten Drahtes präpariert und aufgenommen (Bild 5). Zum Vergleich ist in Bild 6 ein mit Aluminiumoxid beschichteter Meßdraht gezeigt. Die Oberfläche und Querschnittsform des Drahtes ist durch den Spritzprozeß nicht eindeutig sichtbar verändert worden.

*) jetzt Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Material- und Festkörperforschung.

¹⁾ D. JOHST, Diplomarbeit an der TH Stuttgart, Institut für Statik und Dynamik der Luft- und Raumfahrtkonstruktionen, 1965.

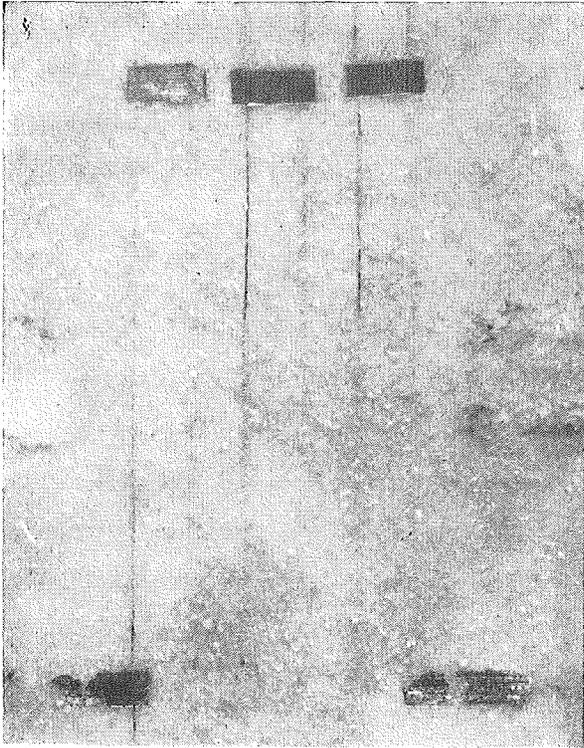


Bild 1. Keramikbeschichteter Dehnmeßstreifen. (Vibrationspol., ungeätzt.) 8 ×
 Fig. 1. Ceramic sheeted strain gauge. (Polished by vibration; unetched.) 8 ×

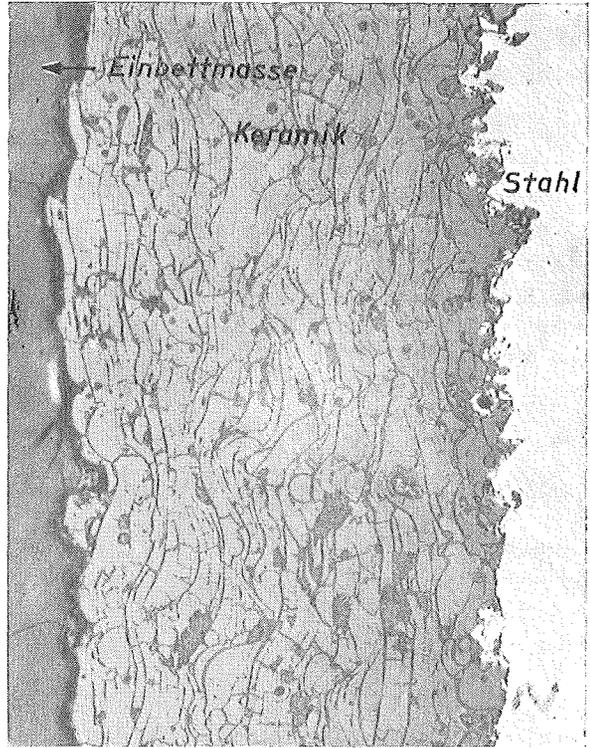


Bild 2. Grenzzone Metall – Keramik. (Vibrationspol., ungeätzt.) 100 ×
 Fig. 2. Metal-ceramic limit zone. (Polished by vibration; unetched.) 100 ×

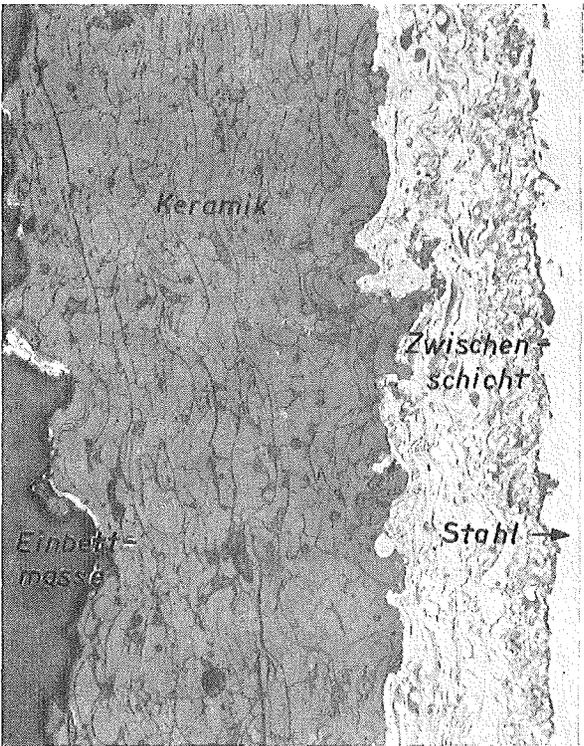


Bild 3. Metall – Keramik – Grenzzone mit Zwischenschicht. (Vibrationspol., ungeätzt.) 80 ×
 Fig. 3. Metal-ceramic limit zone with an intermediate layer. (Polished by vibration; unetched.) 80 ×

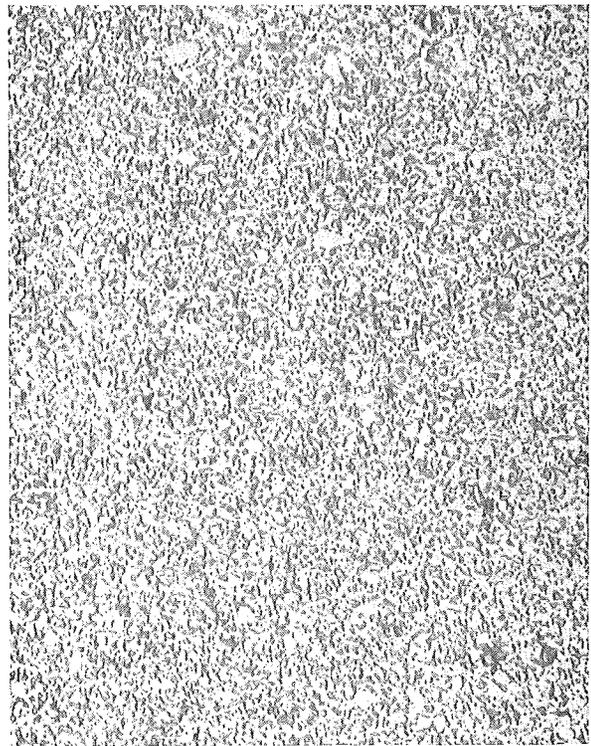


Bild 4. Ausgangsgefüge der Al₂O₃-Keramik. (Vibrationspol., ungeätzt.) 100 ×
 Fig. 4. Primary microstructure of Al₂O₃-ceramic. (Polished by vibration; unetched.) 100 ×

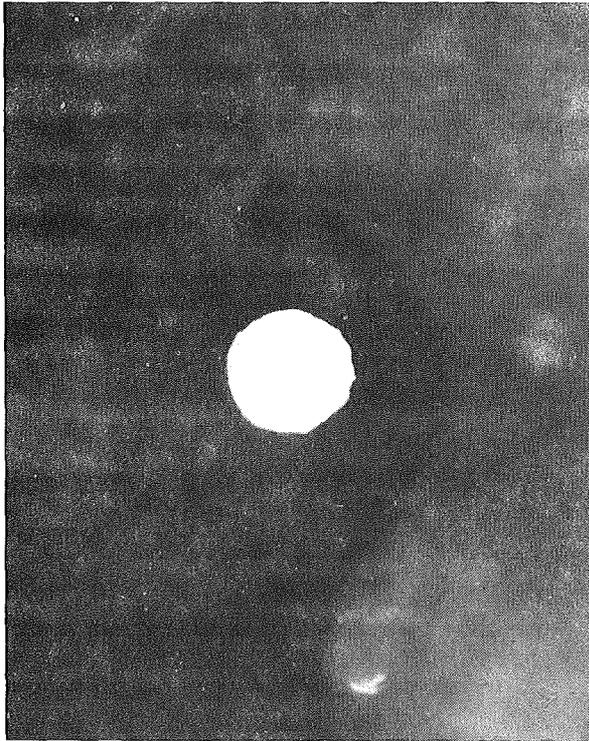


Bild 5. Meßdrahtquerschnitt vor der Einbettung in eine keramische Schicht. (Vibrationspol., ungeätzt.) 500 X
 Fig. 5. Transverse section of measuring wire before embedding in ceramic layer. (Polished by vibration; unetched.) 500 X

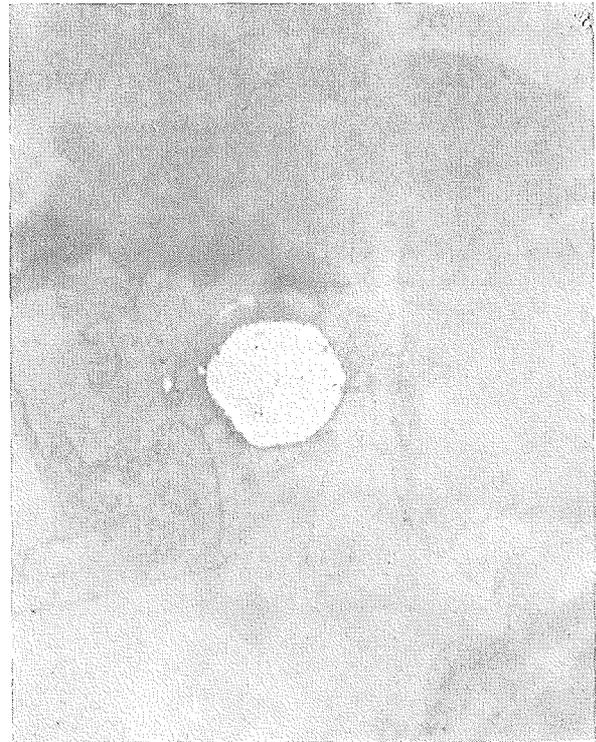


Bild 6. Meßdrahtquerschnitt in der keramischen Schicht. (Vibrationspol., ungeätzt.) 500 X
 Fig. 6. Transverse section of measuring wire in ceramic layer. (Polished by vibration; unetched.) 500 X

Die Bindung zwischen Draht und Keramik ist, wie aus Bild 6 hervorgeht, nicht intensiv. Dieser Befund wird durch Bild 7 bestärkt, in dem ein Längsschliff durch den Meßdraht zu sehen ist. Verantwortlich für eine solche lockere Bindung dürften zwei Faktoren sein:

- a) Die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten für Meßdrahtmetall und Keramik.
- b) Geringe oder keine Löslichkeit zwischen Metall und Keramik auch bei hohen Temperaturen.

Ein solches Ergebnis ist zu begrüßen. Mechanische Deformation, Lösungsbildung oder Reaktion würden die elektrotechnische Charakteristik des Dehnmeßstreifens so verändern, daß die Meßgenauigkeit stark beeinträchtigt werden könnte. Dies ist jedoch nicht zu erwarten.

Nach diesen metallographisch gewonnenen Ergebnissen ist die keramische Einbettmethode für Meßdrähte positiv zu beurteilen: Die Haftung zwischen Grundmetall und Keramik ist befriedigend. Dichte und Gefüge der

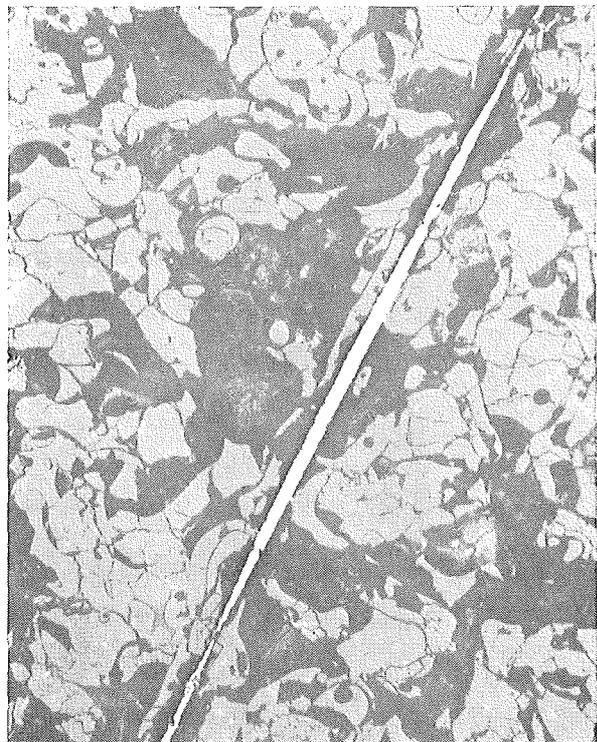


Bild 7. Meßdrahtlängsschnitt in der keramischen Schicht. (Vibrationspol., ungeätzt.) 100 X
 Fig. 7. Longitudinal section of measuring wire in ceramic layer. (Polished by vibration; unetched.) 100 X

aufgespritzten keramischen Masse lassen nichts Nachteiliges für ihre innere Festigkeit erwarten. Zwischen Meßdraht und Keramik dürfte keine Neigung zur Reaktion oder Lösungsbildung bestehen. Starke Deformationen des Meßdrahtes während des Spritzprozesses sind nicht zu erwarten. — Anders ermittelte Prüfergebnisse stimmen mit diesen Schlußfolgerungen überein. Das metallographische Verfahren liefert daher bei Grenzschichtproblemen Metall-Keramik (z. B. auch bei „coated particles“) wertvolle Ergebnisse.

Diese Untersuchung stellt einen Teil einer größeren Arbeit dar, die vom Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung unterstützt wird.

Zusammenfassung

Mit Aluminiumoxid beschichtete Metallproben wurden metallographisch untersucht. Es wird beschrieben, wie man Schiffe solcher

Keramik-Metall-Grenzzone präpariert und mikroskopisch ausgewertet. Die Ergebnisse — beispielsweise zur Haftfähigkeit und Struktur — zeigen, ob und wie solche Metall-Keramik-Kombinationen für spezielle meßtechnische Aufgaben an Flugkörpern verwendet werden können.

Summary

Metallographic Investigations on Metal-Ceramic Layers

Specimens of metals for aerospace conditions have been investigated metallographically. These specimens were coated with alumina. The metallographic preparation of such ceramic-metal-combinations and their microscopy is described. The results — about bonding and structure, for example — show, in which manner these material combinations could be taken for methods to measure data at aircraft bodies.

Möglichkeit zur chemischen Ätzung keramischer Stoffe

Es gibt Fälle, in denen das Gefüge eines keramischen Materials ohne Ätzung sichtbar wird. So gibt beispielsweise Bild 1 das Gefüge von langsam aus der Schmelze abgekühltem Uranmononitrid im ungeätzten Zustand wieder, und in Bild 2 sind die Korngrenzen dadurch erkennbar geworden, daß an ihnen ausgeschiedenes Uran während der Wärmebehandlung verdampft ist. Diese Fälle

Von CONSTANTIN POLITIS, Karlsruhe (Institut für Material- und Festkörperforschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe) und SHITOSHI OHTANI in Stuttgart (Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Sondermetalle, Stuttgart *)

sind jedoch selten, und meistens ist es notwendig, die Gefüge von keramischen Stoffen zu entwickeln. Inwieweit dies mit chemischen Ätzmitteln möglich ist, soll nachfolgend erörtert werden. Die gemachten Angaben stützen sich sowohl auf ein ausführliches Literaturstudium als auch auf die Ergebnisse von eigenen Untersuchungen.

*) delegiert von Kobe Steel Co./Japan

Oxid	Ätzmittel	Ätzdauer (min)	Temperatur (° C)	Bemerkungen	Literatur	
Al ₂ O ₃	KHF ₂ KHSO ₄	0,25	240 geschmolzen	sorgfältig spülen teilweise unvollständig Reliefbildung	1	
	H ₃ PO ₄ (85%ig)	5-120	siedend		2	
	H ₂ SO ₄ (97%ig)	120	siedend		3	
	HF + H ₂ O (11 : 1)	10-20				
	H ₂ SO ₄ + HF	4	siedend	Wischätzung	39	
	H ₂ (trocken) Luft	2 120	1600 1100-1500			
BaO	HF (48%ig)	0,1-1	20		39	
BeO	HF (25-50%ig)	0,15-20	20		1, 6	
	Milchsäure + HNO ₃ + HF (9 : 1,5 : 0,5)	10	65			
CaO	HCl (36%ig)	0,05	20		39	
	Na ₂ S (konz. Lsg.)	0,25-1	20			
	Äthylalkohol + HNO ₃ (0,1%ig) (1 : 1)	0,1-0,25	20			
	NaOH (10%ig) + NaHPO ₄ (10%ig) (4 : 1)	1	20			
CeO ₂	HNO ₃ + H ₂ O + HF (9 : 10 : 1)	15	20		4, 14	
Cr ₂ O ₃	KHSO ₄	3-10	geschmolzen		5	
Eu ₂ O ₃	CuSO ₄ + HCl + H ₂ (1 : 5 : 5)	0,08			1	
MgO	HCl (36%ig)	0,05-6	20		5 13 19 39	
	HF (48%ig)	0,2-0,5	20			
	HNO ₃ (15%ig)	0,05-5	25-60			
	H ₂ SO ₄ (konz.)	1	55			
	H ₃ PO ₄	4	siedend			
	HCl (30%ig) + NH ₄ Cl (10%ig) H ₂ SO ₄ + H ₂ O + NH ₄ Cl (1 : 1 : 5)					
NbO NbO ₂ Nb ₂ O ₅	Oxalsäure + Zitronensäure + Milchsäure + H ₃ PO ₄ + H ₂ O + Äthylalkohol (3 : 3 : 10 : 5 : 35 : 60)	0,006-0,1	20-25	elektrolytisch (17-20 V) NbO = blau NbO ₂ = grau-grün Nb ₂ O ₅ = rotbraun	64	
Nd ₂ O ₃	H ₂ SO ₄ - H ₂ O (1 : 10)	0,16	30			
PuO ₂	HNO ₃ + HF (konz.)	15	siedend		26	
SnO ₂	Luft	4	1100		31	
ThO ₂	H ₃ PO ₄ (konz.)	3-6	180-220		36	
	HNO ₃ + HF	1			37	
	H ₂ SO ₄ (konz.)	3-6	180-220			
UO ₂	HNO ₃ + H ₂ O			elektrolytisch (20 V 1-5 mA)	11, 52	
	H ₂ O ₂ + H ₂ O	6			11, 16, 46, 50	
	H ₂ O ₂ + H ₂ SO ₄ (2 : 3) bis (9 : 1)	5-11	20			
	HCl + HNO ₃	3	45			
	HF + HNO ₃ (30-50%ig) (1 : 5)					
	Ammoniumpersulfat + Glycerol + H ₂ O				elektrolytisch	47
	H ₂ (500 mm Hg)	3-10	1200-1600			21, 48
	N ₂ (500 mm Hg)	3-10	1200			21
Vakuum (≤ 10 ⁻⁵ mm Hg)	60	1600			21	
U ₄ O ₉	HNO ₃ + H ₂ O ₂ + H ₂ O (1 : 2 : 9)				49	
U ₃ O ₈	HNO ₃ (50%ig)	0,5	30			
ZrO ₂	H ₂ SO ₄ (50%ig)	1-5	siedend		58	

Tabelle 1. Ätzmittel und Ätzbedingungen für einfache Oxide

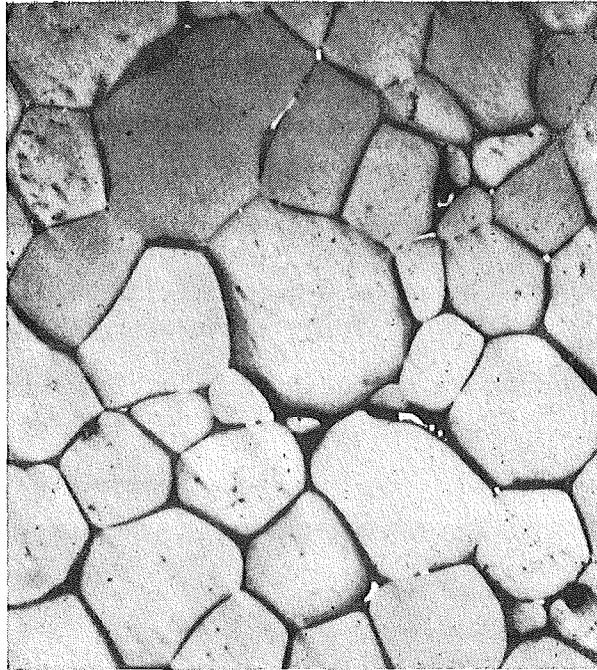


Bild 1. Gefüge von erschmolzenem Uranmononitrid, ungeätzt. 400 x
Fig. 1. Structure of smelted uranium mononitride, unetched. 400 x

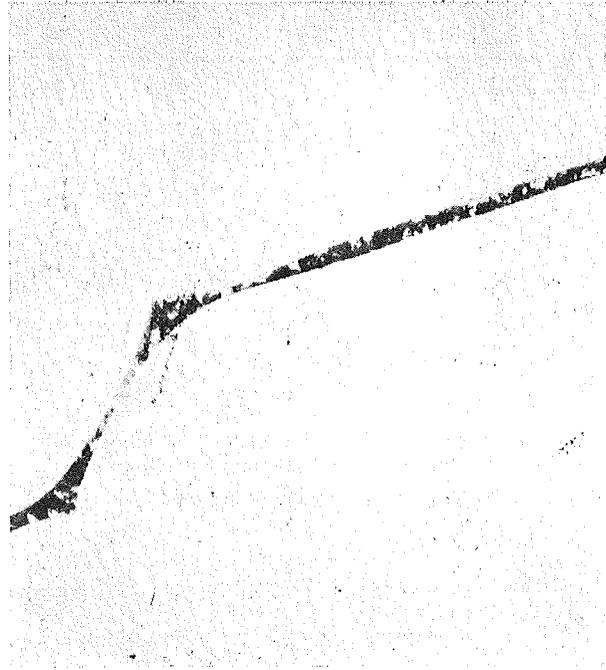


Bild 2. Korngrenze in einem nachgeglühten Uranmononitrid. 18 h/ $4 \cdot 10^{-6}$ mm Hg/1650 °C. 150 x
Fig. 2. Grain boundary in annealed uranium mononitride. 18h/ $\leq 4 \cdot 10^{-6}$ mm. Hg/1650°C. 150 x

Material	Ätzmittel	Ätzdauer (min)	Ätztemperatur (°C)	Literatur
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$	H_2SO_4 (konz.) Luft	8 120	siedend 1300	3
$\text{BeO} + \text{UO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$	HF (25%ig)	5–20	60–80	1
$\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$	H_3PO_4	2	siedend	57
$\text{ThO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$	H_2SO_4		60	36
$\text{UO}_2 + \text{BeO}$	$[\text{NH}_4]\text{HF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$			
$\text{UO}_2 + \text{PuO}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (10 : 1)			63
$\text{UO}_2 + \text{U}_4\text{O}_9$	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (10 : 1)			
$\text{UO}_2 + \text{ZrO}_2$	$\text{NH}_4\text{F} + \text{H}_2\text{O}$	2–15	110	60
$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$	H_3PO_4	30	siedend	14, 57
Al_2NiO_4	H_3PO_4		siedend	62
Al_2SiO_5	KHF_2	5–10	240	39
$\text{BaTiO}_3 / \text{BaTi}_3\text{O}_7$	$\text{HCl} + \text{HF}$ (10 : 3) $\text{HNO}_3 + \text{HF}$	7–120		7, 8
$\text{Ba}_x\text{Sm}_{1-x}\text{TiO}_3$	HF (1%ig)			7, 9
$\text{Ca}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_y$	HF (47%ig)	10		
SrTiO_3	$\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (1 : 2 : 2)	5	25	51
$\text{Th}_x\text{U}_y\text{O}_2$	$\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (5 : 100) $\text{HF} + \text{HNO}_3$ (1 : 30)	1–10 5–10	60–80 60–80	32

Tabelle 2. Ätzmittel und Ätzbedingungen für Oxidgemische und Mischoxide

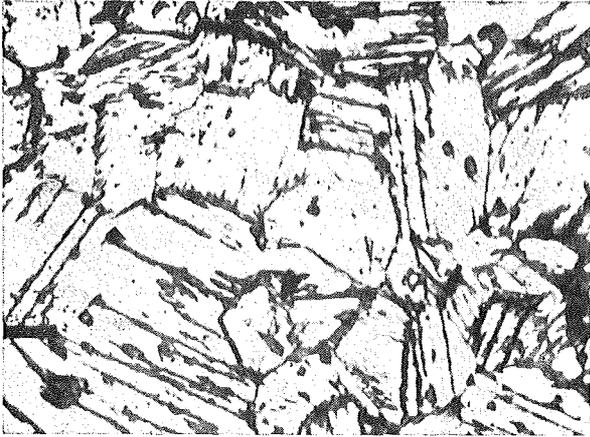


Bild 3 a. Nd_2O_3 , 10%ige $\text{H}_2\text{SO}_4/30^\circ\text{C}/0,16\text{ min.}$ 500 x
 Fig. 3 a. Nd_2O_3 , 10 % $\text{H}_2\text{SO}_4/30^\circ\text{C}/0,16\text{ min.}$ 500 x

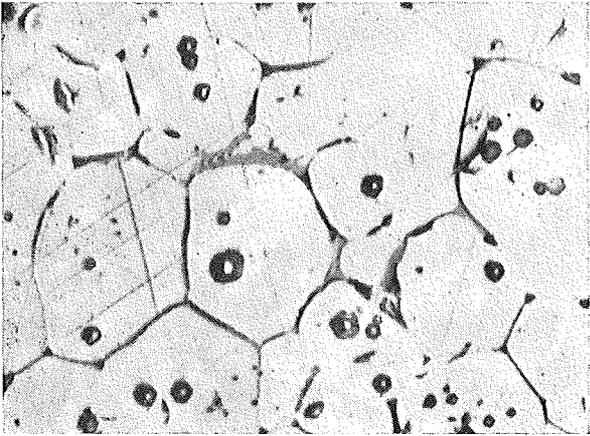


Bild 3 b. ThO_2 , konz. $\text{H}_3\text{PO}_4/180-220^\circ\text{C}/3-6\text{ min/siedend.}$ 100 x
 Fig. 3 b. ThO_2 , conc. $\text{H}_3\text{PO}_4/180-220^\circ\text{C}/3-6\text{ min/boiling.}$ 100 x

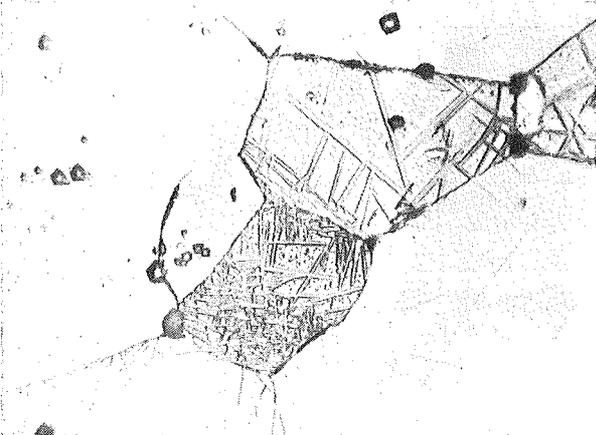


Bild 3 c. ThO_2 , konz. $\text{H}_2\text{SO}_4/180-220^\circ\text{C}/3-6\text{ min/siedend.}$ 500 x
 Fig. 3 c. ThO_2 , conc. $\text{H}_2\text{SO}_4/180-220^\circ\text{C}/3-6\text{ min/boiling.}$ 500 x

Bild 3 a bis c. Durch Ätzen mit starken Säuren entwickelte Gefüge von Oxiden
 Fig. 3 a to c. Structure of oxides revealed by etching with strong acids.

Natürlich sind solche Ätzungen genau wie bei den metallischen Werkstoffen weitgehend vom Zustand der Schlieffläche abhängig. Die dem Ätzen vorausgehenden Präparationsschritte müssen sachgemäß und sorgfältig vorgenommen werden. Erfolgreiche Gefügeentwicklungen mit starken Säuren an Oxiden werden in Bild 3 und 4 gezeigt. Aus Literaturangaben (siehe Tabelle 1) und eigenen Versuchen ergeben sich für einfache Oxide weitere Ätzmittel und Ätzbedingungen, die in Tabelle 1 zusammengestellt sind. In gleicher Weise sind in Tabelle 2 die Ätzmittel und Ätzbedingungen für die Mischoxide

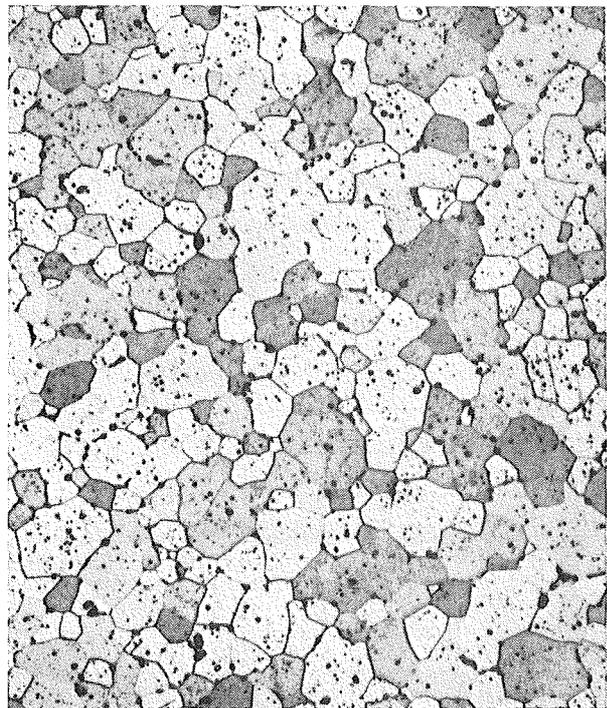


Bild 4. UO_2 , $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (1 : 1)/3 min/45° C. 150 x
 Fig. 4. UO_2 , $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (1 : 1)/3 min/45° C. 150 x

und Oxidgemische (siehe Tabelle 2) wiedergegeben. Eine größere Anzahl der Tabellenwerte haben keinen Literaturhinweis. Die Angaben sind Ergebnisse eigener Versuche.

Bei nichttoxischen keramischen Materialien ist es mitunter vorteilhaft, im Dampf zu ätzen. Hierzu wird die polierte Probe in ein geschlossenes Gefäß gehängt, in dem das Ätzmittel verdunstet. Beispiele für bewährte Dampfätzungen sind in Bild 5 wiedergege-

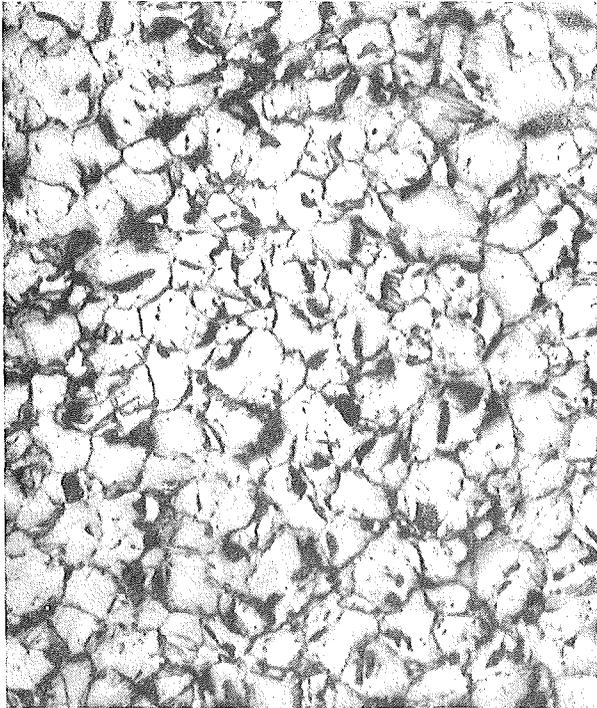


Bild 5 a. MoB₂, dampfgeätzt, HCl + HNO₃ (1 : 1)/1 bis 2 min/30–40° C. 150 x
 Fig. 5 a. MoB₂, vapour etched, HCl + HNO₃ (1 : 1)/1–2 min/30–40° C. 150 x

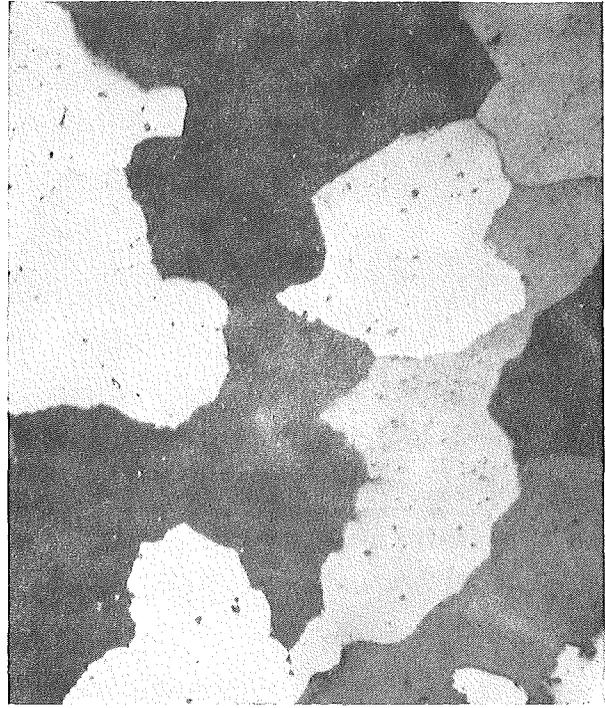


Bild 5 b. CrB₂, dampfgeätzt, HCl + HNO₃ (1 : 1)/3 bis 4 min/40–60° C. Pol. Licht. 75 x
 Fig. 5 b. CrB₂, vapour etched, HCl + HNO₃ (1 : 1)/3–4 min/40–60° C. Pol. light. 75 x



Bild 5 c. HfB₂ + NbB₂, tauchgeätzt, HCl + HNO₃ + HF (5 : 2 : 1)/0,16 min/30–40° C. 500 x
 Fig. 5 c. HfB₂ + NbB₂, immersion etched, HCl + HNO₃ + HF (5 : 2 : 1)/0,16 min/30–40° C. 500 x

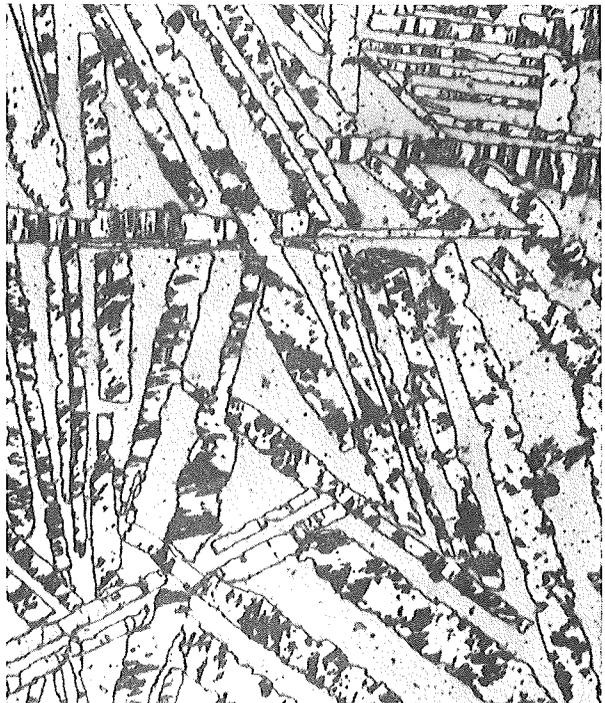


Bild 5 d. HfB₂-TaB₂, tauchgeätzt, HNO₃ + H₂O (1 : 1)/1 bis 2 min/40–50° C. 500 x
 Fig. 5 d. HfB₂-TaB₂, immersion etched, HNO₃ + H₂O (1 : 1)/1–2 min/40–50° C. 500 x

Bild 5 a bis d. Gefüge von Boriden
 Fig. 5 a to d. Structure of borides

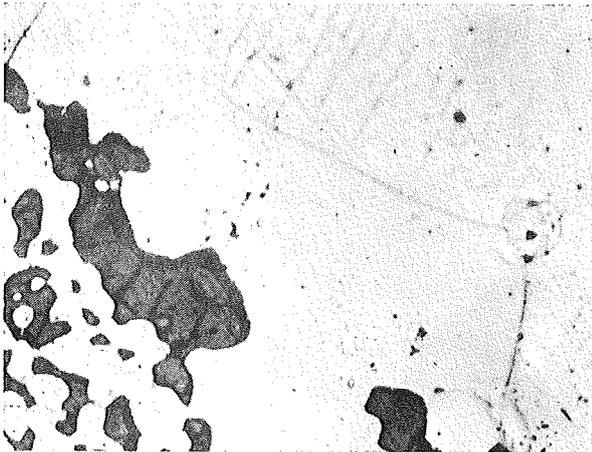


Bild 6 a. $\text{UO}_2\text{-W}$, H_2SO_4 (96%ig) + H_2O_2 (30%ig) + HF (39%ig) (21 : 3 : 2) / 1 min / 60° C. 500 x
 Fig. 6 a. $\text{UO}_2\text{-W}$, H_2SO_4 (96%) + H_2O_2 (30%) + HF (39%) (21 : 3 : 2) / 1 min / 60° C. 500 x

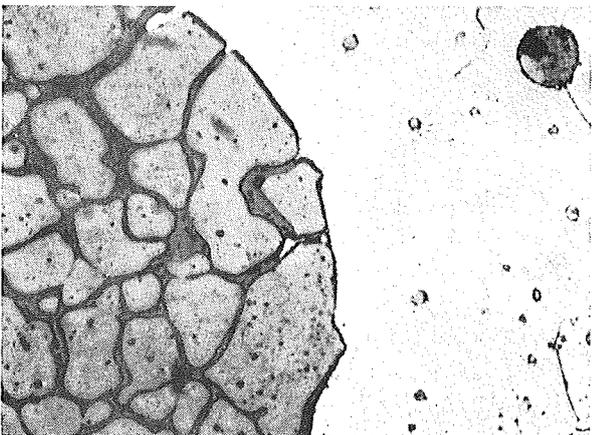


Bild 6 b. $\text{UO}_2\text{-Fe}$, 1. Ätzfolge: H_2O_2 (30%ig) + H_2SO_4 (96%ig) (10 : 1) / 3 sec / 30° C; 2. Ätzfolge: HNO_3 (konz.) + Alkohol (20 : 1) / 10 sec / 30° C. 500 x
 Fig. 6 b. $\text{UO}_2\text{-Fe}$, 1. etching sequence: H_2O_2 (30%) + H_2SO_4 (96%) (10 : 1) / 3 sec / 30° C; 2. etching sequence: HNO_3 (conc.) + alcohol (20 : 1) / 10 sec / 30° C. 500 x

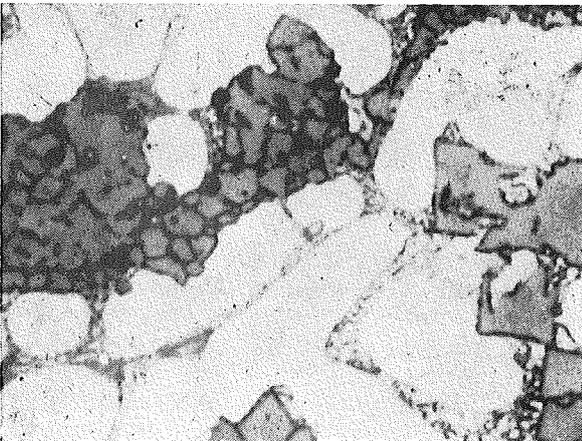


Bild 6 c. UN-Ni , H_2O_2 + Milchsäure + H_2SO_4 (1 : 1 : 1) / 30 sec / 30° C. 1000 x
 Fig. 6 c. UN-Ni , H_2O_2 + lactic acid + H_2SO_4 (1 : 1 : 1) / 30 sec / 30° C. 1000 x

ben. Die Ätzmittel und Ätzbedingungen für nichtoxidische keramische Stoffe sind in Tabelle 3 und 4 zusammengestellt.

Kombiniert man keramische Stoffe mit metallischen, so wird die Ätzung schwierig. Der unterschiedliche Angriff der Phasen durch das Ätzmittel macht z. B. oft kombinierte Ätzfolgen notwendig. Eine zuverlässige Ätzmittelwahl wäre nur dann möglich, wenn man über die chemischen Vorgänge auf der Schlißfläche während der Ätzung genauere Kenntnis besäße. In Ermangelung solcher Kenntnisse kann man so vorgehen: man stellt alle Ätzmittel und Ätzbedingungen für die reine keramische und die reine metallische Komponente zusammen. Dann wählt man dasjenige Ätzmittel aus, das sich bei beiden reinen Komponenten findet. Existiert kein solches, dann sucht man einen Kompromiß zwischen solchen Ätzmitteln, die sich in der Zusammensetzung am meisten ähneln. Beispiele für erfolgreiche Cermetätzungen sind in Bild 6 wiedergegeben. Eine Ätzmittelzusammenstellung für Karbid- und Nitridcermets findet sich in Tabelle 5.

Die Arbeit wurde durch Herrn Dr. Ondraček angeregt und beraten. Wir sagen ihm hiermit unseren herzlichen Dank.

- 1) E. W. FILER u. a., NMI-5025 (PtI)
- 2) R. D. McBRAYER u. a., J. Am. Ceram. Soc. **46** (10) (1963) 504/506
- 3) W. DAWIHL und E. DÖRRE, Deutsche Keram. Ges. **41** (1964) 85/96
- 4) C. JUST und C. P. HATOM, J. Am. Ceram. Soc. **48** (1965) 216
- 5) M. C. HOULE und R. L. COBLE, Am. Ceram. Soc. Bull. **41** (1962) 378/381
- 6) R. R. SODEN und F. R. MONFORTE, J. Am. Ceram. Soc. **48** (1965) 548
- 7) R. C. DE VRIES und J. E. BURKE, J. Amer. Ceram. Soc. **40** (1957) 200/206
- 8) F. KULCSAR, J. Amer. Ceram. Soc. **39** (1956) 13/17
- 9) G. GOODMAN, J. Amer. Ceram. Soc. **46** (1963) 48/54
- 10) A. P. HONESS, The Nature, Origin and Interpretation of Etch Fig. on Crystals, J. Wiley, New York (1927)
- 11) H. FREUND, Handbuch der Mikroskopie in der Technik (1965) IV, 3
- 12) W. BONTNICK, Phil. Mag. **2** (1957) 561/7
- 13) W. G. JOHNSTON in J. E. Burke, Progress in Ceramic Science Vol. 2 (1962) Pergamon Press
- 14) C. E. WILLIAMS u. a., J. Am. Ceram. Soc. **47** (1964) 538
- 15) D. C. REYNOLDS und S. J. CZYZAK, J. Appl. Phys. **31** (1960) 94/8

Bild 6 a bis c. Geätzte Cermetgefüge
 Fig. 6 a to c. Etched cermet structures

Material	Ätzmittel	Ätzdauer (min)	Temperatur (° C)	Bemerkungen	Literatur
BaSO ₄	HCl (konz.) H ₂ SO ₄	5	60		10
CaF ₂	H ₂ SO ₄	1	35		12, 13
	H ₃ PO ₄ (konz.)	2	140		
	HCl + HNO ₃	1	40		
CdS	HCl	0,1–0,2	siedend	Dampfätzung	15
CrB ₂	HCl + HNO ₃	3–5	40	Dampfätzung	
HfC	HF + HNO ₃ + H ₂ O				61
KC	H ₂ S	0,2–0,5	20	Dampfätzung	39
LiF	HF + CH ₃ COOH + FeF ₃	0,33			17, 18
LaB ₆	NaOH (20%ig)			elektrolytisch	68
MoB ₂	HCl + HNO ₃ (1 : 1)	1–2	30–40	Dampfätzung	
NbC, Nb ₂ C NbN, Nb ₂ N	Milchsäure + HNO ₃ + HF (50 : 30 : 8) Oxalsäure + Zitronensäure + Milchsäure + Äthylalkohol + H ₃ PO ₄ + H ₂ O (3 : 3 : 10 : 60 : 5 : 35)		20–25	elektrolytisch besonders wirksam (17–20 V) NbC, Nb ₂ C, NbN = gelb Nb ₂ N = rosa-rot	22, 64
PbS	HCl + Dimethylthioharnstoff (1 : 3 Lösung 100 g/l)	1–10	60		23
PuC	H ₂ SO ₄ + Milchsäure + Essigsäure (1 : 1 : 1)			elektrolytisch	24
PuP	Milchsäure				20
PuS	Milchsäure				20
SiC	KOH (20%ig)	0,33		elektrolytisch (6 V; 1 A)	27 28 29 65
	Cr ₂ O ₃ + Essigsäure			elektrolytisch (6 V; 4 A)	
	H ₂ SO ₄ + Äthylalkohol + H ₂ O (30 : 2 : 380)	0,1			
	Na ₂ CO ₃		geschmolzen		
	K ₂ CO ₃ + Na ₂ CO ₃	10	1000		
Borax			800–1000		
Vakuum		10 ⁻³ Torr	1200		
TaB ₂	NaOH (20%ig)			elektrolytisch	
TaC	HNO ₃ + HF (3 : 1) HNO ₃ + HF/H ₂ SO ₄ (1 : 1 : 1)				64, 66
ThC	Luft	10	20–25		34 59
	Luft	1440	20		
	HNO ₃ + HCl + H ₂ O (25 : 1 : 25)	5			
ThC ₂	Ar; trocken	30–1440	20		34 67
	HNO ₃ + H ₂ O (1 : 1)	1–45			
	CH ₃ COOH + H ₃ PO ₄ (1 : 1)	1		elektrolytisch (30–35 V)	
TiB ₂	H ₂ SO ₄ + H ₂ O (1 : 10)	0,25	20		33
	HF + HNO ₃ + Milchsäure (1 : 1 : 3)				
TiC	NaOH (8%ig) + H ₃ PO ₄ (40%ig) + CuSO ₄ + H ₂ SO ₄ (8 : 8 : 1 : 1)	0,5	25	elektrolytisch (3,5 V ca. 0,9 A/cm ² Cu-Kathode)	35 69
	HNO ₃ + HF/Glycerin (1 : 1 : 1)				

Tabelle 3. Ätzmittel und Ätzbedingungen für einfache keramische Verbindungen

Material	Ätzmittel	Ätzdauer (min)	Temperatur (° C)	Bemerkungen	Literatur
UC	HNO ₃ + Essigsäure + H ₂ O (1 : 1 : 1)				38
UN	H ₃ PO ₄ (konz.) Milchsäure + HNO ₃ + HF (15 : 5 : 1) NaSCN H ₂ SO ₄ + H ₃ PO ₄ + Glycerol (1 : 3 : 3) H ₂ (trocken) Vakuum (10 ⁻⁵ mm Hg)	5-10 0,01-0,03 0,05 180 1080	180-220 1480 1650	elektrolytisch (4-10 V) elektrolytisch (4 V)	45 39
UP	H ₂ SO ₄ + HNO ₃ + HF + H ₂ O (2 : 2 : 1 : 1)				53
US	H ₂ O ₂ + H ₂ SO ₄ (10 : 1)				54
VC	HF + HNO ₃ + Glycerin (1 : 1 : 1)				64
WC	HCl + H ₂ O ₂ (1 : 1)				
ZrB ₂	HF + HNO ₃ + Milchsäure (1 : 1 : 3) HF + HNO ₃ + H ₂ O (1 : 4 : 8) HF + HNO ₃ + H ₂ O (1 : 1 : 1)				33 56
ZrC	HF - HNO ₃ - H ₂ O				55

Tabelle 3 (Fortsetzung). Ätzmittel und Ätzbedingungen für einfache keramische Verbindungen

- 16) J. BELLE, Uranium Dioxide (1961) Naval Reactors Handbook USAEC
- 17) W. D. SCOTT und I. A. PASK, J. Am. Ceram. Soc. **46** (1963) 284/293
- 18) J. J. GILMAN und W. G. JOHNSTON, J. Appl. Phys. **27** (1956) 1018/22
- 19) R. J. STOKES u. a., Phil. Mag. **3** (1958) 718/25
- 20) O. L. KRUGER und J. B. MOSER, J. Am. Ceram. Soc. **49** (1966) 661/7
- 21) G. ONDRACEK und C. POLITIS, Das thermische Ätzen von Keramiken, nicht publiziert
- 22) W. M. F. BRIZES u. a., J. Nuc. Mat. **20** (1966) 57/67 a
- 23) R. F. BREBRICK und W. W. SCANLON, J. Chem. Phys. **27** (1957) 607/8
- 24) F. BROUWN u. a., Carbides in Nucl. Energy Vol. **2** (1964) 693/710
- 25) F. ANSELIN u. a. in Carbides in Nucl. Energy Vol. **1** (1964) 113/161
- 26) V. SHADDEN, J. Nucl. Mat. **19** (1966) 215
- 27) G. W. ROBINSON und E. R. GARDENER, J. Am. Ceram. Soc. **47** (1964) 201/2
- 28) F. H. HORN, Phil. Mag. **43** (1952) 1210/13
- 29) R. GEVERS u. a., Naturwiss. **39** (1952) 448/9
- 30) D. R. SECRIST, J. Am. Ceram. Soc. **47** Nr. 3 (1964) 127/130
- 31) C. L. HOENIG und A. W. SEAREY, J. Am. Ceram. Soc. **49** (1966) 128/134
- 32) W. H. RHODES, J. Am. Ceram. Soc. **49** (1966) 110/2
- 33) E. V. CLOUGHERT und R. L. POBER, IMD-Special Report Nr. **13** (1964) 423/443
- 34) G. B. ENGLE, GA-2067 (1961) und USAEC Contract AT (04-3) - 314
- 35) C. HAYS und E. G. KENDALL, J. Am. Ceram. Soc. **48** (1965) 50/1
- 36) E. C. SUBBARAO u. a., J. Am. Ceram. Soc. **48** (1965) 443/6
- 37) L. E. POTEAT und C. S. YUST, J. Am. Ceram. Soc. **49** (1966) 410/4
- 38) F. E. McGRATH u. a., Report NMI-5025 (1964)
- 39) G. ONDRACEK, Prakt. Metallographie **1** (1964) 152
- 40) E. S. BOMAR und R. J. GRAY, IMD Special Report Nr. **13** (1964) 703/728
- 41) P. MAGNIER u. a. in Carbides in Nucl. Energy Vol. **1** (1964) 95/107
- 42) J. ADAM u. a. in Carbides in Nucl. Energy Vol. **2** (1964) 801/15
- 43) G. BRIGGS u. a. in Carbides in Nucl. Energy Vol. **1** (1964) 231/245
- 44) J. D. ALLINSON und J. C. RIVIERE, J. Nucl. Mat. **17** (1965) 97/110
- 45) J. L. McLAREN und P. W. M. ATKINSON, J. Nucl. Mat. **4** (1965) 142/148
- 46) K. H. THOMAS u. a., HW 59795 (1959)
- 47) J. F. R. AMBLER und G. F. SLATTERY, J. Nucl. Mat. **4** (1961) 90/9
- 48) B. M. GIBBS und H. RAWSON, Trans. Brit. Ceram. Soc. **60** (1961) 854/7
- 49) R. H. TUXWORTH und W. EVANS, J. Nucl. Mat. **1** (1959) 302/3
- 50) B. E. SCHANER, J. Nucl. Mat. **2** (1960) 110/20
- 51) J. COHEN und R. M. BERMAN, J. Nucl. Mat. **18** (1966) 77/107
- 52) R. J. BARD und B. F. BOWERSOX, LA-2076, Juli (1956)
- 53) Y. BASKIN, J. Am. Ceram. Soc. **49** (1966) 941/6
- 54) P. D. SHALEK, J. Am. Ceram. Soc. **46** (1963) 155/161
- 55) R. V. SARA, J. Am. Ceram. Soc. **48** (1965) 243/7
- 56) E. G. WOLFF, Powder Metallurgy **11** (1963) 100
- 57) R. M. SLEPIAN, J. Am. Ceram. Soc. **47** (1964) 535/6
- 58) W. H. RHODES und R. E. CARTER, J. Am. Ceram. Soc. **49** (1966) 244/9
- 59) K. L. HEESLUND und C. F. LEITTEN jr., Report ORNL-3870 (1965) 88
- 60) J. COHEN und B. E. SCHANER, J. Nucl. Mat. **9** (1963) 18/52
- 61) R. V. SARA, Trans. AIME-233 (1965) 1683
- 62) F. S. PETTIT, J. Am. Ceram. Soc. **42** (1966) 199

Material	Ätzmittel	Ätzdauer (min)	Temperatur (° C)	Bemerkungen	Literatur
(Al, Ti) C	HNO ₃ + HF + Glycerin (1 : 1 : 1)				69
(Al, Ti) N	HNO ₃ + HF + Glycerin (1 : 1 : 1)				69
(Fe, Si) C	HF + HNO ₃ (1 : 1)				69
HfB ₂ – NbB ₂	HCl + HNO ₃ + HF (6 : 2 : 1)	0,16	30–40		
HfB ₂ – TaB ₂	HNO ₃ (30%ig)	1–2	40–50		
PuN + Pu ₂ O ₃	Ameisensäure NH ₄ COOH (gesättigt)			elektrolytisch (5–7 V)	25
SiC + B ₄ C	Oxalsäure + H ₂ O (1 : 10)			elektrolytisch	30
Ta (C, N, O)	HF + HNO ₃ + Milchsäure - (1 : 1 : 2)				70
(Th, U) C ₂	CH ₃ COOH + H ₃ PO ₄ (1 : 1) HNO ₃ + H ₂ O (1 : 1)	8–10 1–5	20		34, 40
UC ₂ + UC	HNO ₃ + Essigsäure + H ₂ O (1 : 1 : 1)				24
U ₂ C ₃ + UC ₂	HNO ₃ + Essigsäure + H ₂ O (1 : 1 : 1)				24
U (C, N)	HNO ₃ + Essigsäure + H ₂ O (1 : 1 : 1)				41
U (C, O)	HNO ₃ + Essigsäure + H ₂ O (1 : 1 : 1)				41
UMoC ₂	Murakami				
(U, Pu) C	Ameisensäure (verd.) NH ₄ COOH (gesättigt)	0,05–0,07 0,05–0,07		elektrolytisch (5 V)	
(U-reich)	H ₃ PO ₄ + Äthylalkohol + Äthylenglycol (5 : 5 : 8)	0,5–1		wischätzen	
(C-reich)	Zitronensäure + HNO ₃ + H ₂ O (3 : 1 : 240)	0,5–1		elektrolytisch (5–10 V; 15 bis 20 mA/cm ²)	71
	H ₃ PO ₄ + Äthylenglycol + Äthylalkohol (5 : 5 : 8)	0,03–0,3		wischätzen	
(Pu-reich)	HNO ₃ + Essigsäure + H ₂ O (1 : 1 : 1)			wischätzen	
	H ₃ PO ₄ + 2 - Äthoxyätha- nol + H ₂ O (3 : 6 : 1)	0,3–0,7		elektrolytisch (5–10 V; 10 bis 15 mA/cm ²)	
UCrC ₂	Murakami				43
UC + Cr ₂₃ C ₆	HNO ₃				43
UC + PuN	Ameisensäure (verd.)	0,08			25
UC + PuN	NH ₄ COOH (gesättigt)	0,08		elektrolytisch (5–7 V)	25
UC – ZrC	HF + HNO ₃ + CH ₃ COOH + H ₂ O	0,16–0,25	20		44
	NH ₄ F : HF : H ₂ O	1–2,5	80		42
UN + U ₂ N ₃	Milchsäure + HNO ₃ + HF (7 : 7 : 1)	0,5–1		wischätzen	
	Essigsäure + CrO ₃ (18 : 1)	0,08		elektrolytisch (40 V)	
UN + U(N, O) + U ₂ N ₃	HNO ₃ + Milchsäure (1 : 1)	3	40		

Tabelle 4. Ätzmittel und Ätzbedingungen für Keramikgemische und Mischkeramiken

Material	Ätzmittel	Literatur
Cr ₂₃ C ₆ -UFe ₂	HNO ₃	43
HfC-Hf	HF+HNO ₃ +H ₂ O (1:3:5)	61
NbC+Fe NbC+NbFe ₂	HF+HNO ₃ +Glycerin (1:1:1)	76
Nb ₂ C+NbFe+Nb	HNO ₃ +H ₂ SO ₄ +HF (1:2:1)	76
PuC+Pu	H ₂ SO ₄ +Milchsäure+Essigsäure (1:1:1)	24
TiC+Ni	HNO ₃ +HCl+H ₂ O (47:3:50)	75
TiN+Co TiN+Fe TiN+Mo TiN+W	HNO ₃ + HF + H ₂ O (1 : 1 : 1)	74
UC+Fe/Cr	HNO ₃	43
UC+Cr UC+Fe UC+Ni UC+UFe ₂	KOH+K ₃ [Fe(CN) ₆]+H ₂ O (1:1:8)	73
UC+Co UC ₂ +Fe	HNO ₃ +Essigsäure+H ₂ O (1:1:1)	73
UC ₂ +UNi ₅	HNO ₃	43
UN+Fe	HNO ₃ +Essigsäure+H ₂ O (1:1:1)	73
US-U	HNO ₃ (30%ig)	77
(UZr)C+Nb (UZr)C+Ta (UZr)C+W	HNO ₃ +CH ₃ COOH+HF+H ₂ O	42
W ₂ C+W	NaOH+K ₃ [Fe(CN) ₆]+H ₂ O (5:15:80)	55
(Y ₃ Al)C+Y ₃ C+Y	Milchsäure	72

Tabelle 5. Ätzmittel für einige nichtoxidische Cermets

- ⁶³) N. H. BRETT und L. E. RUSSELL, Trans. Brit. Ceram. Soc. **62** (1963) 97
- ⁶⁴) H. R. ROTH, Report NMI-4998 (1964)
- ⁶⁵) K. V. SAVITSKY u. a., Kristallographya **11** (2) (1966) 341/4
- ⁶⁶) I. ZAPLATYNSKY, J. Am. Ceram. Soc. **49** (1966) 109/10
- ⁶⁷) T. M. KEGLEY und B. C. LESLIE, J. Nucl. Mat. **13** (1964) 283/7
- ⁶⁸) J. E. WHITE, Powder Metallurgy **15** (1965) 64/80
- ⁶⁹) R. J. VAN THYNE und H. D. KESSLER, Trans. AIME **200** (1954) 193/9
- ⁷⁰) R. W. ANDERSON, Report TID-11526 (1959)
- ⁷¹) S. ROSEN u. a., J. Nucl. Mat. **9** (1963) 128/136
- ⁷²) S. ROSEN und P. G. SPRANG, Trans. AIME **233** (1965) 1265/1269
- ⁷³) E. BRIGGS u. a., Trans. Brit. Ceram. Soc. **62**, Nr. 3 (1963) 221/246
- ⁷⁴) V. K. KAZAKOV, Sov. Powder Metallurgy and Metal Ceramics **10** (34) (1965) 845/848
- ⁷⁵) F. R. KNUDSEN u. a., J. Am. Ceram. Soc. **38** (1955) 312/323
- ⁷⁶) T. F. FEDOROV u. a., Sov. Powder Metallurgy and Metal Ceramics **12** (36) (1965) 1010/1014
- ⁷⁷) H. ITOH, J. AKIMOTO und B. ISHII, J. Nucl. Science and Technology **3** (1966) 497/498

Methods of Chemical Etching for Ceramic Materials

By CONSTANTIN POLITIS, Karlsruhe (Institute for Materials and Solids Research, Nuclear Research Centre, Karlsruhe)

and SHITOSHI OHTANI, Stuttgart, (Max-Planck-Institute for Metals Research, Institute for Special Metals, Stuttgart*)

There are cases in which the structure of a ceramic material is visible without etching. For example, Fig. 1. shows the structure of unetched uranium mononitride cooled slowly from the melt. In Fig. 2, the grain boundaries have been made visible because precipitated uranium has evaporated on to

* From the Kobe Steel Co. Japan.

Oxide	Etching reagent	Etching time (min)	Temperature (° C)	Remarks	Literature	
Al ₂ O ₃	KHF ₂ KHSO ₄	0,25	240 molten	rinse carefully sometimes incomplete relief formation	1	
	H ₃ PO ₄ (85 %)	5-120	boiling		2	
	H ₂ SO ₄ (97 %)	120	boiling		3	
	HF + H ₂ O (11:1)	10-20		swab etch		
	H ₂ SO ₄ + HF H ₂ (dry) Air	4 2 120	boiling 1600 1100-1500		39	
BaO	HF (48 %)	0,1-1	20		39	
BeO	HF (25-50 %)	0,15-20	20		1, 6	
	Lactic acid + HNO ₃ + HF (9:1,5:0,5)	10	65			
CaO	HCl (36 %)	0,05	20		39	
	Na ₂ S (conc. soln.)	0,25-1	20			
	Ethyl alcohol + HNO ₃ (0,1 %) (1:1)	0,1-0,25	20			
	NaOH (10 %) + NaHPO ₄ (10 %) (4:1)	1	20			
CeO ₂	HNO ₃ + H ₂ O + HF (9:10:1)	15	20		4, 14	
Cr ₂ O ₃	KHSO ₄	3-10	molten		5	
Eu ₂ O ₃	CuSO ₄ + HCl + H ₂ (1:5:5)	0,08			1	
MgO	HCl (36 %)	0,05-6	20		5 13 19 39	
	HF (48 %)	0,2-0,5	20			
	HNO ₃ (15 %)	0,05-5	25-60			
	H ₂ SO ₄ (conc.)	1	55			
	H ₃ PO ₄	4	boiling			
	HCl (30 %) + NH ₄ Cl (10 %) H ₂ SO ₄ + H ₂ O + NH ₄ Cl (1:1:5)					
NbO NbO ₂ Nb ₂ O ₅	Oxalic acid + citric acid + lactic acid + H ₃ PO ₄ + H ₂ O + ethyl alcohol (3:3:10:5:35:60)	0,006-0,1	20-25	electrolytic (17-20 V) NbO = blue NbO ₂ = gray-green Nb ₂ O ₅ = red-brown	64	
Nd ₂ O ₃	H ₂ SO ₄ - H ₂ O (1:10)	0,16	30			
PuO ₂	HNO ₃ + HF (conc.)	15	boiling		26	
SnO ₂	Air	4	1100		31	
ThO ₂	H ₃ PO ₄ (conc.)	3-6	180-220		36	
	HNO ₃ + HF	1			37	
	H ₂ SO ₄ (conc.)	3-6	180-220			
UO ₂	HNO ₃ + H ₂ O			electrolytic (20 V 1-5 mA)	11, 52	
	H ₂ O ₂ + H ₂ O	6			11, 16, 46, 50	
	H ₂ O ₂ + H ₂ SO ₄ (2:3) to (9:1)	5-11	20			
	HCl + HNO ₃	3	45			
	HF + HNO ₃ (30-50 %) (1:5)					
	Ammonium persulphate + glycerol + H ₂ O				electrolytic	47
	H ₂ (500 mm Hg)	3-10	1200-1600			21, 48
N ₂ (500 mm Hg)	3-10	1200			21	
Vacuum (≤ 10 ⁻⁵ mm Hg)	60	1600			21	
U ₄ O ₉	HNO ₃ + H ₂ O ₂ + H ₂ O (1:2:9)				49	
U ₃ O ₈	HNO ₃ (50 %)	0,5	30			
ZrO ₂	H ₂ SO ₄ (50 %)	1-5	boiling		58	

Table 1. Etching reagents and conditions for simple oxides

Material	Etching reagent	Etching time (min)	Temperature (° C)	Literature
Al ₂ O ₃ + MgO	H ₂ SO ₄ (conc.) Air	8 120	boiling 1300	3
BeO + UO ₂ + Y ₂ O ₃	HF (25 %)	5-20	60-80	1
Sm ₂ O ₃ + ZrO ₂	H ₃ PO ₄	2	boiling	57
ThO ₂ + Y ₂ O ₃	H ₂ SO ₄		60	36
UO ₂ + BeO	[NH ₄] HF ₂ + H ₂ SO ₄ + H ₂ O			
UO ₂ + PuO ₂	H ₂ O ₂ + H ₂ SO ₄ (10 : 1)			63
UO ₂ + U ₄ O ₉	H ₂ O ₂ + H ₂ SO ₄ (10 : 1)			
UO ₂ + ZrO ₂	NH ₄ F + H ₂ O	2-15	110	60
Y ₂ O ₃ + ZrO ₂	H ₃ PO ₄	30	boiling	14, 57
Al ₂ NiO ₄	H ₃ PO ₄		boiling	62
Al ₂ SiO ₅	KHF ₂	5-10	240	39
BaTiO ₃ / BaTi ₃ O ₇	HCl + HF (10 : 3) HNO ₃ + HF	7-120		7, 8
Ba _x Sm _{1-x} TiO ₃	HF (1 %)			7, 9
Ca _x Zr _{1-x} O _y	HF (47 %)	10		
SrTiO ₃	HF + HNO ₃ + H ₂ O (1 : 2 : 2)	5	25	32
Th _x U _y O ₂	HF + H ₂ SO ₄ (5 : 100) HF + HNO ₃ (1 : 30)	1-10 5-10	60-80 60-80	51

Table 2. Etching reagents and conditions for oxide mixtures and mixed oxides

them during the heat treatment. These cases however seldom occur and it is usually necessary to reveal the structure of ceramic materials by some method. The extent to which this is possible with chemical reagents is discussed in the following. The data given are based on a detailed study of the literature and the authors' own experimental results.

Just as in the case of metallic materials such etching is naturally dependent to a large degree on the condition of the polished surface. The preparations preceding etching must be carried out expertly and carefully. Figs. 3 and 4 illustrate successful revealing of the structure of oxides with strong acids. Further etching reagents and conditions for simple oxides from literature references (see Table 1) and the authors' own experimental results are collected in Table 1. Table 2 gives the etchants and etching conditions for mixed oxides and oxide mixtures (see Table 2). Many of the values in the table have

no literature reference. These data are results of the authors' own results. In the case of non-oxidic ceramic materials it is sometimes advantageous to etch in vapour. The polished specimen is suspended in a closed vessel in which the etching reagent is boiled. Fig. 5 illustrates examples of successful vapour etching. Etchants and etching conditions for non-oxidic ceramic materials are collected in Tables 3 and 4.

If ceramic and metallic materials are combined, etching becomes difficult. The varying attack on the phases by the etchant often necessitates combined etching sequences. A reliable choice of etching reagent would be possible only if the chemical processes on the surface during etching were exactly known. As long as such knowledge is lacking the only possibility is to combine the etchants and conditions for the purely ceramic and purely metallic components. The etchant chosen is that which occurs for both pure components. If such an etchant does

Material	Etching reagent	Etching time (min)	Temperature (° C)	Remarks	Literature
BaSO ₄	HCl (conc.) H ₂ SO ₄	5	60		10
CaF ₂	H ₂ SO ₄	1	35		12, 13
	H ₃ PO ₄ (conc.)	2	140		
	HCl + HNO ₃	1	40		
CdS	HCl	0,1-0,2	boiling	Vapour etch	15
CrB ₂	HCl + HNO ₃	3-5	40	Vapour etch	
HfC	HF + HNO ₃ + H ₂ O				61
KC	H ₂ S	0,2-0,5	20	Vapour etch	39
LiF	HF + CH ₃ COOH + FeF ₃	0,33			17, 18
LaB ₆	NaOH (20%)			electrolytic	68
MoB ₂	HCl + HNO ₃ (1:1)	1-2	30-40	Vapour etch	
NbC, Nb ₂ C NbN, Nb ₂ N	Lactic acid + HNO ₃ + HF (50:30:8) Oxalic acid + citric acid + lactic acid + ethyl alcohol + H ₃ PO ₄ + H ₂ O (3:3:10:60:5:35)		20-25	Particularly effective electrolytically (17-20 V) NbC, Nb ₂ C, NbN = yellow Nb ₂ N = pinky- red	22, 64
PbS	HCl + dimethylthiourea (1:3 solution 100 g/l)	1-10	60		23
PuC	H ₂ SO ₄ + lactic acid + acetic acid (1:1:1)			electrolytic	24
PuP	Lactic acid				20
PuS	Lactic acid				20
SiC	KOH (20%)	0,33		electrolytic (6 V; 1 A)	27 28 29 65
	Cr ₂ O ₃ + acetic acid				
	H ₂ SO ₄ + ethyl alcohol + H ₂ O (30:2:380)	0,1		electrolytic (6 V; 0,4 A)	
	Na ₂ CO ₃				
	K ₂ CO ₃ + Na ₂ CO ₃ Borax Vacuum	10 10 ⁻³ Torr	molten 1000 800-1000 1200		
TaB ₂	NaOH (20%)			electrolytic	
TaC	HNO ₃ + HF (3:1) HNO ₃ + HF/H ₂ SO ₄ (1:1:1)				64, 66
ThC	Air	10	20-25		34 59
	Air	1440	20		
	HNO ₃ + HCl + H ₂ O (25:1:25)	5			
ThC ₂	Ar; dry	30-1440	20		34 67
	HNO ₃ + H ₂ O (1:1)	1-45			
	CH ₃ COOH + H ₃ PO ₄ (1:1)	1		electrolytic (30-35 V)	
TiB ₂	H ₂ SO ₄ + H ₂ O (1:10) HF + HNO ₃ + lactic acid (1:1:3)	0,25	20		33
TiC	NaOH (8%) + H ₃ PO ₄ (40%) + CuSO ₄ + H ₂ SO ₄ (8:8:1:1) HNO ₃ + HF/glycerine (1:1:1)	0,5	25	electrolytic (3,5 V ca. 0,9 A/cm ² Cu-cathode)	35 69

Table 3. Etching reagents and conditions for simple ceramic compounds

Material	Etching reagent	Etching time (min)	Temperature (° C)	Remarks	Literature
UC	HNO ₃ + Acetic acid + H ₂ O (1:1:1)				38
UN	H ₃ PO ₄ (conc.)	5-10	180-220		
	Lactic acid + HNO ₃ + HF (15:5:1)			electrolytic (4-10 V)	45
	NaSCN	0,01-0,03		electrolytic (4 V)	
	H ₂ SO ₄ + H ₃ PO ₄ + glycerol (1:3:3)	0,05			
	H ₂ (dry)	180	1480		39
	Vacuum (10 ⁻⁵ mm Hg)	1080	1650		
UP	H ₂ SO ₄ + HNO ₃ + HF + H ₂ O (2:2:1:1)				53
US	H ₂ O ₂ + H ₂ SO ₄ (10:1)				54
VC	HF + HNO ₃ + glycerine (1:1:1)				64
WC	HCl + H ₂ O ₂ (1:1)				
ZrB ₂	HF + HNO ₃ + Lactic acid (1:1:3)				
	HF + HNO ₂ + H ₂ O (1:4:8)				33
	HF + HNO ₃ + H ₂ O (1:1:1)				56
ZrC	HF - HNO ₂ - H ₂ O				55

Table 3 (continued). Etching reagents and conditions for simple ceramic compounds

Material	Etching reagent	Etching time (min)	Temperature (° C)	Remarks	Literature
(Al, Ti) C	HNO ₃ + HF + glycerine (1:1:1)				69
(Al, Ti) N	HNO ₃ + HF + glycerine (1:1:1)				69
(Fe, Si) C	HF + HNO ₃ (1:1)				69
HfB ₂ - NbB ₂	HCl + HNO ₃ + HF (6:2:1)	0,16	30-40		
HfB ₂ - TaB ₂	HNO ₃ (30%)	1-2	40-50		
PuN + Pu ₂ O ₃	Formic acid NH ₄ COOH (saturated)			electrolytic (5-7 V)	25
SiC + B ₄ C	Oxalic acid + H ₂ O (1:10)			electrolytic	30
Ta (C, N, O)	HF + HNO ₃ + Lactic acid (1:1:2)				70
(Th, U) C ₂	CH ₃ COOH + H ₃ PO ₄ (1:1)	8-10	20		34, 40
	HNO ₃ + H ₂ O (1:1)	1-5			
UC ₂ + UC	HNO ₃ + Acetic acid + H ₂ O (1:1:1)				24
U ₂ C ₃ + UC ₂	HNO ₃ + Acetic acid + H ₂ O (1:1:1)				24
U (C, N)	HNO ₃ + Acetic acid + H ₂ O (1:1:1)				41

Table 4. Etching reagents and conditions for ceramic mixtures and mixed ceramics.

Oxide	Etching reagent	Etching time (min)	Temperature (°C)	Remarks	Literature
U (C, O)	HNO ₃ + Acetic acid + H ₂ O (1 : 1 : 1)				41
UMoC ₂	Murakami				
(U, Pu) C	Formic acid (dilute)	0,05–0,07		electrolytic (5 V)	
(U-rich)	NH ₄ COOH (saturated)	0,05–0,07		swab etch	
	H ₃ PO ₄ + ethyl alcohol + Ethylene glycol (5 : 5 : 8)	0,5–1			
(C-rich)	Citric acid + HNO ₃ + H ₂ O (3 : 1 : 240)	0,5–1		electrolytic (5–10 V; 15–20 mA/cm ²)	71
	H ₃ PO ₄ + ethylene glycol + ethyl alcohol (5 : 5 : 8)	0,08–0,3		swab etch	
(Pu-rich)	HNO ₃ + acetic acid				
	H ₂ O (1 : 1 : 1)			swab etch	
	H ₃ PO ₄ + 2-ethoxyethanol + H ₂ O (3 : 6 : 1)	0,3–0,7		electrolytic (5–10 V; 10–15 mA/cm ²)	
UCrC ₂	Murakami				43
UC + Cr ₂₃ C ₆	HNO ₃				43
UC + PuN	Formic acid (dilute)	0,08			25
UC + PuN	NH ₄ COOH (saturated)	0,08		electrolytic (5–7 V)	25
UC – ZrC	HF + HNO ₃ + CH ₃ COOH + H ₂ O	0,16–0,25	20		44
	NH ₄ F : HF : H ₂ O	1–2,5	80		42
UN + U ₂ N ₃	Lactic acid + HNO ₃ + HF (7 : 7 : 1)	0,5–1		swab etch	
	Acetic acid + CrO ₃ (18 : 1)	0,08		electrolytic (40 V)	
UN + U (N, O) + U ₂ N ₃	HNO ₃ + Lactic acid (1 : 1)	3	40		

Table 4 (continued). Etching reagents and conditions for ceramic mixtures and mixed ceramics.

Material	Etching reagent	Literature
Cr ₂₃ C ₆ -UFe ₂	HNO ₃	43
HfC-Hf	HF+HNO ₃ +H ₂ O (1 : 3 : 5)	61
NbC+Fe NbC+NbFe ₂	HF+HNO ₃ +glycerine (1 : 1 : 1)	76
Nb ₂ C+NbFe+Nb	HNO ₃ +H ₂ SO ₄ +HF (1 : 2 : 1)	76
PuC+Pu	H ₂ SO ₄ +Lactic acid+acetic acid (1:1:1)	24
TiC+Ni	HNO ₃ +HCl+H ₂ O (47:3:50)	75
TiN+Co TiN+Fe TiN+Mo TiN+W	HNO ₃ +HF+H ₂ O (1:1:1)	74
UC+Fe/Cr	HNO ₃	43
UC+Cr UC+Fe UC+Ni UC+UFe ₂	KOH+K ₃ [Fe(CN) ₆]+H ₂ O (1:1:8)	73

Table 5. Etching reagents for some non-oxidic cermets

Material	Etching reagent	Literature
UC+Co UC ₂ +Fe	HNO ₃ +Acetic acid+H ₂ O (1:1:1)	73
UC ₂ +UNi ₅	HNO ₃	43
UN+Fe	HNO ₃ +Acetic acid+H ₂ O (1:1:1)	73
US-U	HNO ₃ (30 %)	77
(UZr)C+Nb (UZr)C+Ta (UZr)C+W	HNO ₃ +CH ₃ COOH+HF+H ₂ O	42
W ₂ C+W	NaOH+K ₃ [Fe(CN) ₆]+H ₂ O (5:15:80)	55
(Y ₃ Al)C+Y ₃ C+Y	Lactic acid	72

Table 5 (continued). Etching reagents for some non-oxidic cermets

not exist a compromise must be made between etchants with the most similar composition. Fig. 6 illustrates successful examples of cermet etching. Table 5 gives etchant

compositions for carbide and nitride cermets. We wish to thank Dr. Ondraček, who prompted and advised us in this work.

Quantitative Schliffpräparation bei Metall-Keramik-Kombinationen

Quantitative Metallography of Metal-Ceramic Composites

GERHARD ONDRACEK, BRIGITTE LEDER* und CONSTANTIN POLITIS in Karlsruhe
(Institut für Material- und Festkörperforschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe)

1. Einleitung

Die Eigenschaften von Verbundwerkstoffen mit metallischen und keramischen Phasen (Cermets) hängen maßgeblich von ihrem Aufbau ab. Es ist zweckmäßig, dabei zwischen dem materialbedingten Aufbau und dem geometrischen Aufbau zu unterscheiden.

Wechselwirkungen zwischen den Cermetphasen, d. h. Reaktionen oder Löslichkeiten zwischen ihnen, bestimmen ihre „Verträglichkeit“. Zusammen mit temperatur- oder druckabhängigen Veränderungen einzelner Phasen (Phasenwechsel) sind diese Wechselwirkungen auch entscheidend für die Klassifizierung einer Cermetkombination¹⁾. Löslichkeiten, Reaktionen, Phasenwechsel, Rekristallisation und Bindungsverhältnisse an den Phasengrenzen sind die wichtigsten Punkte für den materialbedingten Aufbau von Cermets.

Lagert man z. B. Kugeln einer keramischen Phase in ein Kontinuum (Matrix) einer metallischen Phase ein, so spricht man von einem Dispersions- oder Einlagerungssystem²⁾. Für die Eigenschaften solcher Systeme sind der „Verteilungsgrad“ und die Gestalt der eingelagerten Teilchen wichtig. Sie bestimmen mit der Konzentration den „Matrixwechsel“. Tränkt man dagegen z. B. ein poröses keramisches „Skelett“ mit einem benetzenden Metall, so erhält man Durchdringungscermets. In ihnen bilden beide Phasen Netzstrukturen, so daß über einen sehr großen Konzentrationsbereich zwei Continua im Probekörper vorliegen. Matrix und Matrixwechsel, Partikelgestalt und Partikelgröße und ganz allgemein die Porosität sind Faktoren, die den geometrischen Aufbau von Cermets bestimmen.

*) jetzt Frau SCHAFF
(now Mrs. SCHAFF)

1. Introduction

The properties of composite materials containing metallic and ceramic phases (cermets) depend decisively on their structure. It is useful to distinguish between material-dependent structure and geometric structure. Interactions between the cermet phases, i. e. mutual reactions or solubility, determine their „compatibility“. The classification of a cermet combination¹⁾ is based on these interactions together with temperature- or pressure-dependent changes in individual phases (phase changes). Solubilities, reactions, phase changes, recrystallisation and bonding conditions at the phase boundaries are the most important factors determining the material-dependent structure of cermets.

If, for example, spherical particles of a ceramic phase are incorporated in a continuum (matrix) of a metallic phase, the system is described as a dispersion system²⁾. The properties of such systems depend on the „degree of dispersion“ and the shape of the dispersed particles. Together with the concentration they determine the „matrix change“. If, on the other hand, a porous ceramic „skeleton“, for example, is impregnated with a wetting metal, a penetration cermet is produced. In these, both phases form networks so that over a very large concentration range two continua are present in the specimen. The geometric structure of cermets is determined by the matrix, matrix change, shape and size of particles and, in general, porosity.

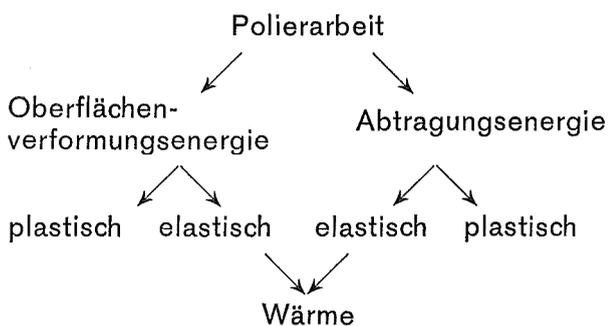
1) G. ONDRACEK und E. PATRASSI, U₃O₈-Al-Kombinationen, Beispiel eines instabilen Cermetsystems, Berichte DKG (1968) demnächst

2) H. SCHREINER, Pulvermetallurgie elektrischer Kontakte, Springer-Verlag, Berlin – Göttingen – Heidelberg (1964) 17

2. Poliervorgang und Schliffgüte

Sowohl der materialbedingte wie auch der geometrische Aufbau können metallographisch untersucht werden. Die einzelnen Arbeitsvorgänge zur Schliffherstellung bei Cermets wurden in der Literatur besprochen^{3) 4)}. Ein für die Schliffqualität ausschlaggebender Präparationsteil ist der Poliervorgang. Es wird deshalb nachfolgend versucht, ihn quantitativ zu verfolgen.

Man muß sich zuerst ganz allgemein fragen, was den Poliermechanismus charakterisiert. Er wird hervorgerufen durch die aufgewendete Polierarbeit, die sich in verschiedene Anteile aufgliedern läßt:



Es ist an NaCl-Proben gemessen worden, welche Beträge auf die elastischen bzw. plastischen Anteile der Polierarbeit entfallen⁵⁾. Die in Wärme übergehenden elastischen Anteile machten dabei den größten Teil (70 bis 84 Prozent) aus. Dagegen wird nur ein sehr geringer Teil ($< 10^{-4}$ Prozent) der plastischen Verformung (30 bis 16 Prozent) zur Steigerung der Oberflächenenergie verwendet.

Die Polierarbeit ist physikalisch definiert durch

$$A = K_R \cdot 2\pi r \cdot \nu \cdot t$$

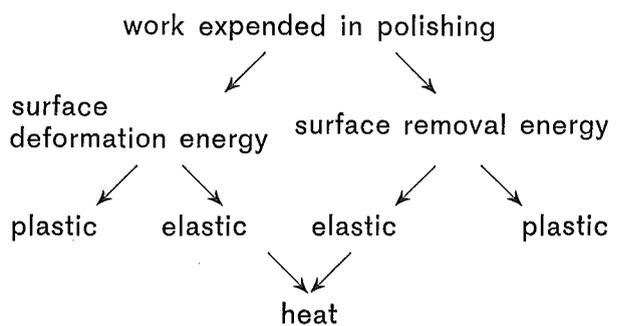
(K_R = Reibungskraft zwischen Probe und Polierscheibe; r = Entfernung der Probe vom Polierscheibenzentrum; ν = Polierscheibenfrequenz; t = Polierdauer).

Probenbelastung, Schliffflächengröße, Probenmaterial (einschließlich Einbettmasse), Poliermittel und Poliertuch sind Faktoren, die die Reibungskraft bestimmen. Ihr Einfluß ist — im Gegensatz zu den Variablen Polierdauer und Polierscheibenfrequenz — nicht ohne weiteres separat meßbar.

2. Polishing process and quality of specimens

Both the material-dependent and the geometric structures can be investigated metallographically. The individual stages in the preparation of polished sections of cermets have been discussed in the literature^{3) 4)}. The polishing stage is decisive for the quality of the specimen. An attempt will therefore be made to follow this process quantitatively.

The question must first be posed quite generally: what characterises the polishing mechanism? It is brought about by the expended work of polishing, which can be broken down into its components as follows:



The proportion of work expended elastically or plastically has been measured on NaCl-specimens⁵⁾. The elastic component, which is transformed into heat, is the larger, comprising 70 to 84 %. Only an extremely small proportion ($< 10^{-4}$ %) of the plastic deformation (30 to 16 %) goes to increase the surface energy.

The polishing work is defined physically by:

$$A = K_R 2\pi r \cdot \nu \cdot t$$

where K_R = frictional force between specimen and polishing disc

r = distance of specimen from centre of polishing disc

ν = frequency of polishing disc

t = polishing time.

³⁾ C. HAUSSEK und G. ONDRACEK, Metallographische Untersuchungen an Metall-Keramik-Schichten, Praktische Metallographie 3 (1966) 112

⁴⁾ G. ONDRACEK, Anwendung metallographischer Methoden auf Keramiken, Cermets und Sintermetalle Teil I + II, Praktische Metallographie 1 (1964) 113 und 152

⁵⁾ W. D. KUSNEZOW, Einfluß der Oberflächenenergie auf das Verhalten fester Körper, Akademie Verlag, Berlin (1961)

Die Besonderheit beim Polieren von Cermets ist nun die im allgemeinen unterschiedliche Verschleißfestigkeit der metallischen und der keramischen Phasen. Bei gleicher spezifischer Polierarbeit wird daher unterschiedliche Abtragung eintreten. Selbst bei einem polykristallinen einphasigen Stoff ist diese unterschiedliche Abtragung bereits wirksam, wenn nämlich verschieden dicht besetzte, d. h. unterschiedlich verschleißfeste Kristallebenen in der Schlifffläche liegen. Für Steinsalz haben solche Messungen ergeben, daß bei gleicher spezifischer Polierarbeit die abgetragenen Massen (M) für 3 Kristallebenen folgendes Verhältnis bilden ⁵⁾:

$$M(100) : M(110) : M(111) = \sqrt{3} : \sqrt{2} : 1$$

Viel krasser müssen solche Abtragungsunterschiede bei Metall-Keramik-Kombinationen zwischen ihren Phasen zum Ausdruck kommen. Um das Polieren von Cermets zu analysieren, muß man also eine Beziehung zwischen ihrer Schliffgüte und ihrer mittleren Verschleißfestigkeit suchen. Dazu braucht man quantitativ meßbare Kriterien für diese beiden Begriffe.

Für die Schliffgüte findet man ein solches Kriterium in dem gleichmäßig polierten Anteil der Schlifffläche. Kratzer, Ausbrüche und andere Unregelmäßigkeiten heben sich von dieser Fläche durch Helligkeitsunterschiede ab. Sie können prozentual durch Linearanalyse oder — z. B. mit Hilfe des Quantimet — durch Flächenanalyse erfaßt werden. Die gegebene Definition erfaßt nicht alle Faktoren, welche die Schliffgüte bestimmen. Sie ist beispielsweise unzureichend, wenn Reliefbildung auftritt. Wie und unter welchen Bedingungen sie auf weitere Faktoren ausgedehnt werden muß, ist in zukünftigen Arbeiten zu entscheiden.

Als Kriterium für die Verschleißfestigkeit kann man in bestimmten Fällen die Härte benutzen ^{6) 7)}. Allerdings gilt eine Proportionalität zwischen Härte und Verschleiß nicht allgemein ^{7) 8)}.

Sie muß also nachgewiesen sein. Für einige hier verwendete Cermetkomponenten wurde dieser Zusammenhang geprüft.

Alle verwendeten Proben waren durch Kaltpressen und Sintern hergestellt worden. Die Dichten der Ba₂CaWO₆-W-Probe und der

The frictional force is determined by specimen load, area of polished specimen, specimen material (including mounting medium), polishing medium and cloth. The separate influence of these, in contrast to the variables polishing time and disc frequency, is not readily measurable.

The particular feature of polishing cermets is the generally observed difference between resistance to abrasion of the metallic and ceramic phases. For the same work expended in polishing, different quantities of material are removed. This phenomenon occurs even in the case of a polycrystalline single phase material when variably densely occupied crystal planes i. e. with variable resistance to abrasion, lie in the plane of section. Measurements on rock salt have shown that for the same polishing work, the mass of material removed (M) for three crystal planes was in the ratio

$$M(100) : M(110) : M(111) = \sqrt{3} : \sqrt{2} : 1$$

The difference in removal for the phases of a metal-ceramic combination must be much crasser. In order to analyse the polishing of cermets, a relationship must be sought between the quality of the section and its average resistance to wear. For this, quantitatively measurable criteria are required. A criterion of surface quality is found in an evenly polished region of the specimen surface. Scratches, broken out pieces and other irregularities can be distinguished by differences in reflecting power. A percentage assessment can be made by lineal analysis or, for example, by areal analysis using the Quantimet. The definition given above does not include all the factors which influence surface quality. It is, for example, insufficient in the case of relief formation. How and under what conditions it must be extended to include other factors will be the object of future work.

A criterion for the resistance to abrasion appropriate in certain cases is the hard-

⁶⁾ A. G. GUY, Elements of Physical Metallurgy, Addison-Wesley Publ. Co., Reading, Mass., USA (1959) 354

⁷⁾ R. KIEFFER und F. BENESOVSKY, Hartmetalle, Springer-Verlag, Wien — New York (1965) 261

⁸⁾ W. DORMANN und E. MANZ in K. NITZSCHE, Werkstoffprüfung von Metallen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1963) Bd. I

UO₂-Cu-Probe waren niedriger (≈ 80 Prozent TD) als diejenigen der anderen Formkörper (≈ 90 Prozent TD). Durchgeführt wurden die Versuche ähnlich wie bei der Schleiftellerprüfung, da es sich beim Polieren um Korngleitverschleiß handelt^{8) 9)}. Eine dabei wichtige Fehlerursache sind Unterschiede in der Oberflächenrauigkeit der Proben. Diese Oberflächenbeschaffenheit bestimmt den tragenden und verschleißenden Oberflächenanteil. Es wurde versucht, solche Unterschiede im vorliegenden Fall dadurch abzuschwächen, daß die Polierarbeit konstant gehalten wurde. Dies ist z. B. durch Veränderung der Polierscheibenfrequenz beim DPU-Poliergerät der Firma Struers/Grubbs möglich. Die Versuche ergaben, daß bei Proben geringer Mikrohärtigkeit hoher Verschleiß eintritt. Bariumkalziumwolframat (Mikrohärtigkeit ≈ 200 kp · mm⁻²) liefert z. B. bei gleichen Polierbedingungen die 17-fache Abriebmenge verglichen mit Molybdän (Mikrohärtigkeit ≈ 600 kp mm⁻²). Kupfer (Mikrohärtigkeit ≈ 120 kp mm⁻²) wird nahezu doppelt so schnell abgetragen wie Urandioxid (Mikrohärtigkeit ≈ 680 kp mm⁻²). Es ist danach hier zulässig, näherungsweise die Mikrohärtigkeit als Verschleißkriterium zu benutzen.

Da die Phasen in Cermets kombiniert vorliegen, ist die Definition einer „mittleren“ Mikrohärtigkeit erforderlich. Man erhält sie dadurch, daß man die Mikrohärtigkeiten der Phasen mit ihren Volumenanteilen multipliziert und die Produkte addiert. Die Multiplikation mit den Volumenanteilen ist sinnvoll, da das Verhältnis der Flächenanteile der Phasen in der Schlifffläche ihrem Volumenverhältnis in der Probe entspricht. Es gilt nämlich für „homogene“ Verteilung der dispergierten Komponente (zylindrische Probe):

$$\frac{F_D}{F_M} = C_1 \qquad \frac{V_D}{V_M} = C_2$$

$$V = \int_0^h (F_D + F_M) dx = \int_0^h (F_M + C_1 \cdot F_M) dx$$

$$V = (1 + C_1) \int_0^h F_M \cdot dx = (1 + C_1) \cdot V_M$$

⁹⁾ D. NIEBERDING, Dissertation TH Berlin (1929)

ness^{6) 7)}. A proportionality between hardness and wear is not generally valid^{7) 8)} and must be demonstrated. The relationship was tested for certain cermet components used here.

All the specimens were produced by cold pressing and sintering. The densities of the Ba₂CaWO₆-W and UO₂-Cu specimens were less (≈ 80 % theoretical density) than those of the other materials (≈ 90 % theoretical density). The experiments were similar to those used for grinding plate tests since the polishing involves grain slip wear^{8) 9)}. An important source of error is the variation in the surface finish of the specimens. The topography determines the load carrying and hence wearing parts of the surface. An attempt was made to minimise such discrepancies in the present case by maintaining constant polishing treatment. This is possible, for example, with the Struers/Grubbs DPU polishing machine by varying the speed of rotation to compensate for different specimen-wheel friction. The experiments showed that specimens with low microhardness values exhibited rapid wear. Barium calcium tungstate (microhardness 200 kgf/mm²) wears 17 times as much as molybdenum (microhardness 600 kgf/mm²). Copper (microhardness ≈ 120 kgf/mm²) wears twice as rapidly as uranium dioxide (microhardness 680 kgf/mm²). It is thus permissible to use microhardness values approximately as a criterion of wear.

Since the phases in cermets are present in combination, it is necessary to define an "average" microhardness. This is obtained by multiplying the microhardness of the phases by their proportion by volume and adding the products. This multiplication is meaningful because the surface proportion of a phase in the area of section is the same as its volume proportion in the whole sample. For a "homogeneous" distribution of dispersed components (cylindrical specimen)

$$\frac{F_D}{F_M} = C_1 \qquad \frac{V_D}{V_M} = C_2$$

$$V = \int_0^h (F_D + F_M) dx = \int_0^h (F_M + C_1 \cdot F_M) dx$$

$$V = V_D + V_M \quad V_D = C_2 V_M$$

$$V_D + V_M = (1 + C_1) V_M$$

Daraus folgt: $C_2 = C_1$

(F_D = Flächenanteil des Dispergenten; F_M = Flächenanteil der Matrix; V_D = Volumenanteil des Dispergenten; V_M = Volumenanteil der Matrix; h = Höhe der zylindrischen Probe; V = Volumen der zylindrischen Probe).

Die Versuche zur Ermittlung der Beziehung zwischen der Schliffgüte und der mittleren Mikrohärtigkeit wurden mit Proben durchgeführt, deren geometrischer Aufbau sehr ähnlich war. Die dispergierten Phasen hatten z. B. vergleichbare Partikelgrößen, und es handelte sich stets um Kombinationen, die aus mechanischen Pulvermischungen hervorgegangen waren. Außerdem wurden reine keramische und metallische Proben mit verschiedener Mikrohärtigkeit untersucht. Extrem hohe Polierfrequenzen (> 1200 U/min) oder Polierzeiten (> 60 min) wurden nicht gewählt, um Reliefbildung auszuschließen. Diese ist nämlich mit dem hier verwendeten Begriff der Schliffgüte nicht erfaßbar.

In Bild 1 und Bild 2 sind die Kurven der Funktion Schliffgüte = f (mittlere Mikrohärtigkeit) bei sonst gleichen Polierbedingungen wiedergegeben. Beim Vergleich der mittleren Mikrohärtigkeiten in Cermets (Bild 1) mit den Mikrohärtigkeiten ihrer Phasen (Bild 2) ist zu beachten, daß bei verschiedenen Lasten gemessen wurde. Wären die Meßlasten für die Mikrohärtigkeit gleich, so würde die mittlere Mi-

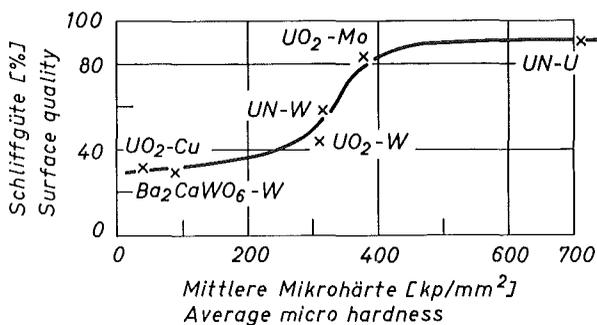


Bild 1. Abhängigkeit der Schliffgüte von der mittleren Mikrohärtigkeit bei verschiedenen Cermetkombinationen (Polierfrequenz = 1200 U/min; Polierdauer = 20 min; Meßlast der Mikrohärtigkeit = 20 p)
Fig. 1. Dependence of the surface quality on the average microhardness for various cermet combinations (polishing speed 1200 rpm, polishing time 20 min. Load for microhardness 20 gf)

$$V = (1 + C_1) \int_0^h F_M \cdot dx = (1 + C_1) \cdot V_M$$

$$V = V_D + V_M \quad V_D = C_2 V_M$$

$$V_D + V_M = (1 + C_1) V_M$$

Hence $C_2 = C_1$

F_D = Surface proportion of dispersed phase; F_M = surface proportion of matrix; V_D = volume proportion of dispersed phase; V_M = volume proportion of matrix; h = height of cylindrical specimen; V = volume of cylindrical specimen.

Experiments to deduce a relationship between surface quality and average microhardness were made on specimens with very similar geometric structure. For example, the particle sizes of the dispersed phases were comparable and all the combinations were made from mechanically mixed powders. Pure ceramic and pure metal specimens with different microhardnesses were also investigated. Extremely high polishing frequencies (> 1200 rpm) and times (> 60 min) were not chosen to avoid the formation of reliefs which are incompatible with the concept of surface quality as defined here.

Figs. 1 and 2 show the curves of surface quality as function of the average microhardness for constant polishing conditions. When comparing the average microhardness of cermets (Fig. 1) with the microhard-

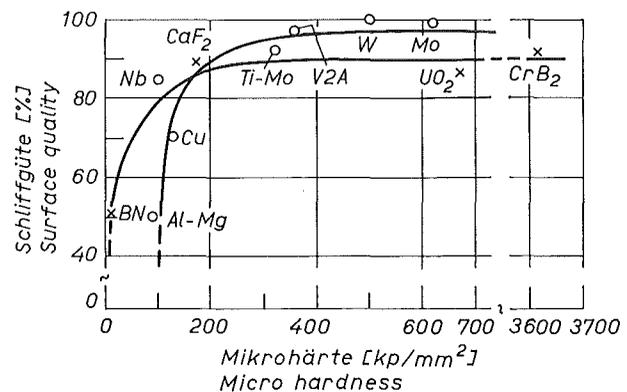


Bild 2. Abhängigkeit der Schliffgüte von der Mikrohärtigkeit bei keramischen Stoffen und Metallen (Poliergeschwindigkeit = 1200 U/min; Polierdauer = 20 min; Meßlast der Mikrohärtigkeit = 50 p)
Fig. 2. Dependence of the surface quality on the microhardness for ceramic materials and metals (polishing speed 1200 rpm; polishing time 20 min, load for microhardness 50 gf)

krohärte einer stabilen Cermetkombination zwischen denen ihrer Phasen liegen. Ein Beispiel soll diesen Fall demonstrieren:

Vickers-Mikrohärte UO_2 bei 20 p Belastung = $534 \text{ kp} \cdot \text{mm}^{-2}$

Vickers-Mikrohärte Mo bei 20 p Belastung = $273 \text{ kp} \cdot \text{mm}^{-2}$

mittlere Vickers-Mikrohärte UO_2 -Mo bei 20 p Belastung (Bild 1) = $380 \text{ kp} \cdot \text{mm}^{-2}$

Da sich die folgenden Betrachtungen auf Relationen beziehen, nicht auf Absolutwerte, ist für sie die Lastabhängigkeit der Mikrohärte ohne Bedeutung.

Obwohl die Meßwerte teilweise stark streuen, zeigen sie für Metalle und keramische Stoffe einen ganz ähnlichen Verlauf mit einem Steilanstieg bei kleinen Mikrohärtewerten (Bild 2). Für Cermets dagegen ergibt sich eine Kurve mit Wendepunkt (Bild 1). Das läßt sich wie folgt deuten: Die hier verwendeten Kombinationen mit geringer mittlerer Mikrohärte bestehen aus Phasen, die sich in ihrer Mikrohärte stark unterscheiden. Ihrem geometrischen Aufbau entsprechend zeigt die kleine mittlere Mikrohärte daher an, daß die weichere Phase in größerer Konzentration vorliegt, also die Matrix bildet. Bei gleicher spezifischer Polierarbeit wird sie rascher abgetragen als die eingelagerten Teilchen. Diese bilden Vorsprünge und werden herausgebrochen. Demzufolge ist die Schliffgüte solcher Proben mäßig.

Steigende mittlere Mikrohärte zeigt im vorliegenden Fall entweder, daß die Differenz zwischen den Mikrohärten beider Phasen geringer wird oder daß die härtere Phase die Matrixbildung übernimmt. Die eingelagerten Partikeln und die Matrix unterliegen entweder dann gleich starkem Verschleiß, oder die Matrix wird langsamer abgetragen. Es bilden sich keine Vorsprünge und damit keine Ausbrüche. Die Schliffgüte steigt über einen Wendepunkt zu hohen Werten an.

Bei diesen Untersuchungen ist die Konzentrationsabhängigkeit der mittleren Mikrohärte nicht getrennt von ihrer Materialabhängigkeit zu beobachten. Mit unterschiedlichen Zusammensetzungen der Cermets gehen aber auch die Unterschiede in der Proportionalität zwischen Mikrohärte und Verschleißfestigkeit in

nesses of their phases (Fig. 2) it must be noted that the measurements were made at different loads. If the loads were the same, the average microhardness of a stable cermet combination would lie between those of its phases, for example,

Vickers microhardness UO_2 at 20 gf load = 534 kgf/mm^2

Vickers microhardness Mo at 20 gf load = 273 kgf/mm^2

Mean Vickers microhardness UO_2 -Mo at 20 gf load (Fig. 1) = 380 kgf/mm^2

As the following considerations are based on relative rather than absolute values, the load dependence of the microhardness is without importance.

Although the scatter of the measured values is to some extent quite large, they follow a similar pattern for both metals and ceramics with a steep rise at small microhardness values (Fig. 2). The curve for cermets in contrast shows a point of inflection (Fig. 1), which can be interpreted as follows. The combinations with a low average microhardness are composed of phases with widely different microhardnesses, the softer phase being present in the greater concentration, i. e. forming the matrix. For the same polishing work this is removed more rapidly than the embedded particles. These form projections and break out. The surface quality is correspondingly mediocre. Increasing average microhardness indicates either that the difference in microhardness between the two phases is less or that the hard phase is beginning to form the matrix. Then either the embedded particles and the matrix are subjected to equal wear or the matrix is removed more slowly. No projections are formed and no pieces break out. The surface quality increases over a point of inflection to high values. In these investigations the dependence of the average microhardness on concentration and on the nature of the material cannot be distinguished. As the compositions of the cermets vary, also the differences in the proportionality between microhardness and wear resistance are involved in the measurement. To eliminate this uncertainty, corresponding experiments were made on Al_2O_3 -Mo cer-

die Messung ein. Um diese Unsicherheit zu eliminieren, werden entsprechende Versuche an Al_2O_3 -Mo-Cermet-Kombinationen mit Zusammensetzungen über den gesamten Konzentrationsbereich durchgeführt. Über sie wird später berichtet.

Als nächster Schritt wäre zu ermitteln, welchen Einfluß die einzelnen Faktoren der Polierarbeit auf die Schliffgüte haben. Am einfachsten ist dies für die Poliergeschwindigkeit und die Polierdauer möglich. Das Ergebnis erster Versuche ist in Bild 3 für metallische und in Bild 4 für keramische Proben wiedergegeben. In beiden Fällen scheint die Steigerung der Polierdauer nur bei kleinen Poliergeschwindigkeiten zu einer nennenswerten Verbesserung der Schliffgüte zu führen. Bei keramischen Substanzen hoher Mikrohärtigkeit fällt die Schliffgüte ab (Bild 4). Dies hängt mit einer sogenannten Tiefphase des Verschleißes zusammen⁸⁾. Sie tritt ein, wenn

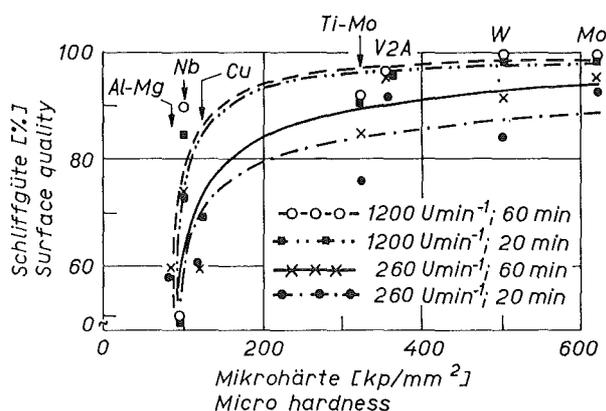


Bild 3. Einfluß verschiedener Polierbedingungen auf die Schliffgüte von metallischen Proben unterschiedlicher Mikrohärtigkeit (Meßlast der Mikrohärtigkeit = 50 p)
Fig. 3. Influence of various polishing conditions on the surface quality of metallic specimens of different hardness (load for microhardness 50 gf)

die Härte des Poliermittels in der Größenordnung der Probenhärte liegt oder kleiner ist. Eine gleichmäßige Abtragung und damit Beseitigung von Kratzern und anderen Störungen der Schlifffläche ist dann nicht mehr gewährleistet.

Um einen optischen Eindruck über den Einfluß der Polierbedingungen bei Cermeten zu vermitteln, deren Matrixphase die härtere ist, sind in Bild 5 unterschiedlich präparierte UO_2 -Mo- und UN-W-Gefüge zusammen-

met combinations over the whole concentration range. These will be discussed later.

The next step would be to determine the influence of the individual factors making up the polishing work on the surface quality. This is simplest for the polishing speed and time. The results of the first experiment are given in Fig. 3 for metallic and in Fig. 4 for ceramic specimens. In both cases increasing the polishing time leads to an appreciable improvement in surface quality only at low polishing speeds. The surface quality is poorer for hard ceramic materials (Fig. 4). This is connected with a so-called depressed wearing⁸⁾, which is observed when the hardness of the polishing medium is of the same order as that of the specimen or less. A uniform removal of material and hence of scratches and other surface defects is no longer obtained.

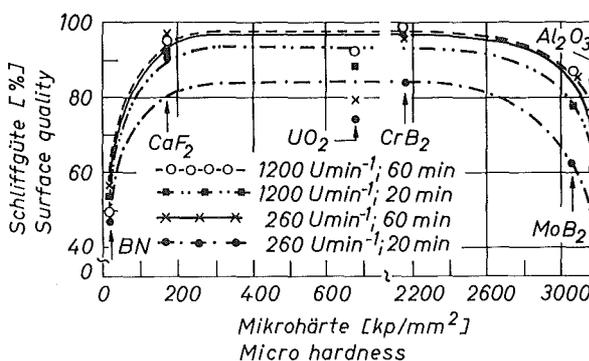


Bild 4. Einfluß verschiedener Polierbedingungen auf die Schliffgüte von keramischen Proben unterschiedlicher Mikrohärtigkeit (Meßlast der Mikrohärtigkeit = 50 p)
Fig. 4. Influence of various polishing conditions on the surface quality of ceramic specimens of different microhardness (load for microhardness 50 gf)

Fig. 5 illustrates the influence of polishing conditions in cermetes where the matrix phase is the harder with examples of differently prepared UO_2 - Mo and UN - W structures. If the pictures are evaluated quantitatively the diagram shown in Fig. 6 is obtained. The measurement is described in detail in another article¹²⁾. It is easily recognised that

¹²⁾ A. JESSE und G. ONDRACEK, Application of Quantitative Area Analysis to Composite Materials, *Microscope* 16, 115-21 (1968)

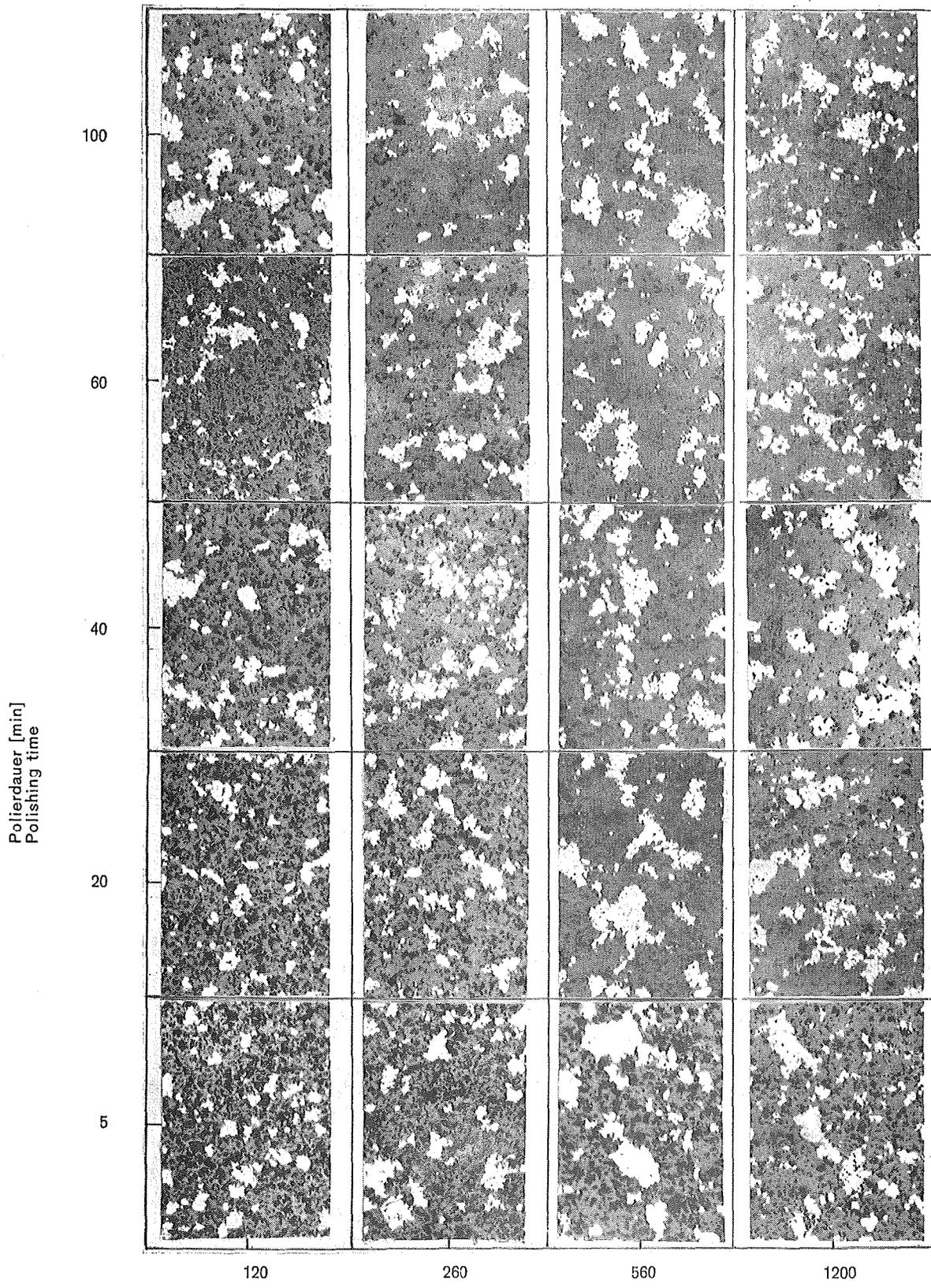


Bild 5 a. UO_2 -Mo
 Fig. 5 a. UO_2 -Mo

Poliergeschwindigkeit [U/min]
 Polishing speed



Bild 5 b. UN-W (graue Flächen = UO_2)
Fig. 5 b. UN-W (gray surface features UO_2)

Bild 5 a und b. Cermet-Gefüge nach unterschiedlicher Polierdauer und -geschwindigkeit, ungeätzt. 250 x
Figs. 5 a and b. Cermet microstructure after different polishing time and speed, unetched. 250 x

gestellt. Wertet man die Gefügebilder quantitativ aus, so ergibt sich das Diagramm in Bild 6. Die Messung ist in einer anderen Arbeit eingehend beschrieben¹²⁾. Es ist eindeutig zu erkennen, daß die Schliffgüte solcher Cermets mit steigender Polierfrequenz und -dauer wesentlich verbessert wird.

3. Beispiele zur Gefügedeutung

Wie bereits einleitend erwähnt, gibt es eine Reihe von speziellen Problemen bei Metall-Keramik-Verbundstoffen, über die das Gefüge Aufschluß geben kann. Bild 7 zeigt die fortschreitende Reaktion in dem instabilen Cermet Uranoxid-Aluminium. Von den UO_2 -Korngrenzen ausgehend setzt sich das Uranoxid mit der Al-Matrix zu Aluminiumoxid und Uranaluminid um. Ein anderes Beispiel im Rahmen des materialbedingten Aufbaus ist in Bild 8 gezeigt. Zwischen der ZrO_2 -Phase und der metallischen Phase (V-Ni-Legierung) hat sich eine Reaktionszone gebildet. Das System ist vermutlich metastabil. Schließlich sind in Bild 9 Gefügauf-

the surface quality becomes increasingly better the higher the polishing speed and the longer the polish.

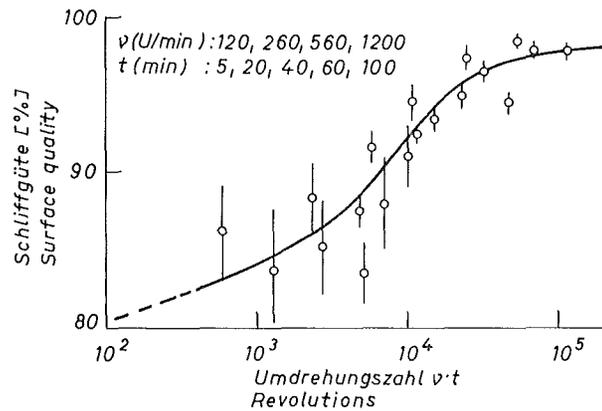


Bild 6. Schliffgüte von UO_2 -Mo-Cermets in Abhängigkeit von der Umdrehungszahl (Polierfrequenz \times Polierdauer) nach Quantimetmessungen¹²⁾
 Fig. 6. Dependence of surface quality of UO_2 -Mo cermets on the total number of revolutions (rpm \times time) from Quantimet measurements¹²⁾

3. Examples of interpretation of structure

As was mentioned in the introduction there is a series of special problems with metal ceramic composites, where structural in-

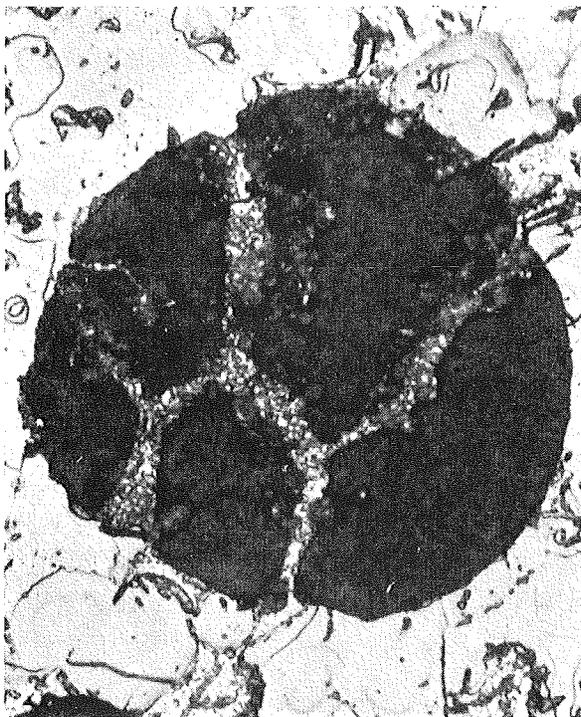


Bild 7 a. Anfangsstadium
 Fig. 7 a. initial stage



Bild 7 b. Fortgeschrittenes Stadium
 Fig. 7 b. advanced stage

Bild 7 a und b. Reaktionserscheinungen zwischen Uranoxid und Al-Matrix; Ätzung: $H_2O-HCl-HNO_3-HF$ (100 : 6 : 2 : 5) 10 sec, 50° C, HNO_3-H_2O (1 : 1), 3 min, 25° C. 500 x
 Figs. 7 a and b. Reaction phenomena between UO_2 and aluminium matrix. Etched in $H_2O-HCl-HNO_3-HF$ (100:6:2:5), 10 sec, 50°C, HNO_3-H_2O (1:1), 3 min, 25°C. 500 x



Bild 8. Wechselwirkung zwischen Zirkoniumdioxid (dunkelgrau) und einer V-Ni-Legierung (weiß), ungeätzt. 250 x
 Fig. 8. Interaction between zirconium dioxide (dark gray) and a V-Ni alloy (white), unetched. 250 x

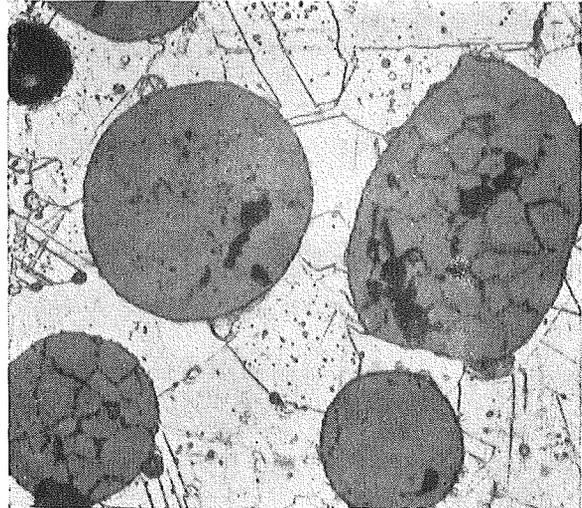


Bild 9 a. thermisch geätzt, Vakuum. 200 x
 Fig. 9 a. thermally etched in vacuum. 200 x

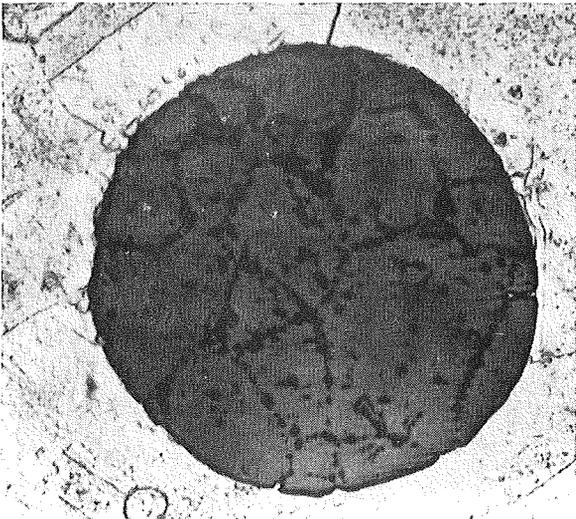


Bild 9 b. thermisch geätzt, Vakuum. 500 x
 Fig. 9 b. similarly etched. 500 x

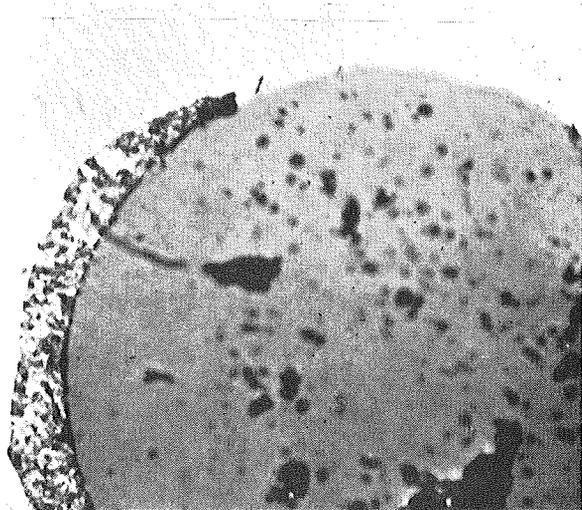


Bild 9 c. Ungeätzt. 500 x
 Fig. 9 c. unetched. 500 x

Bild 9 a bis c. UO₂-Cu-Gefüge
 Figs. 9 a to c. UO₂-Cu microstructure

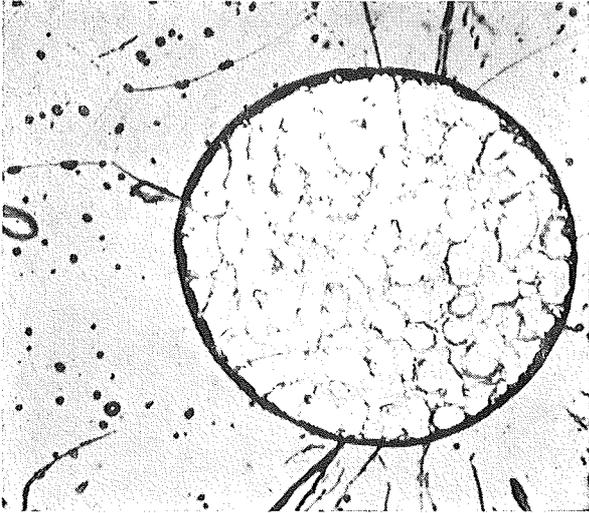


Bild 10 a. UO_2 -Mo-Gefüge; Ätzung: Alkohol + H_2SO_4 (86%ig) + H_2O_2 (30%ig) + H_2O , (10 : 20 : 4 : 2); Ätzdauer 1 bis 2 min; Raumtemperatur
 Fig. 10 a. UO_2 -Mo microstructure, etched in alcohol + 86% H_2SO_4 + 30% H_2O_2 + H_2O , (10 : 20 : 4 : 2), 1 to 2 min at R.T.

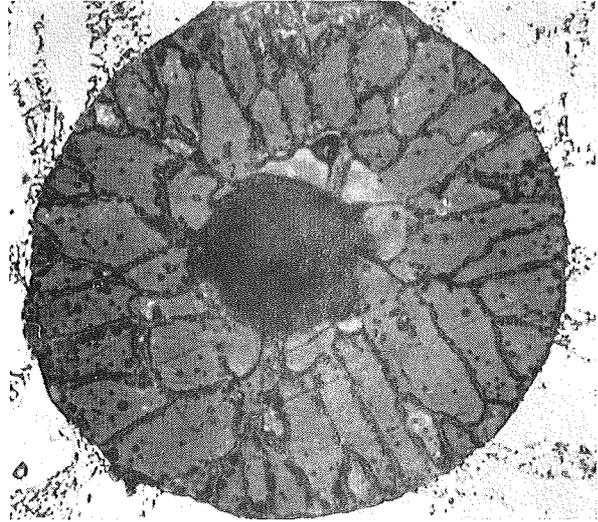


Bild 10 b. ZrO_2 -Stahl-Gefüge; 1. Ätzfolge H_2SO_4 + H_2O plus HF (20 : 10 : 5), 1,5 min, 120 ° C; 2. Ätzfolge: HCl plus Glycerin plus HNO_3 (10 : 10 : 6), 20 sec. 80 ° C; 3. Ätzfolge: H_2O_2 + Alkohol (1 : 1), 20 sec, Raumtemperatur
 Fig. 10 b. ZrO_2 -steel microstructure successively etched:
 H_2SO_4 + H_2O + HF (20 : 10 : 5), 1,5 min at 120 ° C;
 HCl + glycerine + HNO_3 (10 : 10 : 6), 20 sec at 80 ° C;
 H_2O_2 + alcohol (1 : 1), 20 sec at R.T.

Bild 10 a und b. Phasenübergänge in Cermets. 500 x
 Figs. 10 a and b. Phase transitions in cermets. 500 x

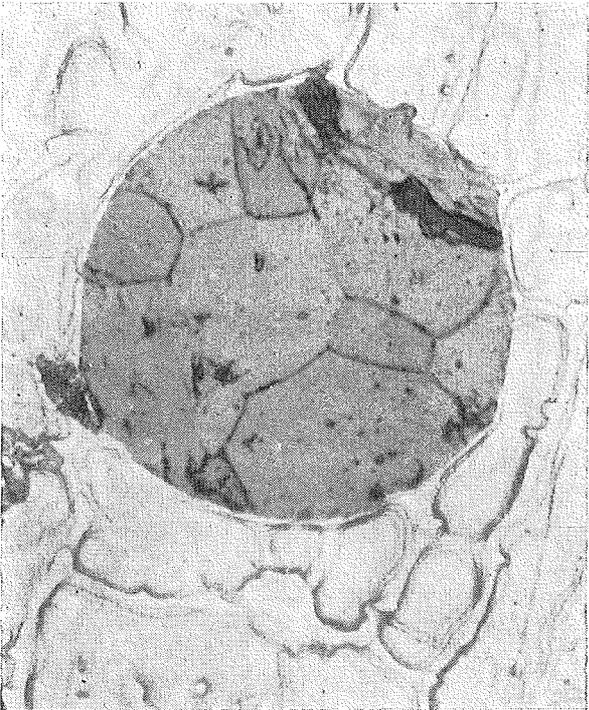


Bild 11 a. Ohne Sintereffekt
 Fig. 11 a. without sintering effect

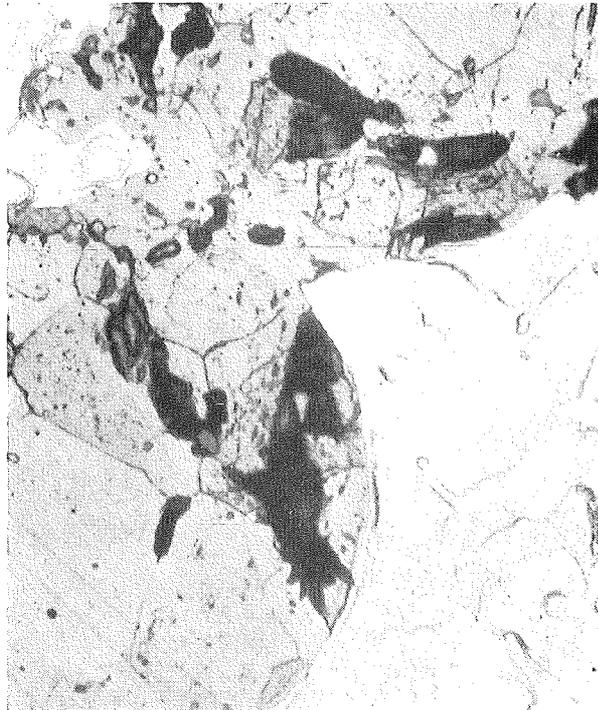


Bild 11 b. Mit Sintereffekt
 Fig. 11 b. with sintering effect

Bild 11 a und b. Urandioxid in Stahlmatrix. 1. Ätzfolge: HNO_3 , 45 sec, Raumtemperatur; 2. Ätzfolge: Glycerin plus HCl + HNO_3 (2 : 2 : 1), 45 sec, Raumtemperatur. 500 x
 Figs. 11 a and b. Uranium dioxide in a steel matrix. Successively etched: HNO_3 , 45 sec at R.T., Glycerine + HCl + HNO_3 (2:2:1), 45 sec at R.T. 500 x

nahmen der stabilen Kombination Uranoxid-Kupfer gezeigt. Die UO_2 -Kugeln sind in einer Kupfermatrix eingebettet. Wechselwirkungen an den Phasengrenzen sind nicht sichtbar. Diese Ergebnisse decken sich mit anderen Untersuchungen¹⁰⁾. Die Randzone in Bild 9 c besteht aus einem beim Polieren entstandenen, verschmierten $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ -Gemenge, was durch Mikrosondenuntersuchungen bestätigt wurde (vgl. auch¹¹⁾).

Bei stabilen Cermets hängt die Berührung der Phasen an ihren Grenzflächen maßgeblich von der Differenz ihrer Ausdehnungskoeffizienten ab. Dies gilt insbesondere dann, wenn die eingelagerten Partikeln sphärisch bzw. ihre Oberflächen glatt sind. Es kommt dann nicht zu mechanischer Verklammerung an den Phasengrenzen. In Bild 10 sind diese Verhältnisse demonstriert. Beim UO_2 -Mo-Gefüge (Bild 10 a) hat das eingelagerte sphärische UO_2 -Teilchen einen größeren Ausdehnungskoeffizienten als die Mo-Matrix. Während der Abkühlung von der Herstellungstemperatur zieht es sich daher stärker zusammen. Erreichen die dadurch entstehenden Spannungen den Wert der Adhäsionsfestigkeit der Phasengrenze, so entsteht an dieser ein Spalt. Die Ausdehnungskoeffizienten der Kombination Zirkoniumdioxid-Stahl (Bild 10 b) sind dagegen sehr ähnlich. Bei Abkühlung von der Sinter-temperatur bleibt die Berührung der Phasen daher erhalten.

Abschließend wird ein Beispiel dafür gegeben, was bei schlechtem Verteilungsgrad eintreten kann. In Bild 11 a ist eine in Stahlmatrix eingelagerte UO_2 -Kugel gezeigt. Gerät durch mangelhafte Verteilung eine zweite solche Kugel in ihre Nachbarschaft, so kann zwischen den UO_2 -Teilchen ein unerwünschter Sintereffekt eintreten. Dies ist in Bild 11 b der Fall.

Die Verfasser danken Fräulein U. Ludwig und Herrn Dipl.-Phys. A. Jesse für ihre Mitwirkung an dieser Arbeit.

¹⁰⁾ G. ONDRACEK und B. KANELAKOPULOS, *J. Nucl. Mater.* **29**, 169-77 (1969)

¹¹⁾ E. KAUCZOR, *Angewandte Metallographie*, Springer-Werkstattheft 64 (1962) 44

vestigations are helpful. Fig. 7 shows the proceeding reaction in the instable cermet uranium dioxide-aluminium. Starting from the UO_2 grain boundaries the UO_2 reacts with the Al-matrix to form aluminium oxide and uranium aluminide. Another case exemplifying material-determined structure is shown in Fig. 8. A reaction zone has formed between the ZrO_2 phase and the metallic phase (V-Ni alloy). The system is presumably metastable. Finally, Fig. 9 shows the stable combination uranium dioxide-copper. The UO_2 spheres are embedded in a copper matrix. Interactions at the grain boundaries are not visible. These results are in agreement with other investigations¹⁰⁾. The edge zone in Fig. 9 c consists of a smeared mixture $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ which formed on polishing. This was confirmed by microprobe investigations (cf. also¹¹⁾).

For stable cermets the contact of phases at their boundaries depends mainly on the difference in their coefficients of expansion. This is particularly so if the enclosed particles are spherical or if their surfaces are smooth. No mechanical interlocking then takes place at the phase boundary. Fig. 10 shows these conditions. In the UO_2 -Mo structure (Fig. 10 a) the enclosed spherical UO_2 particles have a larger coefficient of expansion than the Mo matrix. During cooling from the production temperature they contract more. If the strains, caused by this difference in thermal expansion, reach a value larger than the adhesion strength of the phase boundary, a crack appears there. The coefficients of expansion of the combination zirconium dioxide-steel (Fig. 10 b) are, on the other hand, very similar. On cooling from the sintering temperature the phases remain in contact.

Finally, an example is given showing what can occur for bad distribution of particles. Fig. 11 shows a UO_2 spherical particle enclosed in a steel matrix. If, due to poor distribution, a second sphere comes too close then undesirable sintering effects between the particles can take place. This is shown in Fig. 11 b.

The authors wish to thank Miss U. Ludwig and Dipl.-Phys. A. Jesse for their assistance with this work.

Zusammenfassung

An Cermetproben mehrerer Kombinationen ($\text{UO}_2\text{-Cu}$, $\text{Ba}_2\text{CaWO}_6\text{-W}$, $\text{UO}_2\text{-W}$, UN-W , $\text{UO}_2\text{-Mo}$, UN-U , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mo}$) wird die Schliffgüte in Abhängigkeit von der Verschleißfestigkeit beim Poliervorgang untersucht. Es wird ein Kriterium zur quantitativen Erfassung der Schliffgüte und ein solches für die Verschleißfestigkeit definiert. Die Untersuchungen zeigen, daß Einlagerungscermets einen grundsätzlich anderen Zusammenhang zwischen Schliffgüte und Verschleißfestigkeit zeigen, als keramische Stoffe (BN , CaF_2 , UO_2 , CrB_2 , MoB_2 , Al_2O_3) oder Metalle (Nb , Cu , Al-Mg , Ti-Mo , V2A , W , Mo). Diese Erscheinung wird an Hand des spezifischen Aufbaus von Dispersions-Cermets gedeutet. Außerdem wird gezeigt, wie sich der Einfluß von Poliergeschwindigkeit und -dauer auf die Schliffgüte bemerkbar macht. Bei Cermets, wie sie hier untersucht werden, sind hohe Poliergeschwindigkeiten (1200 U/min) vorteilhaft. Die Untersuchungen wurden mit einem stufenlos regelbaren Poliergerät mit Leistungskontrollmöglichkeit (konstante Polierarbeit) durchgeführt.

An Hand von Gefügebildern werden Erscheinungen in instabilen, metastabilen und stabilen Cermetgefügen gedeutet.

Summary

The surface quality of various polished cermets ($\text{UO}_2 - \text{Cu}$, $\text{Ba}_2 \text{CaWO}_6 - \text{W}$, $\text{UO}_2 - \text{W}$, $\text{UN} - \text{W}$, $\text{UO}_2 - \text{Mo}$, $\text{UN} - \text{U}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Mo}$) is studied in relation to their wear resistance.

Quantitative criteria for surface quality and wear resistance are defined. The investigation demonstrates that dispersion cermets show a completely different relationship between surface quality and wear resistance from ceramic materials (BN , CaF_2 , UO_2 , CrB_2 , MoB_2 , Al_2O_3) or metals (Nb , Cu , Al-Mg , Ti , Mo , W , Mo). This is interpreted in terms of the specific structural nature of dispersion cermets.

In addition, the influence of polishing speed and time on the surface quality is demonstrated. For the cermets investigated in the present work, high speeds (1200 rpm) were found advantageous. The study was made using a polishing machine with a continuously variable speed and thus with the possibility of maintaining the polishing work constant.

Metastable and stable cermet structures are illustrated and interpreted.

Application of Quantitative Area Analysis to Composite Materials*

A. JESSE and G. ONDRACEK

*Institut für Material—und Festkörperforschung, Kernforschungszentrum, Karlsruhe,
Germany.*

Abstract

The application of the Quantimet in the investigation of microstructure is described for the materials UAl_3 -Al, UO_2 -Cu, Al_2O_3 -Mo and UO_2 -Mo. The area percentage of phases, the porosity, and the surface quality have been measured. The data are compared with data obtained by other methods (nominal composition, density, lineal analysis), and they are related to physical and preparative data (rupture strength, density, mean microhardness, polishing conditions).

Introduction

The investigation of sintered and composite materials requires quantitative analysis of the amount and distribution of the different phases. These quantities decisively influence the structure and properties of sintered and/or composite materials. However, quantitative conclusions may only be drawn if an optimum sample surface can be obtained.

The microstructure can be determined quantitatively by a point, lineal, or areal analysis. Areal analyses are rapid and straightforward with the Quantimet QTM. In this paper, areal analyses for the following systems are studied:—

- (1) Determination of UAl_3 concentration in fractures of UAl_3 -Al samples.
- (2) Analysis of porosity in comparison with density measurements for UO_2 -Cu cermets.
- (3) Quantitative determination of surface quality as a function of concentration in Al_2O_3 -Mo cermets.
- (4) Quantitative determination of surface quality of a UO_2 -Mo cermet as a function of the speed and time of polishing.

* Presented at INTER/MICRO '67, Cambridge, England, August 21-25, 1967

The QTM data will be compared with data obtained by other methods thus showing the application, advantages and limitations of the QTM in the investigation of microstructure. The following results have been obtained with the QTM epidiascope and the QTM combined with a Zeiss microscope.

It should be noted that the examples consist of composite materials, namely dispersions of intermetallic compounds, ceramics and metals. The different properties of these components cause difficulties in preparation, measurements and evaluation of data. As a consequence, it is difficult to set up a rapid routine procedure, especially when a large number of samples must be analyzed within a reasonable length of time.

Measurements and Discussion

(1) Determination of UAl_3 concentration in fractures of UAl_3 -Al samples.

The technology of these compacts is reported in the literature¹. This material may be used as reactor fuel plates, hence its mechanical properties and other physical properties must be known and controlled. These depend on the homogeneity of the dispersion. Samples of various concentrations (up to 60 vol. % UAl_3) have been investigated. In Figure 1 the microstructure of such a sample (20 vol. % UAl_3 , dark spots) is shown.

The following measurements were made using a Zeiss microscope (Universal M). Darkfield illumination was required to permit differentiation of the phases uranium trialuminide and aluminium on the monitor. This requirement of easy differentiation is essential for an accurate areal analysis, as will be discussed in example (3).

The UAl_3 concentration in the fracture was determined with the QTM as a function of nominal composition (Figure 2, right-hand ordinate) using samples for investigating the rupture strength. The measured values (empty circles) lie somewhat below the expected line. This was also the case for planes two cm away from the fracture (dark circles). The scattering represents the degree of distribution of the intermetallic compound in aluminium, i.e. the inhomogeneity.

Also shown in Figure 2 is the rupture strength (left-hand ordinate) of these samples as a function of nominal concentration and QTM values. In spite of the different values the result is satisfactory.

(2) Analysis of porosity in comparison with density measurements for UO_2 -Cu cermets.

The technology of sintered samples of UO_2 -Cu cermets with concentrations of UO_2 up to 70 vol. % can be found in the literature². The density has been determined by different methods. According to Figure 3, the values in %TD (theoretical density) as obtained from the geometry and the weight agree well with the data on samples coated with Zapon as obtained by the buoyancy method. The curve deviates strongly for uncoated samples at high UO_2 contents (above 20 vol. % UO_2 water penetrates the pores). Qualitatively, the measurement of porosity with the QTM yields the same result as other methods, namely that with increasing oxide content the density as % TD decreases. Quantitatively, the QTM data do not agree well with other data. The

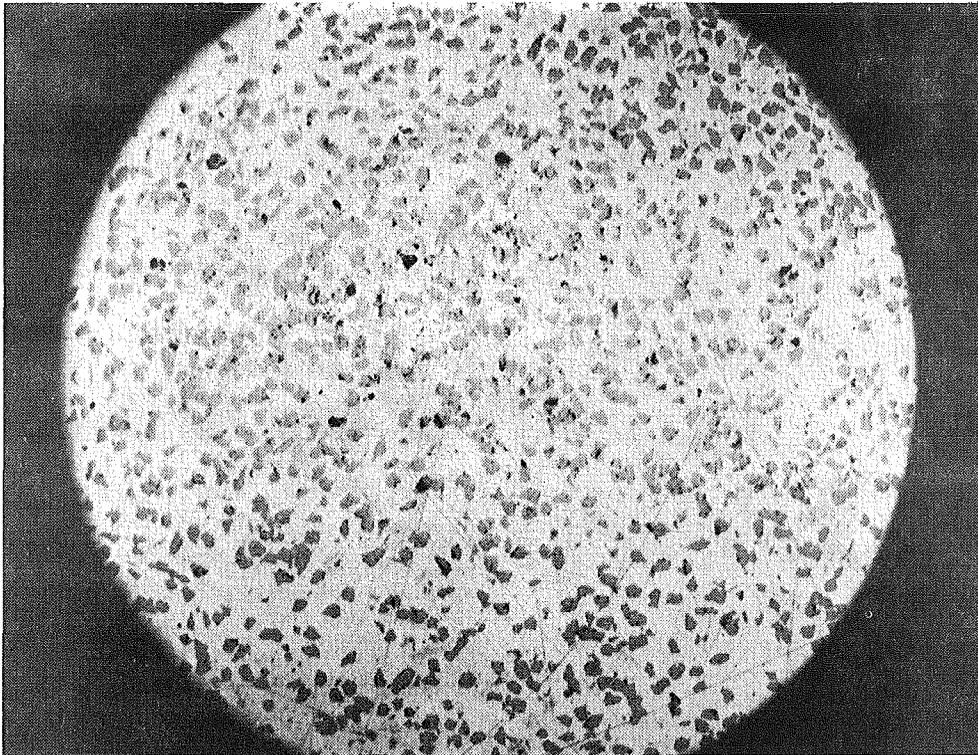


Figure 1. Photomicrograph of an unetched, diamond-polished section of a UAl_3 -Al cermet. Magnification; 11x.

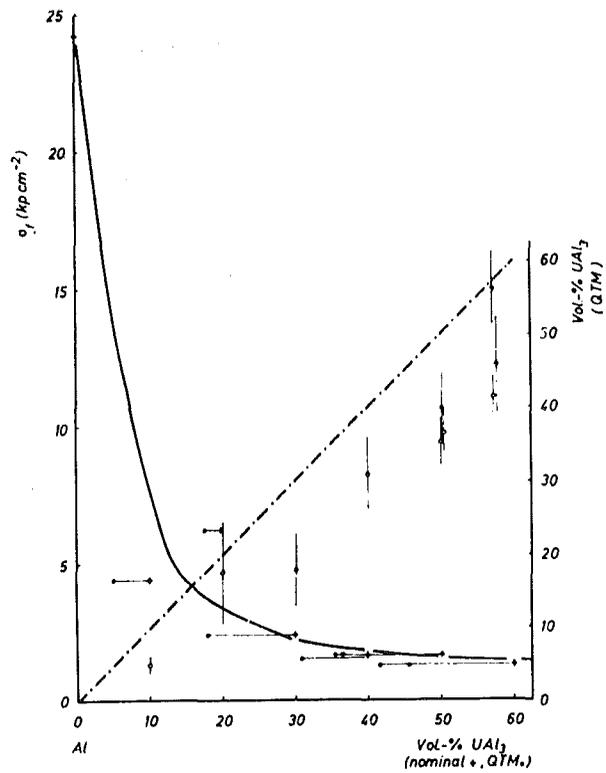


Figure 2. Rupture Strength σ_r and QTM values as a function of nominal UAl_3 concentration in UAl_3 -Al dispersions.

following two reasons may account for this, one of which is due to the measurement procedure, and the other to the pressing process.

Measurement procedure. Dark field illumination was used. A low enlargement ($150\times$) was chosen such that large parts of the sample were covered in a single setting. Thus about ten different positions were sufficient since each value represents an average value of porosity. On the other hand, small pores remain undetected. This could explain the high density for copper (98 %TD) as compared with the density by other methods (88 %TD).

Pressing process. In single action pressing a nonuniform packing may take place. For electrolytic copper a lower density (-15% ; cylinder 1.5 cm high) was found on the side opposite to the punch³. Such an effect presumably occurs with these samples (Figure 3; > 40 vol. % UO_2). In fact, averaging the porosity values of top and bottom of the cylinders (diameter 2 cm, height 1.2-1.5 cm) yields a curve that lies closer to the densities (mean values) as determined by other methods than the single curves. For an exact analysis, the sintered samples should be sliced horizontally, then the porosity values at the front surfaces should be averaged.

(3) Quantitative determination of surface quality as a function of concentration in Al_2O_3 -Mo cermets.

With these samples the microsection surface quality⁴ has been investigated. The value of 100% corresponds to a perfect microsection surface with no visible scratches and pits.

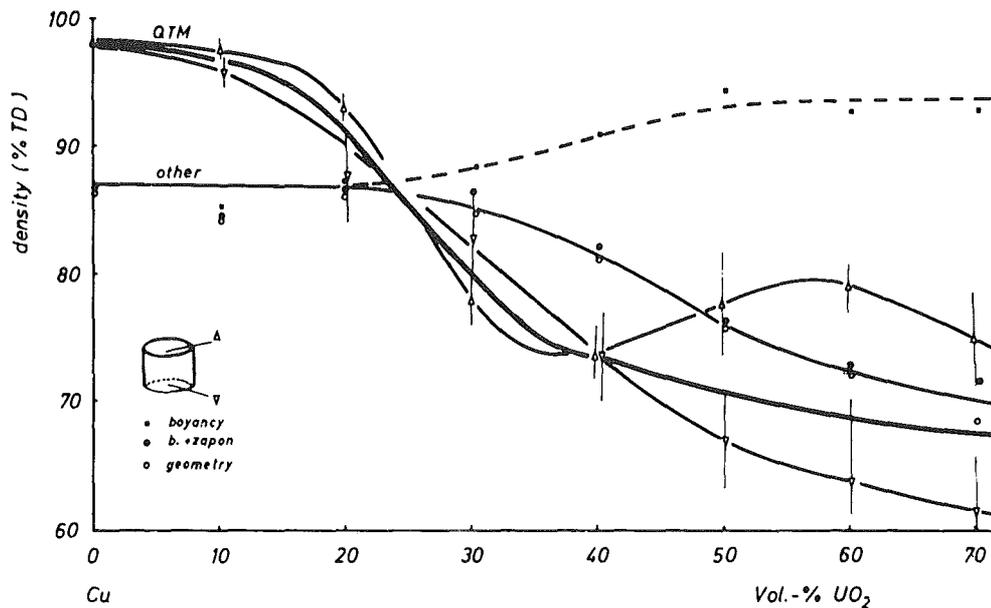


Figure 3. Density as a function of nominal composition in UO_2 -Cu cermets as measured by different methods.

Dark- and bright-field illumination were used (microscope enlargement $150\times$). In the latter case, the pits could not be clearly differentiated from the alumina.

Figure 4 shows the surface quality as a function of alumina concentration as determined by lineal analysis. A similar curve is found for the plot of surface quality vs mean microhardness⁴; mean microhardness is the sum of the products of the microhardness and per cent by volume of the individual phases. This value is decisive for the resistance to wear during polishing, and a corresponding surface quality will result.

The QTM curve for dark-field illumination (Figure 4) lies throughout above the curve as determined by lineal analysis. It must be considered that the surface quality is rather good (99.9%) such that the QTM has to be used at its highest sensitivity (full scale 0.33). Nevertheless, most of the values were reproducible (double points, each of which includes at least ten readings).

The QTM values with bright-field illumination were much lower (97-99%) and showed more scatter. Averaging the values from dark- and bright-field illumination did not yield the expected curve except at high UO_2 concentrations (broken line in Figure 4).

(4) Quantitative determination of surface quality of a UO_2 -Mo cermet as a function of the speed and time of polishing.

The preparative technique has already been described in the literature.⁵

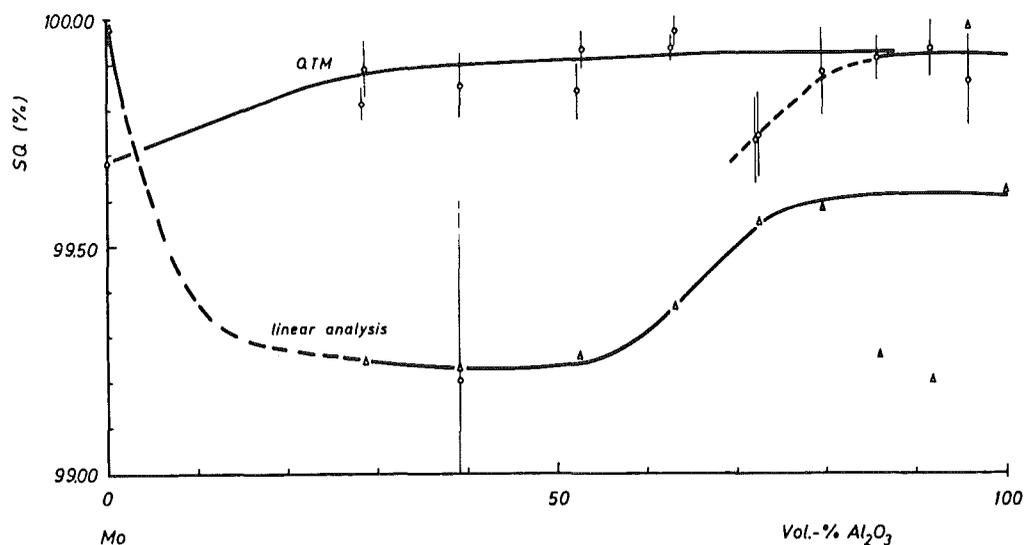


Figure 4. Surface quality SQ as a function of nominal composition of Al_2O_3 -Mo cermets as measured by lineal analysis and QTM.

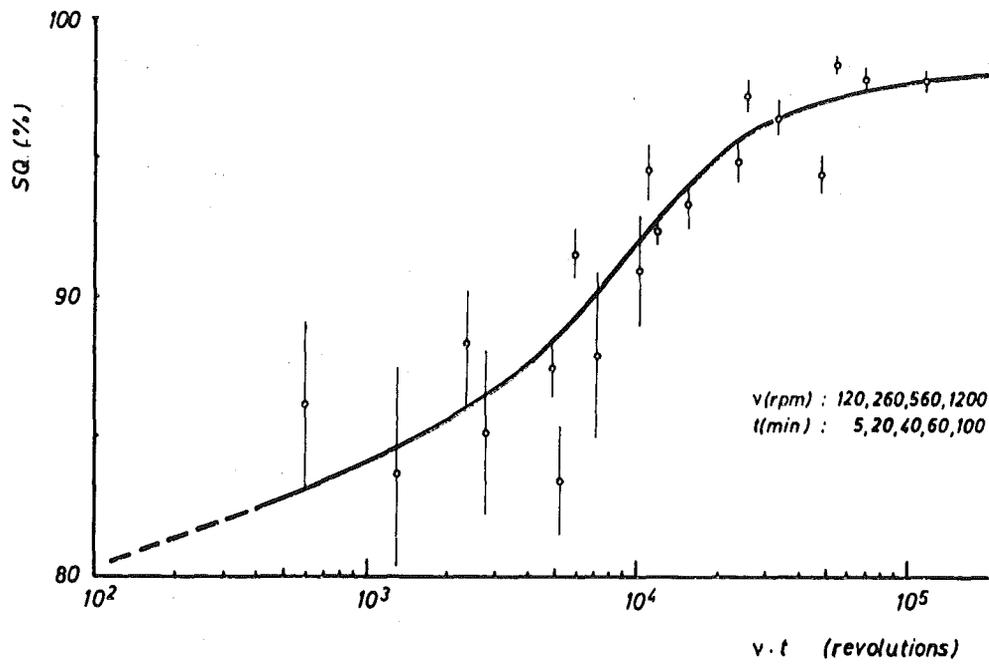


Figure 5. Surface quality SQ as a function of speed $v \times$ time t of polished UO_2-Mo .

The speed (120-1,200 rpm.) and time (5-100 min.) of polishing were varied for a number of $\text{UO}_2\text{-Mo}$ cermets. The measurements were made on negatives of microsection pictures (enlargement $250\times$) using the epidiascope. The results were as follows:—The surface quality increases with increasing speed (v) and time (t) (83% to 98%). In Figure 5, the plot of surface quality vs the product of speed and time (vt) shows that for high values (10^5 revolutions) the surface quality tends to a constant value and that for low values ($\sim 10^2$ revolutions) it also does not change significantly (the extrapolation of the curve to unpolished samples yields about 80%). The work done during polishing is given by:

$$W = F_f \cdot 2r \cdot vt$$

F_f = frictional force between sample and polishing disc

r = distance between sample and center of polishing disc

In the present investigation the only variables were speed and time. Therefore, the curve also represents the surface quality as a function of work done.

Conclusions

The QTM is a useful tool in the analysis of microstructure of metals, ceramics, cermets, as well as in powder metallurgy in general. We are encouraged now to extend the use of the QTM to the determination of shape, number and distribution of occlusions. This has been done, e.g., in the quantitative investigation of sulfide inclusions in free-cutting steel⁶.

The described methods will be tested and improved with other samples.

Acknowledgment

The authors wish to thank Miss U. Ludwig for her help during the preparation of this paper.

REFERENCES

- ¹ Thümmeler, F., Nazaré, S., Ondracek, G.: *paper presented at the Meeting of the Powder Metallurgy Joint Group, London, Nov. 1967; Powder Metallurgy* 10, 264-287, (1967), "The Technology of $\text{UAl}_3\text{-Al}$ Irradiation Test-plates."
- ² Ondracek, G., Thümmeler, F.: *paper presented at the Gemeinschaftstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft und der Deutschen Keramischen Gesellschaft, Erlangen, Germany* (Oct. 19-20, 1967), "Festigkeitsuntersuchungen an $\text{UO}_2\text{-Cu}$ -Spaltstoffcermets."
- ³ Balschin, M. Yu.: *Vestn. Metalloprom.* 17, 87-120, (1936), 18, 82-91, 91-99, (1936).
- ⁴ Ondracek, G., Leder, B., Politis, C.: *Praktische Metallographie*, 5, 2, (1968), "Quantitative Metallography of Metal-Ceramic-Composites."
- ⁵ Gebhardt, E., Ondracek, G., Thümmeler, F.: *J. Nuclear Materials* 13, 2, 210-219, 220-228, 229-241 (1964), "Untersuchungen im System Uranoxid-Molybdän."
- ⁶ Radtke, D., Schreiber, D.: *Stahl and Eisen*, 86, 2, 89-99 (1966), "Einfluss der Sulfidausbildung auf die Zerspanbarkeit von Automatenstählen."

Veränderungen im Oberflächenbereich metallographisch präparierter Proben

Changes in the Surface Region of Metallographically Prepared Specimens

GERHARD ONDRACEK, UTA LUDWIG

(Institut für Material- und Festkörperforschung im Kernforschungszentrum Karlsruhe)

1. Einleitung

Das Ziel einer jeden Schliffpräparation ist eine mikroskopisch bzw. elektronenmikroskopisch zu beurteilende Probenoberfläche. Sie soll so beschaffen sein, daß eine einwandfreie Gefügeanalyse durchgeführt werden kann. Ein wesentlicher Teil dieser Schliffpräparation ist das Schleifen und Polieren¹⁾. Während dieser beiden Arbeitsvorgänge treten Erscheinungen auf, welche die richtige Beurteilung der Gefügestruktur entscheidend beeinflussen können. Hierzu gehören Ausbrüche, Kratzer und Ausbruchreliefbildung. Sie entstehen durch ungleichmäßige Abtragung der Probenoberfläche. Ihre Häufigkeit bestimmt die Güte eines metallographischen Schliffes^{2) 3)}. Um eine möglichst hohe Schliffgüte zu erreichen, muß man jenen Oberflächenbereich entfernen, über den sich der Tiefe nach das Relief, die Kratzer und die Ausbrüche erstrecken. Aus diesem Grunde wurden in den folgenden Versuchen solche Tiefenmessungen durchgeführt.

2. Vermeidung von Ausbrüchen

Die Kratzer- und Ausbruchrelieftiefe wird außer durch die Probenbelastung maßgeblich bestimmt von der Körnung des Schleif- bzw. Poliermittels^{8) 9)}. Entsprechende Abhängigkeiten können gemessen werden. Für Ausbrüche dagegen gelten keine so eindeutig meßbaren Zusammenhänge. Wohl aber können sie durch die Wahl der Schleif- und Polierbedingungen weitgehend verhindert

1. Introduction

The aim of the preparation of every polished metallographic section is the production of a surface which can be assessed under the optical or electron microscope. The quality of the surface must be such as to allow a faultless structure analysis. An essential part of the preparation is grinding and polishing¹⁾. Phenomena such as scratches, fragmentation and relief formation occur during these two preparative processes by uneven removal of the surface and have a decisive effect on the correct assessment of the structure. The frequency of their occurrence determines the quality of the metallographic section^{2) 3)}. To achieve the highest possible surface quality, the surface layer must be removed to the depth to which the relief, scratches and fragmentation extend. In the following experiments, therefore, the relevant depth measurements were made.

2. Avoidance of fragmentation

The depth of scratches and relief is determined, as well as by the specimen load, decisively by the grain size of the grinding or polishing abrasive^{8) 9)}. The dependence can be measured. Such unambiguously measurable relationships are not valid for fragmentation. It can however be avoided to a large extent by suitable choice of grinding and polishing conditions. Compound mate-

¹⁾ G. ONDRACEK, Anwendung metallographischer Methoden auf Keramiken, Cermets und Sintermetalle, Teil I und II, Prakt. Metallographie 1 (1964) 113/152

²⁾ G. ONDRACEK, B. LEDER, C. POLITIS, Quantitative Schliffpräparation bei Metall-Keramik-Kombinationen, Prakt. Metallographie 5 (1968) 71

³⁾ A. JESSE, G. ONDRACEK, Application of Quantitative Area Analysis to Composite Materials,

Microscope 16, 115-21 (1968)

⁸⁾ M. PRÖGER, Vibrierschleifen und Vibrierpolieren, insbesondere von Stahl, in der Metallographie, Teil I, Prakt. Metallographie 4 (1967) 290

⁹⁾ M. PRÖGER, Vibrierschleifen und Vibrierpolieren, insbesondere von Stahl, in der Metallographie, Teil II, Prakt. Metallographie 4 (1967) 342

werden. Spezielle Verhältnisse liegen bei Verbundstoffen, wie z. B. den Cermets, vor^{2) 3)}. Außerdem kann bei porenhaltigen Gefügen, wie keramischen Sinterwerkstoffen oder spröden intermetallischen Phasen, die Ausbruchgefahr durch Imprägnierung stark herabgesetzt werden⁴⁾. Neben den Polyester- und Epoxyeinbettmassen empfehlen sich Stearin oder flüssiger Schwefel als Imprägnierungsmittel. Besonders flüssiges Wachs benetzt im allgemeinen gut und dringt leicht tief in die Poren ein. In Fig. 1 ist ein wachsimprägniertes Gefüge von Bariumferrit mit einem nichtimprägnierten verglichen. Die Präparationsbedingungen waren in beiden Fällen dieselben.

3. Ermittlung von Kratzer- und Ausbruchrelieftiefen

Für die genaue Ermittlung des Zusammenhanges zwischen Kratzer- bzw. Ausbruchrelieftiefe und Schleifkörnigkeit muß man alle anderen Bedingungen möglichst konstant halten. Insbesondere gilt dies für die Belastung, deren Einfluß jedoch bei größeren Werten (> 1 kp) praktisch entfällt^{8) 9)}. Da Kratzer durch das „Abrollen“ des Poliermittels und Abriebes (Kornleitverschleiß) verursacht werden, ist die Kratzertiefe von der Härte bzw. Verformbarkeit des Probenmaterials und der Feinheit und Härte bzw. Verformbarkeit des Poliermittels abhängig^{5) 6)}. Ermittelt man die Abhängigkeit der Kratzertiefen von der Poliermittelkörnigkeit, so müßte man für keramische und metallische Proben einen unterschiedlichen charakteristischen Kurvenverlauf erwarten. Die Messung der Kratzer- und Relieftiefen kann mit hinreichender Genauigkeit durch Scharfeinstellung einmal der Oberfläche, zum anderen der Kratzerwurzel oder des Reliefgrundes im Mikroskop erfolgen. Auf diese Weise wurde in den folgenden Versuchen gemessen. Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von Rauhtiefenmessern^{8) 9)}.

Versuche an Urandioxid, Aluminiumoxid und Magnesiumoxid sowie an Molybdän, Kupfer und Aluminium zeigen jedoch, daß die Krat-

terials such as cermets are a special case^{2) 3)}. The danger of fragmentation in porous materials such as ceramic sintered materials or brittle intermetallic phases can be greatly reduced by impregnation⁴⁾ with stearin or liquid sulphur as well as with polyester or epoxy mounting resins. Liquid wax in particular generally wets well and easily penetrates deep into the specimen. In Fig. 1 a wax-impregnated specimen of barium ferrite is compared with a non-impregnated specimen. The preparative conditions were the same for both.

3. Measurement of scratch and relief depths

In order to determine exactly the relationship between scratch or relief depth and grain size of the abrasive all other parameters must be kept as constant as possible. This is particularly true of the load, although its influence at high values (> 1 kgf) practically disappears^{8) 9)}. Since scratches occur by the „rolling off“ of the abrasive and swarf (grain gliding wear), their depth is dependent on the hardness or deformability of the specimen material and on the fineness and hardness or deformability of the abrasive^{5) 6)}. One expects that the characteristic curve of scratch depth as a function of abrasive grain size is different for ceramic and metallic materials. The measurement of scratch or relief depth can be made sufficiently accurately under the microscope by focussing once on the surface and then at the bottom of the scratch or relief. This was the method used in the following experiments. Another possibility is the use of the profilometer^{8) 9)}. Experiments on uranium dioxide, aluminium and magnesium oxides and on molybdenum, copper and aluminium, however, show that scratch formation determines the surface quality only in the case of metals (Figs. 2 and 3). A pronounced relief is immediately formed on ceramic specimens, partly by

⁴⁾ J. L. WOODBURY, Die Bearbeitung petrographischer Anschliffe im Auflicht, Bühler-Metal-Digest 12 (1966) 1 G

⁵⁾ C. A. JOHNSON, Metallographische Probenbearbei-

tung, Bühler-Metal-Digest 11 (1965) 2 G
⁶⁾ K. NITSCHKE u. a., Werkstoffprüfung von Metallen, Band 1, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1963)

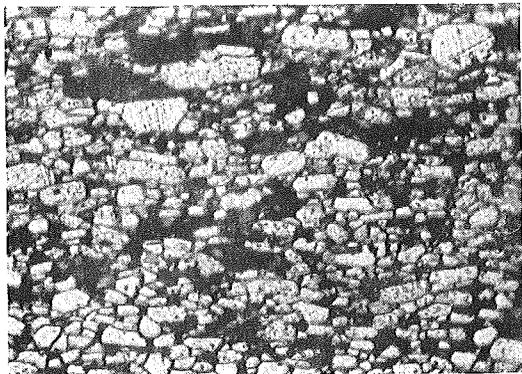


Fig. 1 a. Nicht imprägniert
Fig. 1 a. not impregnated

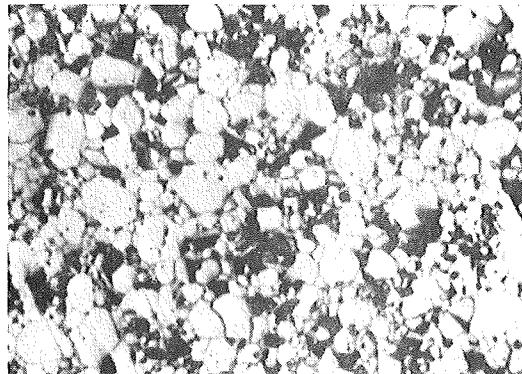


Fig. 1 b. Wachsimprägniert
Fig. 1 b. impregnated with wax

Fig. 1 a und b. Gefüge von Bariumferrit. 500 x
Figs. 1 a and b. Structure of barium ferrite. 500 x

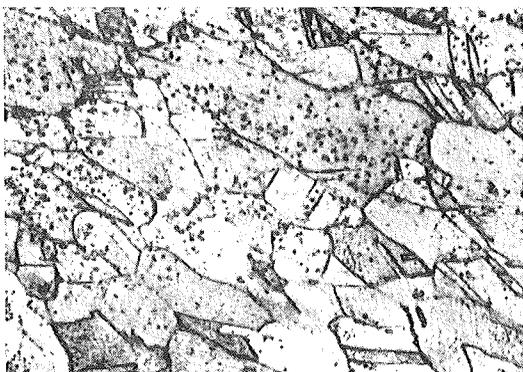


Fig. 2 a. Poliert
Fig. 2 a. polished

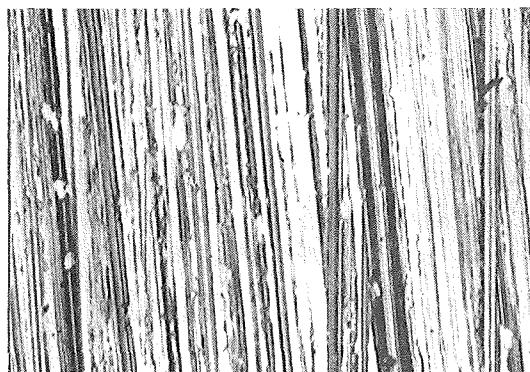


Fig. 2 b. Poliert und geschliffen
Fig. 2 b. polished and ground

Fig. 2 a und b. Kratzerbildung auf der Schliefffläche einer geätzten Cu-Probe. 200 x
Figs. 2 a and b. Scratch formation on polished surface of an etched Cu specimen. 200 x

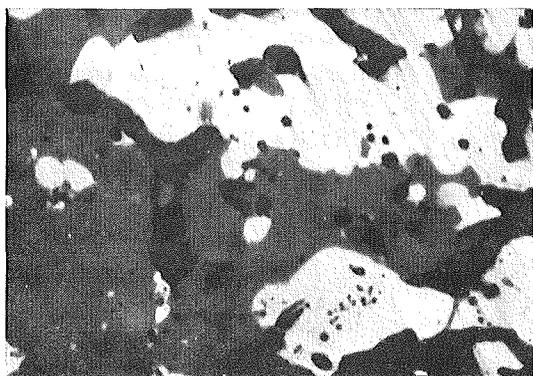


Fig. 3 a. Poliert
Fig. 3 a. polished

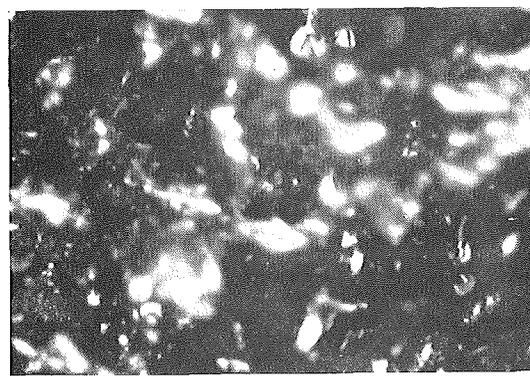


Fig. 3 b. Poliert und geschliffen
Fig. 3 b. polished and ground

Fig. 3 a und b. Reliefbildung auf der Schliefffläche einer UN-UO₂-Probe. 200 x
Figs. 3 a and b. Relief formation on the polished surface of a UN-UO₂-specimen. 200 x

zerbildung eigentlich nur bei Metallen schlißgütebestimmend ist (Fig. 2 und 3). Bei den keramischen Proben dagegen bildet sich sofort ein starkes Ausbruchrelief, teilweise durch bruchartige Abtragung von Oberflächenteilen. Dies hat seine Ursache in den unterschiedlichen Bindungsverhältnissen und

removal of surface constituents. This is a consequence of the different bonding characteristics and lattice structures of metals and ceramics. Since the delocalised metallic bond is hardly affected by deformation it offers very little resistance. The localised polar bonding in ceramic materials,

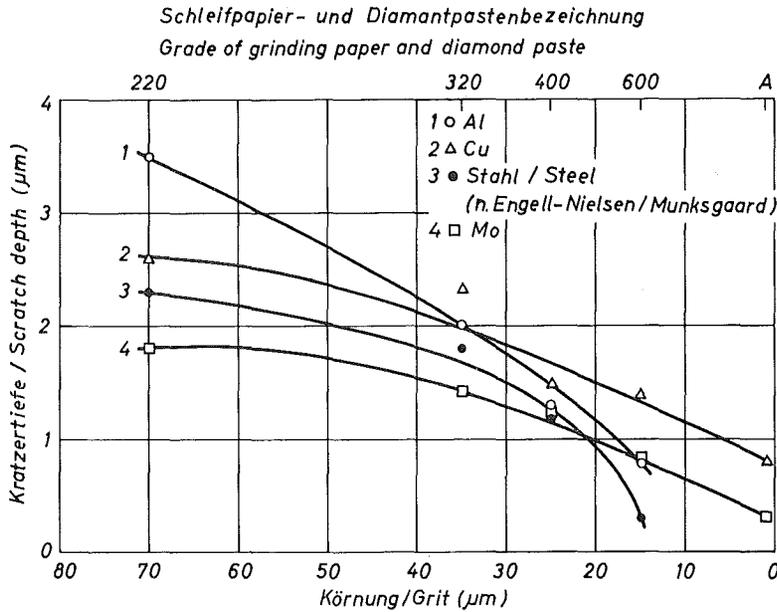


Fig. 4. Kratzertiefen in metallischen Schlißflächen in Abhängigkeit von der Schleifmittelkörnung
Fig. 4. Plot of scratch depth on metal surfaces against abrasive grain size

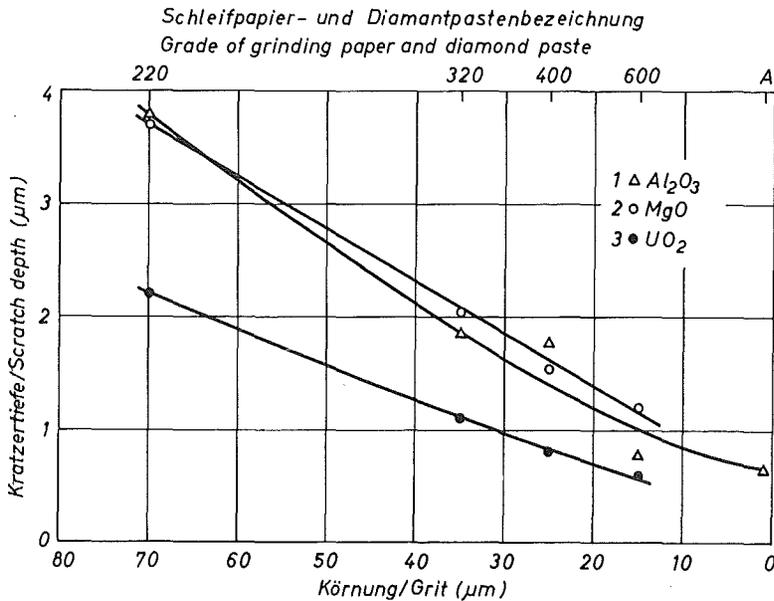


Fig. 5. Relieftiefe in keramischen Schlißflächen in Abhängigkeit von der Schleifmittelkörnung
Fig. 5. Plot of relief depth on ceramic surfaces against abrasive grain size

den verschiedenen Gitterstrukturen bei Metallen und Keramiken. Da die nichtlokalisierte metallische Bindung bei plastischer Verformung kaum eine Veränderung erfährt, setzt sie dieser keinen großen Widerstand entgegen. Die polare, lokalisierte Bindung keramischer Stoffe dagegen läßt die mit der

however, cannot accommodate the localised deformation involved in scratch formation. Ceramics also possess many fewer glide systems. The density of atomic occupation of their lattice planes varies strongly so that fragmentation, relief formation and fracture are favoured.

Kratzerbildung einhergehenden lokalen Verformungen nicht zu. Die Keramiken besitzen viel weniger Gleitsysteme. Ihre Kristallebenen unterscheiden sich stark in der atomaren Besetzungsdichte, womit günstige Voraussetzungen für Ausbruchreliefbildung und Bruch gegeben sind.

Trägt man die Kratzertiefe von Metallen über der Schleif- bzw. Poliermittelkörnung auf, so ergibt sich stets ein nichtlinearer Zusammenhang (Fig. 4). Dies gilt auch für Stahl, dessen Kurve nach Literaturangaben in Fig. 4 miteingetragen wurde⁷⁾. Die Ausbruchrelief-tiefen der keramischen Oberflächen dagegen verlaufen annähernd linear mit der Schleifmittelkörnung (Fig. 5). Sowohl die Kratzertiefen der Metalle, als auch die Höhenunterschiede des Schleifreliefs bei keramischen Proben liegen bei gleichen Bedingungen nach dem Feinstschleifen (Papierkörnung Nr. 600) unterhalb von $1,5 \mu\text{m}$.

4. Veränderungen durch Wärmeentwicklung

Tritt Erwärmung ein, so wird sich die durch Schleifen und Polieren verfestigte Probenoberfläche erholen bzw. rekristallisieren. Es ist daher die Frage zu stellen, zu welchen Temperaturen die Wärmeentwicklung an der Schlifffläche führt.

Einige Messungen über das Temperaturprofil in Stahlproben beim Drehen und Grob-schleifen sind aus der Literatur bekannt⁷⁾. Trägt man die Temperaturwerte über der Entfernung von der Oberfläche auf, so ergeben sich die in Fig. 6 gezeigten Kurven. Wie man sieht, sind die Temperaturen relativ hoch und ermöglichen jedenfalls eine Erholung des Gefüges der Oberfläche.

Temperaturmessungen beim metallographischen Schleifen wurden an Aluminium, einem U_3O_8 -Al-Cermet und an Urandioxid durchgeführt. Die Proben hatten axiale Bohrungen, in denen das Thermolement in verschiedene Entfernungen von der Oberfläche gebracht werden konnte. Geschliffen wurde jeweils auf neuem Papier Nr. 220 bei konstantem Schleifweg und sonst gleichen Bedingungen. In Fig. 7 sind die Ergebnisse des Trockenschleifens dargestellt. Die Temperatur unter der Schlifffläche ist bei der keramischen Probe etwas geringer als bei der metallischen. Da die Cermetprobe eine metallische Matrix besitzt (90 Vol.-% Al), zeigt sie im

A plot of the scratch depth on metals as a function of abrasive grain size always yields a non-linear curve (Fig. 4). This is also true of steel the curve for which⁷⁾ is included in Fig. 4. The fragmentation relief depth on ceramic surfaces, however, is almost linearly dependent on abrasive grain size (Fig. 5). Both the scratch depth on metals and the relief depth on ceramics are less than $1.5 \mu\text{m}$ after fine polishing on grade 600 paper.

4. Changes due to the development of heat

If heating occurs the specimen surface, which was work hardened by grinding and polishing, recovers or recrystallises. The question is, what temperatures are attained by heat evolution at the specimen surface?

Some measurements of temperature profiles in steel specimens during turning and coarse grinding are known from the literature⁷⁾. Figure 6 shows the curves obtained by plotting temperature against distance from the surface. As can be seen, the temperatures are relatively high, and in any case allow recovery of the surface structure. Temperature measurements were made on aluminium, on U_3O_8 -Al cermet, and on uranium dioxide during metallographic grinding. The specimens had an axial bore in which a thermocouple could be set at different distances from the surface. Grinding was carried out in each case on new paper No. 220, the distance traversed being constant and under otherwise identical conditions. Figure 7 illustrates the results of the dry grinding. The temperature near the specimen surface is some-

⁷⁾ S. ENGELL-NIELSEN, H. MUNKSGAARD, Ikke-Destruktiv Metallografie, Forsgsrapport, Teknologisk Institut, Smede-og Maskinafdelingens Stalaboratorium, Kopenhagen (1966)

Rahmen der Meßgenauigkeit dieselbe Wärmeentwicklung wie das Aluminium. Verdoppelt man den Schleifweg beim Urandioxid, so steigt die Temperatur in der oberflächennahen Zone und unterscheidet sich praktisch nicht mehr von derjenigen des Cermet und Metalls. Während sich jedoch beim

what lower for the ceramic specimen than for the metallic. Since the cermet has a metallic matrix (90 vol.% Al) it develops the same heat as the aluminium within the limits of accuracy of the measurement. If the distance traversed is doubled for the uranium dioxide, the temperature of the sur-

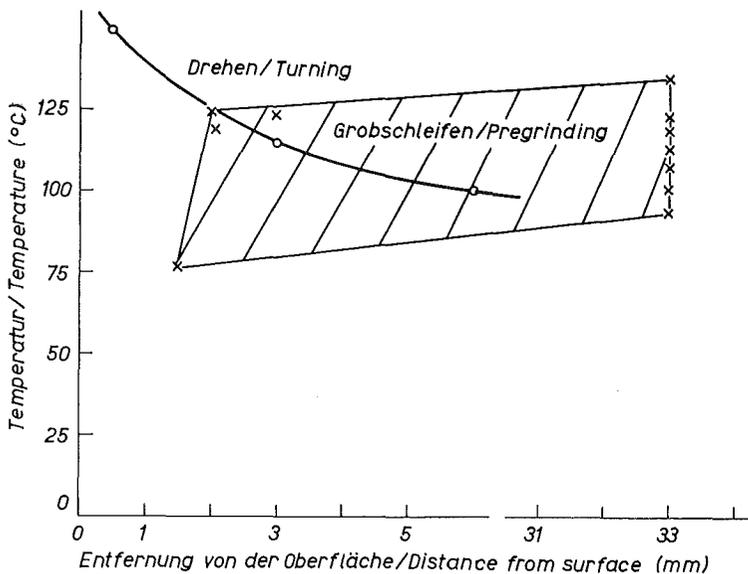


Fig. 6. Temperaturprofil in Stahl nach spangebender Bearbeitung⁷⁾
Fig. 6. Temperature profile in steel after machining⁷⁾

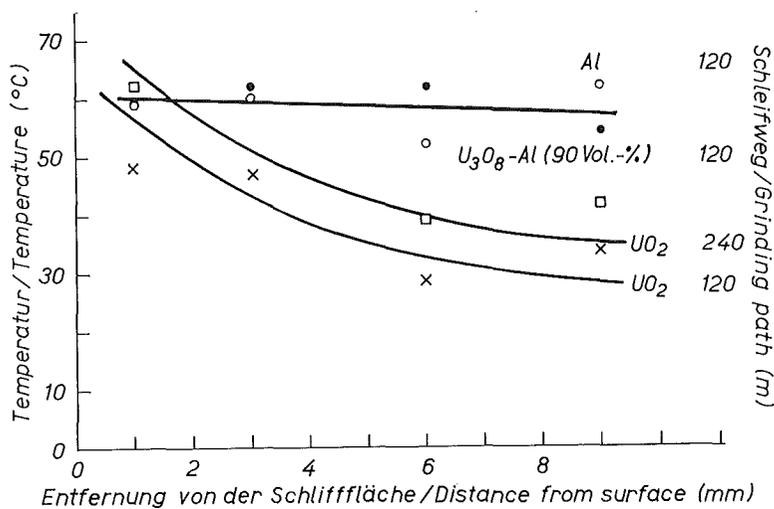


Fig. 7. Temperaturprofil in einer Al-, U_3O_8 -Al- und einer UO_2 -Probe beim Trockenschleifen (Papierkörnung Nr. 220)
Fig. 7. Temperature profile in Al, U_3O_8 -Al and UO_2 specimens during dry grinding (Grade 220 paper)

Metall und Cermet infolge der guten Leitfähigkeit die Wärme sehr schnell gleichmäßig ausbreitet, ist dies bei der UO_2 -Probe nicht der Fall. So entsteht in letzterer ein Temperaturgradient, in den beiden anderen Proben dagegen nicht.

face zones rises and is practically the same as in the case of the cermet and the metal. These however dissipate their heat very rapidly because of their good conductivity whereas in the UO_2 specimen a temperature gradient is set up.

Die Erhöhung der Temperatur mit zunehmendem Schleifweg für eine Al- und eine UO_2 -Probe ist in Fig.8 wiedergegeben. Beim Trockenschleifen strebt die Temperatur einem Maximalwert zu. Schleift man dagegen die gleichen Proben naß, so tritt eine Erniedrigung der Temperatur auf diejenige des Kühlwassers ein.

The rise in temperature with increasing traversed distance for an Al and an UO_2 specimen is given in Fig.8. In dry grinding the temperature tends towards a maximum value. In wet grinding the temperature falls to that of the cooling water.

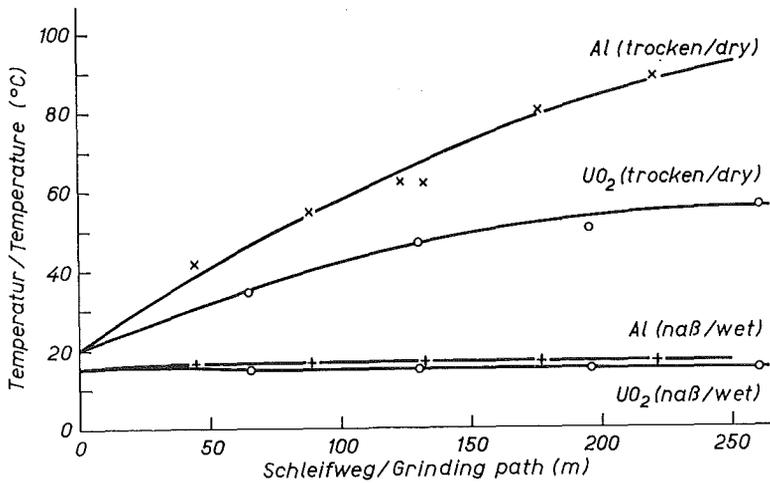


Fig. 8. Temperatureentwicklung in UO_2 - und Al-Proben bei zunehmendem Schleifweg (Papierkörnung Nr. 220, Meßstelle 3 mm unter der Schlißfläche)
 Fig. 8. Temperature development in UO_2 and Al specimens with increasing traversed distance (Grade 220 paper, temperature measured 3 mm below the surface)

Aus diesen Messungen folgt, daß beim Trockenschleifen eine Erholung des Gefüges eintreten kann, aber keine Rekristallisation. Da die Erholung das Gefügebild nicht verändert, wird die mikroskopische Gefügeanalyse nicht beeinflusst. Beim Naßschleifen tritt keine Wärmeentwicklung in der Probe ein.

It follows from these measurements that recovery but not recrystallisation of the structure can occur during dry grinding. Since recovery does not alter the appearance of the structure, the microscopic structure analysis is not affected. No heat development occurs in the specimen during wet grinding.

Zusammenfassung

Beim Schleifen und Polieren werden die oberen Schichten der Proben abgetragen. Die verbleibende Oberfläche weist Ausbrüche, Kratzer- und Ausbruchreliefbildung auf. Ihre Tiefe in Abhängigkeit von der Körnung des Schleif- bzw. Poliermittels wurde gemessen. Es wurde festgestellt, daß sich bei den keramischen Proben Al_2O_3 , MgO, UO_2) vorwiegend ein bruchartiges Relief bildet, bei den metallischen (Al, Cu, Mo) dagegen Kratzer. Kratzer- und Relieftiefen sind in verschiedener Weise abhängig von der Schleif- bzw. Poliermittelkörnung. Über die Möglichkeiten zur Vermeidung von Ausbrüchen wird kurz berichtet.

Summary

Grinding and polishing removes the top layers from the specimen. The resulting surface suffers from fragmentation scratches and relief formation. The depth of these blemishes was measured as a function of abrasive grain size. Whereas on ceramic materials (Al_2O_3 , MgO, UO_2), a relief is predominantly formed metals (Al, Cu, Mo) become scratched. Scratch and relief depths show a different dependence on abrasive grain size. Some methods of avoiding fragmentation are briefly described.

Außer der Abtragung von Oberflächenbestandteilen weisen die Oberflächenbereiche metallographisch präparierter Proben Verformungen auf. Das undeformierte, „wahre“ Gefüge wird demnach unter dem Mikroskop nicht beobachtet. Ob die im deformierten Bereich vorhandenen Spannungen abgebaut werden, hängt von der Erwärmung der Probenoberfläche während des Schleifens und Polierens ab. Temperaturmessungen während der Präparation geben darüber Auskunft. Sie wurden an einer Al-, U_3O_8 -Al- und UO_2 -Probe durchgeführt. Über diese Ergebnisse, ihren Vergleich mit Literaturwerten und Schlußfolgerungen, die sich daraus ergeben, wird ebenfalls berichtet (Maximaltemperatur beim Trockenschleifen von Aluminium $< 90^\circ C$).

As well as the loss of surface constituents, the surface regions of metallographically prepared specimens show signs of deformation. The "true" undeformed structure is thus not observed under the microscope. Whether or not the stresses present in the deformed region are removed depends on the heating up of the specimen surface during grinding and polishing. Information can be obtained from temperature measurements made during the preparation. These were carried out on Al, U_3O_8 -Al and UO_2 specimens. These results, comparison with published values, and the conclusions which could be drawn from this will be described. (The maximum temperature reached on dry grinding aluminium was $< 90^\circ C$.)

Zur quantitativen Schliﬀpräparation und quantita-
tiven Gefügeanalyse von Cermets ⁺)

Andreas Jesse

Institut für Material- und Festkörperforschung,
Kernforschungszentrum Karlsruhe

Anhand von Quantimet-Messungen werden Beispiele zur quantitativen Schliﬀpräparation sowie zur quantitativen materialmässigen Gefügeanalyse und zur stereometrischen Analyse diskutiert: Einfluss von Polierbedingungen auf die Schliﬀgüte eines UO_2 -Mo-Cermets; Konzentrationsprofil von Ausscheidungen in einer UN-V10Ti-Verträglichkeitsprobe; Konzentrationsverteilung von Urandioxid in UO_2 -Cu-Cermets.

Die hier behandelten Verbundstoffe mit keramischer und metallischer Phase werden **C e r m e t s** genannt. Als keramische Phase werden dabei allgemein Verbindungen aus Metall und Nichtmetall bezeichnet. Dementsprechend lautet eine treffendere Definition [27]:

Cermets sind Verbundstoffe, bei denen (mindestens) eine Phase vorwiegend **l o k a l i s i e r t e** Gitterbindung (d.h.hetero- oder homöopolar) und (mindestens) eine Phase vorwiegend **n i c h t - l o k a - l i s i e r t e** Gitterbindung (metallisch) aufweist.

Aufgrund der stark verschiedenen Bindungsverhältnisse liegen (stark) verschiedene Eigenschaften der Komponenten vor. Dies kann u.U. die Schliﬀpräparation erheblich erschweren, z.B. das Schleifen und Polieren wegen der unterschiedlichen Verschleissfestigkeiten oder das Ätzen wegen der unterschiedlichen chemischen Eigenschaften.

⁺) vorgetragen auf der Sitzung des Wissenschaftlichen Ausschusses der Deutschen Keramischen Gesellschaft am 30.10.1968 in Würzburg ("Gefügeanalyse keramischer Werkstoffe")

Anhand des Cermet-Schliffes oder -Schliffbildes sollen qualitative und quantitative Aussagen über den Gefügebau gemacht werden, und zwar über den materialbedingten Aufbau (Zustandsdiagramm, Wechselwirkungen an den Phasengrenzen) und über den stereometrischen Aufbau (gegenseitige Lage der Phasen im Raum, Verteilung).

Die optimale Schliffpräparation bildet die Basis für eine möglichst exakte Gefügeanalyse. Es ist daher wichtig, die Schliffpräparation besser zu beherrschen, was durch systematische und quantitative Untersuchungen der Präparationsvorgänge gelingt.

Bei den hier behandelten Analysen wurden Flächenanalysen mit dem Quantimet durchgeführt.

Zweck der unter "Gefügebau" geschilderten Beispiele ist, Aussagen über die Eigenschaften von Verbundkörpern mit spaltbarem Material (Kernbrennstoffe) zu erhalten, so etwa die Verträglichkeit mit einem bestimmten Hüllmaterial oder die Gleichmässigkeit der Verteilung des dispergierten Materials.

1. Schliffpräparation

Die Anfertigung und Auswertung eines Cermetschliffes erfolgt im wesentlichen wie bei Metallschliffen:

Probennahme, Einfassen, Kennzeichnen,
Schleifen, Polieren, Reinigen [28]; anschliessend qualitative und quantitative Gefügeanalyse [6, 30].

Um die Gefügeanalyse durchführen zu können, müssen die Bestandteile "sichtbar" gemacht werden. Im Prinzip können für Cermets die folgenden Ätzverfahren für Metalle [3, 23] übernommen werden:

Korngrenzenätzung, Kornflächenätzung
Ätzen durch Anlauffarben, Ätzen von Kristallfiguren,
elektrolytisches Ätzen, Wischätzen, Heissätzen,
Tiefenätzen, Mehrfachätzung, Schraffurätzung,
Reliefpolieren, Mikrohärtung, radioaktive Indi-

katoren, Auto- und Mikroradiografie.

Beispiele zu einigen dieser Methoden im Falle von Keramiken und Cermets sind angegeben für UO_2 -Mo, Ba_2CaWO_6 -W, UN, UO_2 -Nb, ThO_2 -W, Al_2O_3 [21], UO_2 -Al, ZrO_2 -V/Ni-Legierung, UO_2 -Cu, ZrO_2 -Stahl, UO_2 -Stahl [22], UO_2 , $\text{UO}_2 \cdot \text{CeO}_2$ [12], Pu-Oxide [31a]; Keramiken und einige nicht-oxidische Cermets [29], Al_2O_3 -Stahl [10], ZrO_2 -Mo [13], beschichtete UC_2 -Partikel [5, 7]. Auch gibt es mehrere Arbeiten über spezielle Präparationsverfahren: Reliefpolieren von Al_2O_3 -Keramik [1], Hervorheben feiner Poren in Keramik [34], Präparation einphasiger, polykristalliner Materialien [11], Ionenätzen von hochschmelzenden Materialien und Cermets [4], Heissätzen von Korngrenzen in Al_2O_3 [2], Polieren poröser Materialien [18], Einbetten spröder Materialien [9].

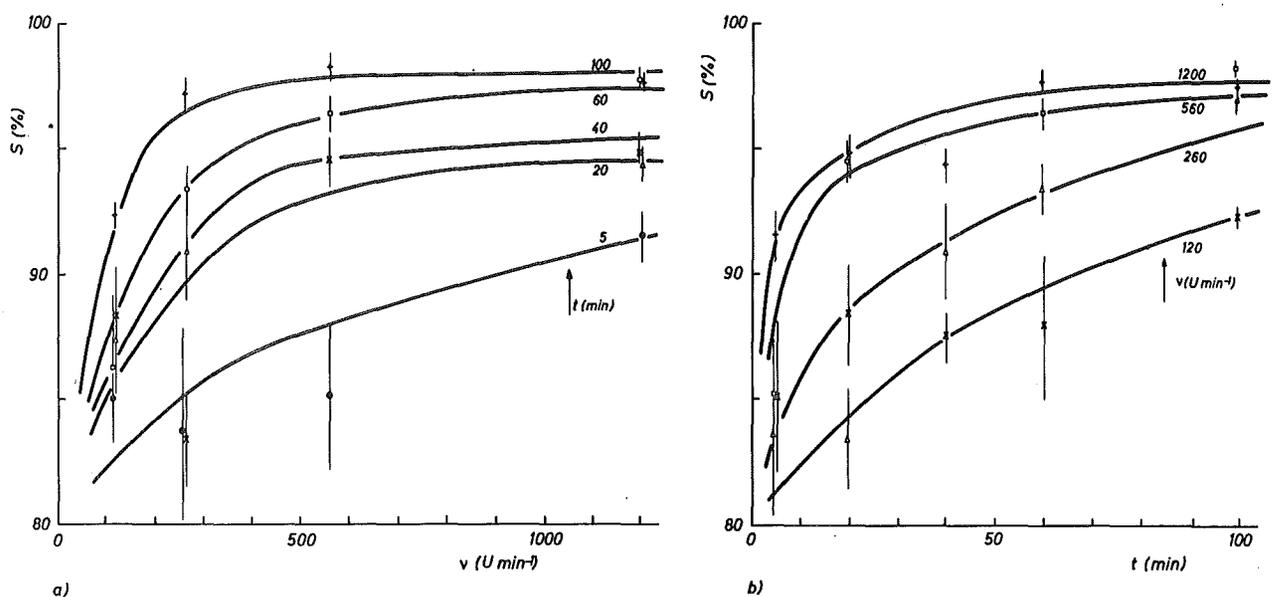
Zur besseren Sichtbarmachung des Cermetgefüges können natürlich auch noch besondere mikroskopische Techniken hinzugezogen werden, z.B. polarisiertes Licht, Dunkelfeldbeleuchtung. Mittels Interferenzen können gute Kontrastierungen erreicht werden [20]. Durch obige Aufzählungen und in den zitierten Arbeiten kommt zum Ausdruck, dass es zur Schliffherstellung, seien es Metalle, Legierungen, Keramiken oder Cermets, zahlreiche Präparationsmethoden gibt. Was jedoch vielfach fehlt, ist das Verständnis, warum sich eine bestimmte Methode für ein bestimmtes Material eignet, und zwar nicht nur in qualitativer, sondern auch in quantitativer Hinsicht.

Die Vorstufe bei der Schliffpräparation bilden das Schleifen und Polieren. Quantitative Untersuchungen hierzu sind bereits für Metalle und Halogenverbindungen durchgeführt worden [19, 31]. Im folgenden wird am Beispiel eines Cermets behandelt, welchen quantitativen Einfluss einige Polierbedingungen auf die Schliffgüte haben. Als Mass für die Schliffgüte wird die Beziehung

Schliffgüte = 1 - Flächenanteil an Kratzern u. Ausbrüchen zugrunde gelegt. Gemessen wurde dieser Flächenanteil mit dem Quantimet. Messtechnisch war hierbei das ^{untersuchte} UO_2 -Mo-Cermet

sehr günstig: die Kratzer und Ausbrüche (dunkle Stellen) hoben sich gut ab von der UO_2 -Matrix (grauer Teil) und dem eingelagerten Molybdän (helle Stellen) (s. Abb. 5a in [22]). Bei diesen Untersuchungen wurden Präparationsparameter, wie Probenbelastung beim Polieren, Polierrtuch und Poliermittel konstant gehalten; variiert wurden die Polierfrequenz und die Polierdauer. Das Ergebnis ist in Abb. 1 zu sehen: Mit wachsender Polierfrequenz (a) bzw. Polierdauer (b) steigt die Schliffgüte (stark) an und strebt dem Wert 1 asymptotisch zu. Der jeweilige Parameter, nämlich Polierdauer bei a) bzw. Polierfrequenz bei b), erhöht mit wachsenden Werten den Absolutwert der Schliffgüte [14]. Für die Abhängigkeit der Schliffgüte von der Gesamtzahl der Umdrehungen beim Polieren (Produkt aus Polierfrequenz und Polierdauer) zeigt einen Wendepunkt (c): hohe Werte erhöhen die Schliffgüte kaum mehr, während für geringe Werte die Schliffgüte asymptotisch dem Ausgangswert (geschliffener Zustand) zustrebt [15, 22].

Die Schliffgüte kann als grobes Mass für die Beschaffenheit der Oberfläche genommen werden, was bei der quantitativen Erfassung von Ätzzvorgängen oder dem Benetzungsverhalten oder der Mikrohärtigkeit von Bedeutung ist.



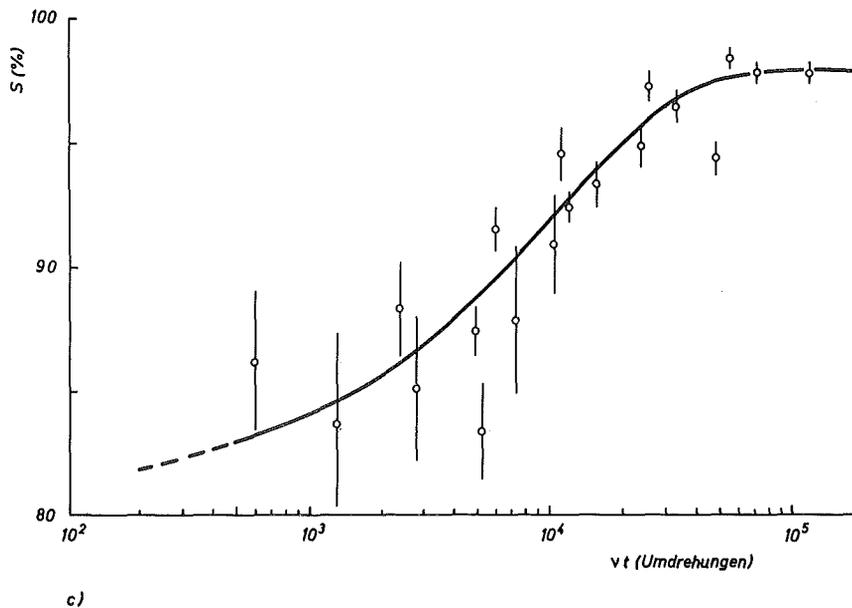


Abb. 1: Schliffgüte S von UO_2 -Mo-Cermets als Funktion von

- a) Polierfrequenz (Parameter: t)
- b) Polierdauer t (Parameter: v)
- c) Gesamtzahl der Umdrehungen vt

Die Abhängigkeit der Schliffgüte von der (mittleren) Mikrohärtigkeit bei konstanten Polierbedingungen ist für Metalle, Keramiken und Cermets bereits behandelt worden [22].

Poliervorgänge lassen sich neben der Erfassung der Schliffgüte auch noch durch andere Größen (quantitativ) untersuchen, etwa durch Ausmessen der Verformungstiefe nach dem Polieren oder des Temperaturprofils in der Probe beim Schleifen und Polieren [23].

2. Gefügebau

Bei mehrphasigen Stoffen ist die Unterteilung der Gefügeanalyse zweckmässig, und zwar in den materialbedingten Aufbau und in den stereometrischen Aufbau [22].

2.1 Materialbedingter Aufbau

Hierbei wird nach den Wechselwirkungen an den Phasengrenzen gefragt, also nach Löslichkeiten, Reaktionen und Bindungsverhältnissen.

Die Bindungsverhältnisse lassen sich durch Benetzungsversuche [33] ermitteln. Über Löslichkeiten gibt das Zustandsdiagramm des betreffenden Cermets Auskunft. Beispiele solcher Zustandsdiagramme sind in [24] angegeben. Untersuchungen, ob bei einer Keramik-Metall-Kombination Reaktionen existieren oder nicht, sind ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal bei der Einteilung in instabile bzw. stabile Cermets. Beispiele hierzu bilden das U_3O_8 -Al- bzw. das UO_2 -Cu-Cermet [24 - 27].

Wie Verträglichkeitsuntersuchungen [8] gezeigt haben, ist die UN-V10Ti-Kombination instabil: Nach längerem Glühen (144 h, $1300^{\circ}C$) diffundiert Stickstoff vom UN-Kern in die V10Ti-Umhüllung und führt dort zu TiN-Ausscheidungen. Das Ausmessen des Konzentrationsprofils dieser Ausscheidungen mit dem Quantimet ergab folgenden Verlauf (Abb.2): An die Grenzfläche zwischen Keramik und Metall schliesst eine Zone (etwa $50 \mu m$ breit) an, die keine sichtbaren Ausscheidungen enthält; anschliessend liegen etwa 1.2 Flächen-% TiN in der Hülle vor, während zum Rand hin die Konzentration auf etwa 0.1% abnimmt. Auch hier waren die Quantimet-Messungen trotz des kleinsten Messbereiches (Konzentration

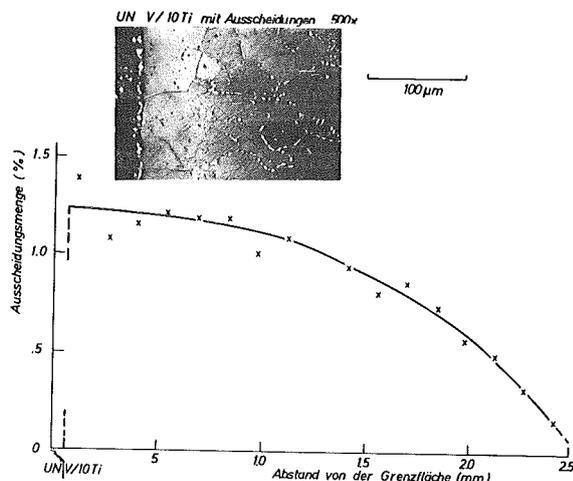


Abb.2: Konzentrationsprofil von Ausscheidungen in der Hülle einer Verträglichkeitsprobe

< 1.2%) mit guter Genauigkeit durchführbar, da sich die Ausscheidungen deutlich vom Untergrund abhoben.

Durch weitere quantitative Untersuchungen, nämlich der Veränderung des Konzentrationsprofils mit der Glüh-temperatur und Glühdauer, sind Voraussagen möglich, unter welchen Bedingungen die sichere Ausnutzung eines solchen Brennelementes gewährleistet ist. Obige Quantimet-Messungen können natürlich zusätzlich durch andere Untersuchungsmethoden ergänzt werden, etwa durch quantitative Mikrosondenanalyse oder durch Ausmessen von Härtegradienten in der Hülle [17].

2.2 Stereometrischer Aufbau

Bei Mischkörpern muss neben der Angabe, aus welchen Komponenten sie bestehen, noch spezifiziert werden, wie gross die Konzentration ist und welche gegenseitige Lage die einzelnen Komponenten haben. Die Konzentrationsverhältnisse können einfach vorgegeben werden (z.B. durch Einwiegen) oder nachträglich durch chemische oder quantitative metallografische Methoden bestimmt werden. Schwieriger dagegen ist die Ermittlung des stereometrischen Aufbaus.

Im folgenden wird ein Beispiel zur stereometrischen Analyse von UO_2 -Cu-Einlagerungscermets beschrieben. Abb. 3 zeigt Schliffbilder solcher Cermets mit verschiedenen grossen Kupferanteilen. Mit dem Quantimet wurde je-

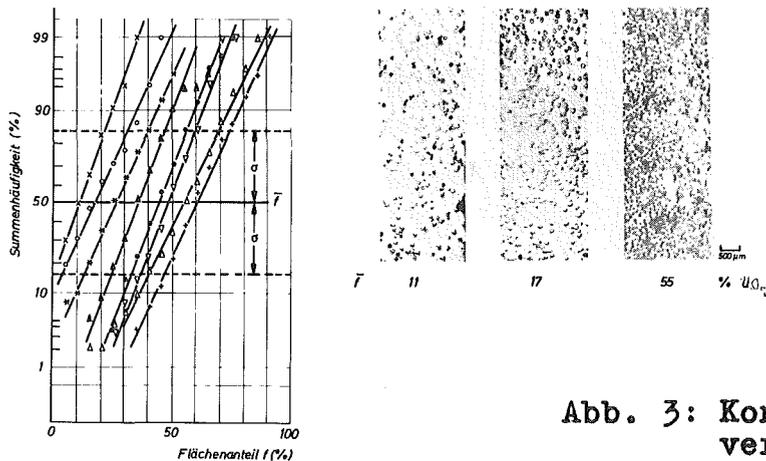


Abb. 3: Konzentrationsverteilung von Cu-Partikeln in UO_2 -Cu-Cermets

weils an 100 verschiedenen Stellen (erfasste Fläche: $400 \times 280 \mu\text{m}^2$) die Flächenkonzentration an Kupfer gemessen. Die Darstellung im Summenhäufigkeitspapier ergibt Geraden für die einzelnen Proben, d.h. die sphärischen Cu-Partikel sind "normal" verteilt. Die Steilheit der Geraden wird durch die Standardabweichung σ (Konzentrationswert beim Summenhäufigkeitswert von 84 bzw. 16%) und dem Mittelwert \bar{f} (Konzentrationswert bei 50% Wahrscheinlichkeit) charakterisiert. Die Geraden verlaufen umso steiler, je gleichmässiger die Konzentrationsverteilung ist. Als Mass für diese Gleichmässigkeit kann der Verteilungsgrad wie in [16] verwendet werden.

Derartige quantitative Erfassung der Verteilung ist von Bedeutung, wo Konzentrations-Ungleichmässigkeiten einen (starken) Einfluss auf die Eigenschaften von Verbundkörpern haben; so können Agglomerationen von spröden Partikeln zu einer erhöhten Bruchwahrscheinlichkeit oder bei agglomerierten spaltbaren Teilchen zu erhöhten lokalen Temperaturen führen.

Schlussbemerkungen

Anhand von Quantimet-Messungen an Verbundkörpern wurden Beispiele zur quantitativen Ermittlung des materialbedingten und des stereometrischen Aufbaus diskutiert. Voraussetzung für solche quantitativen Analysen sind durchweg "gute" Schliffe bzw. Schliffbilder. Um dabei den evtl. starken Einfluss der Präparationsbedingungen zu kennen oder möglichst auszuschalten, ist eine quantitative Schliffpräparation erforderlich.

Herrn Dr.O.Götzmann wird gedankt für die Überlassung von Verträglichkeitsproben, Herrn A.Hünlich für Anfertigung von kontrastreichen Schliffen und Schliffbildern zu den Untersuchungen bez. Abb.2.

Literatur

- [1] P. Angelides, J. Am. Ceram. Soc. 44, 145 (1961): Relief Polishing of High-Alumina Ceramics for Metallographic Study
- [2] E.K. Beauchamp, J. Am. Ceram. Soc. 43, 552 (1960): "Flash Etching" of Al_2O_3 Grain Boundaries
- [3] M. Beckert und H. Klemm, Handbuch der Metallographischen Ätzverfahren (Deutscher Verlag f. Grundstoffindustrie, Leipzig 1962)
- [4] T.K. Bierlein, W. Newkirk and B. Mastel, J. Am. Ceram. Soc. 41, 196-200 (1958): Etching of Refractories and Cermets by Ion Bombardement
- [5] G. Börner, T. Görgenyi, H. Huschka und F. Schinzer, Prakt. Metallogr. 2, 171-6 (1965): Metallographische Präparation von Kernbrennstoff-Partikeln (1. Fortsetzung)
- [6] H. Freund (Hrsg.), Handbuch der Mikroskopie in der Technik (Umschau-Verlag, Frankfurt 1965; 1968; 1969) IV/3: Mikroskopie in der Sintertechnik, insbesondere der keramischen und pulvermetallurgischen Produkte; III/1: Die metallographische Proben-Präparation für die mikroskopische Untersuchung; III/2: Qualitative und quantitative mikroskopische Untersuchungsverfahren in der Metallkunde
- [7] T. Görgenyi, G. Huck, H. Huschka und F. Schinzer, Prakt. Metallogr. 1, 24-8 (1964): Metallographische Präparation von Kernbrennstoff-Partikeln
- [8] O. Götzmann und F. Thümmel, Vortrag auf dem 6. Plansee-Seminar (Reutte, 24.-28.6.1968): Wechselwirkungen von möglichen Hüllwerkstoffen des Schnellen Brüters mit UN und UO_2
- [9] R.J. Gray, ORNL-TM-1733 (Nov. 1967): Present Status of Metallography
- [10] C. Hausser und G. Ondracek, Prakt. Metallogr. 3, 112-5 (1966): Metallographische Untersuchungen an Metall-Keramik-Schichten
- [11] M.C. Houle and R.E. Coble, Am. Ceram. Soc. Bull. 41, 378-81, (1962): Ceramographic Techniques, I. Single Phase Polycrystalline, Hard Materials
- [12] A. Hünlich, Prakt. Metallogr. 4, 113-20 (1967): Methoden zur Schliffherstellung von UO_2 und $UO_2 \cdot CeO_2$
- [13] A. Ihrenberger und F. Benesovsky, Prakt. Metallogr. 4, 489-91 (1967): Zur Metallographie von Oxid-Metall-Werkstoffen

- [14] A.Jesse, Vortrag auf dem Kurs "Metallographische Untersuchungsmethoden III" (Esslingen, 7.-9.11. 1967): Quantimet-Messungen an Cermetproben
- [15] A.Jesse and G.Ondracek, *Microscope* 16, 115-21 (1968): Application of Quantitative Area Analysis to Composite Materials
- [16] A.Jesse und G.Ondracek, KFK-845 (1969)
6. Beitrag: Stereometrische Gefügeanalyse mit Universal-Mikroskop und Quantimet
- [17] A.Jesse, G.Schindler und R.Spencer, Untersuchungen mit dem ZEISS-Mikrohärteprüfer MHP (unveröffentlichtes Manuskript, Juni 1968)
- [18] A.G.King and K.Fuchs, *J.Am.Ceram.Soc.* 50, 328-9 (1967): Polishing Porous Materials
- [19] V.D.Kuznecov, Einfluss der Oberflächenenergie auf das Verhalten fester Körper (Akademie-Verlag, Berlin 1961)
- [20] H.Neupert, *ZEISS-Informationen* 65, 96-7 (1967): Interferenz-Kontrast-Einrichtung nach Nomarski
- [21] G.Ondracek, *Prakt.Metallogr.* 1, 113-7; 154-9 (1964): Anwendung metallographischer Methoden auf Keramiken, Cermets und Sintermetalle. I.Allgemeine Einführung; II.Arbeitsvorgänge
- [22] G.Ondracek, B.Leder und C.Politis, *Prakt.Metallogr.* 5, 71-84 (1968): Quantitative Schliffpräparation bei Metall-Keramik-Kombinationen
- [23] G.Ondracek und U.Ludwig, *Prakt.Metallogr.* 5, 369-75 (1968): Veränderungen im Oberflächenbereich metallographisch präparierter Proben.
- [24] G.Ondracek und B.Kanellakopoulos, *J.Nucl.Mater.* 29, 169-77 (1969): Untersuchungen im System Urandioxid-Kupfer
- [25] G.Ondracek und E.Patrassi, *Ber.Deut.Keram.Ges.* 45(12) (1968): Die instabile Cermetkombination Triuranoktaoxid-Aluminium, II.Reaktionsverhalten
- [26] G.Ondracek und B.Schulz, *Ber.Deut.Keram.Ges.* 45, 509-13 (1968): Die instabile Cermetkombination Triuranoktaoxid-Aluminium, I.Technologie von U_3O_8 -Al-Cermets
- [27] G.Ondracek und F.Thümmeler, Vortrag auf dem 2.Europ. Symp. Pulvermetallurgie (Stuttgart, 8.-10.5.1968): Untersuchungen an stabilen und instabilen Dispersionen aus Uranverbindungen und Metallen
- [28] G.Petzow und E.Exner, in: *Handbuch der Mikroskopie in der Technik III/1*, 37-186 (1968): Die Herstellung von Metallschliffen für mikroskopische Untersuchungen

- [29] C.Politis und S.Ohtani, Prakt.Metallogr. 4, 401-16 (1967): Möglichkeit zur chemischen Ätzung von keramischen Stoffen
- [30] W.Rostocker and J.R. Dvorak, Interpretation of Metallographic Structures (Academic Press, New York 1965)
- [31] L.E.Samuels, Metallographic Polishing by Mechanical Methods (Pitman and Sons, Melbourne-London 1967)
- [31a] C.Sari, E.Bazior, K.Pithan and V.Tebaldi, Prakt. Metallogr. 11, 628-36 (1968): Ceramography of Plutonium Oxides
- [32] H.Schumann, Metallographie (Deutscher Verlag f. Grundstoffindustrie, Leipzig 1960), S.24-35
- [33] L.Žagar und W.Bernhardt, Forschungsber. Landes Nordrhein-Westfalen Nr.1733 (1966): Beitrag zur Frage der Bindefähigkeit verschiedener Metalle mit Nichtmetallen als Grundbedingung bei der Herstellung von Cermets
- [34] T.Zisner and H.Tagai, Am.Ceram.Soc.Bull. 46, 828 (1967): Optical Accentuation of Fine Pores in Ceramic Bodies

Polarisiertes Licht und Dunkelfeld in der quantitativen Gefügeanalyse

Polarized Light and Dark Field Illumination in Quantitative Structure Analysis

SILVESTRE NAZARÉ, GERHARD ONDRACEK
(Institut für Material- und Festkörperforschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe)

Polarisiertes Licht und Dunkelfeld in der quantitativen Gefügeanalyse *)

Polarized Light and Dark Field Illumination in Quantitative Structure Analysis *)

SILVESTRE NAZARÉ, GERHARD ONDRACEK

(Institut für Material- und Festkörperforschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe)

Einleitung

Die automatische quantitative Bildanalyse ist auf den verschiedensten Gebieten eingesetzt worden und stellt die verschiedensten spezifischen Anforderungen an die metallographische Präparation der zu analysierenden Probe ¹⁾. Ganz allgemein aber gilt die Forderung nach genügendem Kontrast der Merkmale, die getrennt ermittelt werden sollen. Die mikroskopischen Einheiten der in Frage kommenden Geräte – wie Integramat (Leitz), Quantimet (Metals Research – Schaefer) oder Videomat (Zeiss) – bieten für die Kontraststeigerung Möglichkeiten, die oft nicht genügend genutzt werden. An Hand quantitativer Gefügeuntersuchungen an Spaltstoffdispersionen für Reaktoren soll gezeigt werden, wie hilfreich polarisiertes Licht und Dunkelfeld eingesetzt werden konnten.

Problemstellung

Für Höchstflußreaktoren werden Brennelemente verwendet, deren Brennstoff (UAl_3-Al) aus einer Dispersion des Spaltstoffes (UAl_3) in einer nichtspaltbaren Matrix (Al) besteht. Diese Dispersion ist instabil, d. h. ihre Phasen reagieren miteinander ($UAl_3+Al \rightarrow UAl_4$) ²⁾. Zur Klärung der Reaktionskinetik waren quantitative Untersuchungen erforderlich. Sie sollten den Umsatz von Urantrialuminid mit Aluminium in Abhängigkeit von der Zeit ergeben. Es wurden dazu Gefüge präpariert, die nach Warmwalzbehandlung isotherm (550° C) verschieden

Introduction

The automatic quantitative image analysis has been used in many fields. There are various specific demands to be fulfilled (the metallographic preparation of the sample to be analysed ¹⁾). As a rule there is always the need for a high contrast for features which shall be evaluated separately. The microscopic equipment for image analysis as, e. g., the Integramat (Leitz), the Quantimet (Metals Research-Schaefer) or Micro-Videomat (Zeiss) offer possibilities for increasing the contrast which are frequently not adequately used. The following quantitative investigations of fuel dispersions for nuclear reactors will show how valuable polarized light and dark field illumination can be for image analysis.

The problem

High flux reactor fuel elements consist of a dispersion of a fissile phase (UAl_3) in a non fissile matrix (Al). This dispersion is unstable, i. e., the two phases react ($UAl_3+Al \rightarrow UAl_4$) ²⁾. For elucidation of the reaction kinetics quantitative structure analysis has to be used to determine the amount of transformation of UAl_3 as a function of time. The samples were prepared by hot rolling treatment (at 550° C) and annealed for various periods of time. The structure analysis was carried out with the Quantimet in conjunction with a Zeiss Universal Microscope ³⁾.

*) Ergänzter Auszug aus einem Vortrag beim III. Quantimet-Kolloquium der Klaus Schaefer GmbH, Frankfurt/Main 1969.

*) Excerpt of a paper presented at the III. Quantimet Colloquium of the Klaus Schaefer GmbH, Frankfurt/Main 1969

¹⁾ G. ONDRACEK, Bildanalyse mit dem Quantimet, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Bericht KFK 845 (1969)

²⁾ F. THÜMMLER, S. NAZARÉ, G. ONDRACEK, The Technology of UAl_3-Al Irradiation Test-Plates, Powder Metallurgy 10 (1967) Nr. 20

lange gegläht worden waren. Sie sollten mit Hilfe des Quantimets – hier in Verbindung mit einem Zeiss'schen Universalmikroskop³⁾ – analysiert werden.

Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Die Gefügepräparation wurde an anderer Stelle bereits beschrieben²⁾. Durch geeignete Ätzung erscheinen die getrennt zu ermittelnden Phasen im mikroskopischen Hellfeld verschiedenfarbig (Fig. 1). Auf dem Fernsehschirm des Quantimets dagegen er-

Experimental work and results

The metallographic preparation has been described elsewhere²⁾. By proper etching the phases to be determined separately can be seen with the microscope using bright field illumination in different colours (Fig. 1). However, on the monitor of the Quantimet

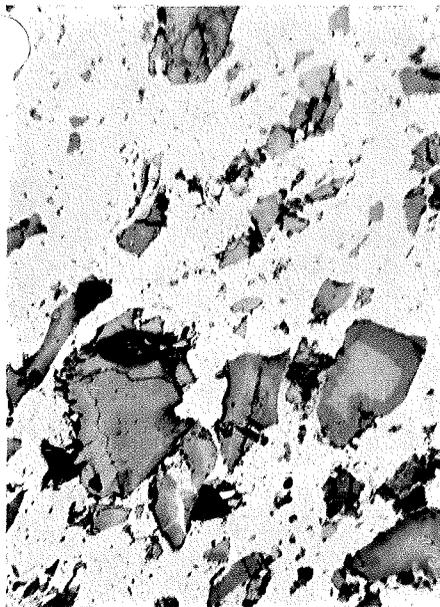


Fig. 1. Geätztes UAl₃-Al-Gefüge mit Reaktionsprodukt (UAl₄, blau). 250 x
Fig. 1. Etched structure of UAl₃-Al with reaction product (UAl₄, blue). 250 x

heinen die UAl₄- und UAl₃-Phase so wenig kontrastreich, daß eine getrennte Messung nicht möglich war (Fig. 2a). Zur Erläuterung der weiteren meßtechnischen Schritte sollen die Betrachtungen auf jenen Bereich des Gefüges beschränkt werden, der in Fig. 2a innerhalb des hell überlagerten Meßfeldes liegt.

Das Mikroskop wurde auf polarisiertes Licht umgestellt. Bei geeigneter Stellung des Polarisators und Analysators erscheint nun das Reaktionsprodukt (UAl₄) wesentlich heller als die UAl₃-Phase (Fig. 2b). Letztere ist daher durch richtige SchwellwertEinstellung ge-

the contrast of the UAl₄ and UAl₃ is not sufficient to enable their separate measurement (Fig. 2a). In order to explain the subsequent measuring technique the following discussion is limited to that part of the structure in Fig. 2a lying within the measuring frame superimposed with bright light.

The microscope was used with polarized light. With a proper setting of the polarisator and analysator the reaction product (UAl₄)

³⁾ A. JESSE, G. ONDRACEK, Stereometrische Gefügeanalyse mit Universal-Mikroskop und Quantimet, in KFK 845 (1969)

trennt erfaßbar, d. h. sie wird auf dem Bildschirm in Meßstellung weiß gezeichnet (Fig. 2c). Gleichzeitig erscheinen allerdings auch Poren und Ausbrüche weiß (z. B. links unten im Meßfeld). Sie werden also zusam-

appears much brighter than the UAl_3 -phase (Fig. 2b). As a result with a proper threshold-setting the latter can be measured separately. The bright overlapping on the television screen indicates that measurement of this phase

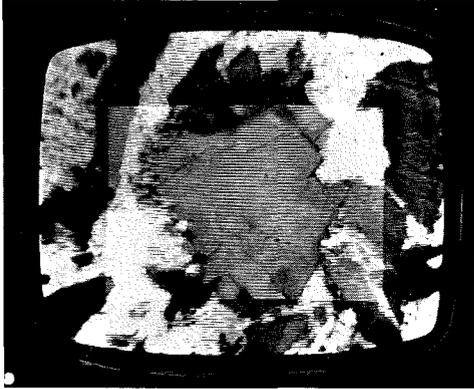


Fig. 2 a. Hellfeldbeleuchtung
Fig. 2 a. Bright field illumination

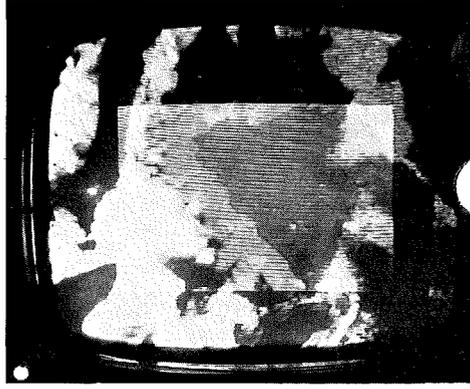


Fig. 2 b. Polarisiertes Licht
Fig. 2 b. Polarized light

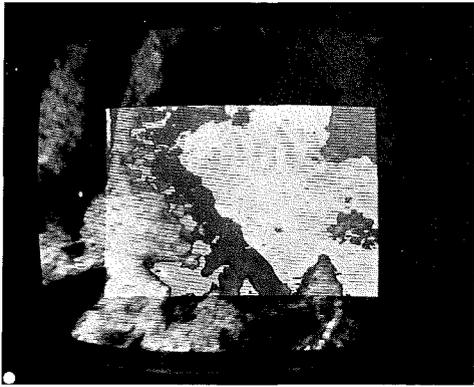


Fig. 2 c. Messung der UAl_3 -Phase im polarisierten Licht
Fig. 2 c. Measurement of the UAl_3 -phase in polarized light

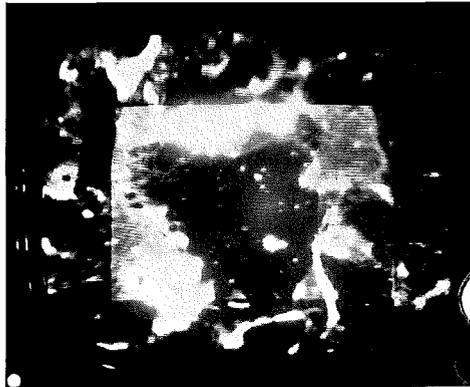


Fig. 2 d. Messung der Porosität und dispergierten Phase ($UAl_3 + UAl_4$) bei Dunkelfeldbeleuchtung
Fig. 2 d. Measurement of porosity plus dispersed phases ($UAl_3 + UAl_4$) in dark field illumination

Fig. 2 a bis d. Geätztes UAl_3 -Al-Gefüge mit Reaktionsprodukt und überlagertem Meßfeld auf Quantimetbildschirm
Fig. 2 a to d. Etched structure of UAl_3 -Al and reaction product with superimposed measuring field on the television screen of the Quantimet

men mit der UAl_3 -Phase gemessen. Um diesen Fehler zu eliminieren, wurde ein zweiter

is proceeding (Fig. 2c). At the same time, however, pores and breakouts appear white

Meßgang im Dunkelfeld durchgeführt. In ihm erscheinen die Ausbrüche und Poren hell, die dispergierte Phase ($UAl_3 + UAl_4$) dagegen dunkel (Fig. 2d). Sie konnten daher getrennt erfaßt werden. Durch Rechnung und Fehlerermittlung ergab sich aus diesen Messungen die gewünschte Abhängigkeit des Umsatzes von UAl_3 in UAl_4 von der Glühdauer (Fig. 3). Der Kurvenverlauf ist in guter Übereinstimmung mit anderen Meßergebnissen und konnte sinnvoll zur Deutung der Reaktionskinetik in Dispersionen verwendet werden⁴⁾. Das Beispiel macht deutlich, wie die kombinierte Nutzung verschiedener mikroskopi-

as well (e. g. in the lower left part of the measuring frame). These are, therefore, measured along with the UAl_3 -phase. To eliminate this error, an additional measurement was carried out using dark field illumination. In this case the pores and break-outs appear bright as against the dispersed phases ($UAl_3 + UAl_4$), which are dark (Fig. 2d) and can therefore be determined separately. From these measurements and calculation of the experimental error the desired relationship between the amount of UAl_3 transformed to UAl_4 as a function of time (Fig. 3) was obtained. The results are in agreement

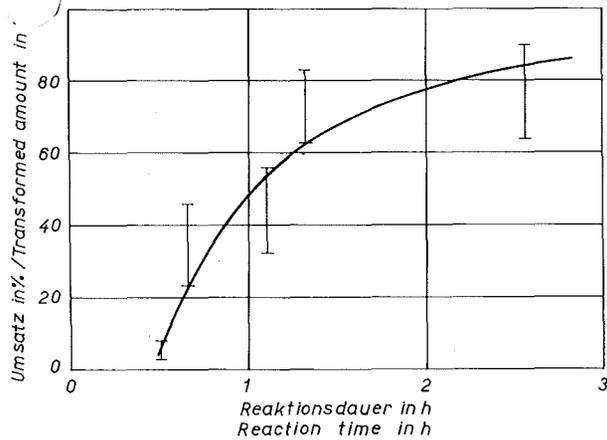


Fig. 3. Abhängigkeit des Reaktionsumsatzes von der Glühdauer nach Quantimetmessungen
Fig. 3. Amount of transformed UAl_3 as a function of time as measured by Quantimet

scher Möglichkeiten zu einem brauchbaren Resultat führt, das sonst nicht erreichbar wäre.

Die Verfasser danken Herrn Spieler für die Mitwirkung an den Experimenten.

Zusammenfassung

Am Beispiel reaktionskinetischer Untersuchungen mit dem Quantimet wird gezeigt, wie erst der kombinierte Einsatz verschiedener mikroskopischer Einrichtungen zu einem brauchbaren Meßresultat führt. Es werden drei Meßgänge durchgeführt:

with other measurements and could be used to explain the reaction kinetics of this dispersions⁴⁾. This example shows that the use of different microscopic means leads to useful results which cannot be obtained otherwise.

The authors gratefully acknowledge the help of Mr. Spieler in carrying out the experiments.

Summary

With investigations of reaction kinetics by means of the Quantimet as an example the combined use of different microscopic means can lead to useful results. Three separate measurements were carried out:

⁴⁾ S. NAZARÉ, Dissertation Universität Karlsruhe, demnächst

Ermittlung einer Aluminidphase im polarisierten Licht

Ermittlung der Porosität im Dunkelfeld

Ermittlung der beiden dispergierten Phasen im Gefüge.

Diese Kombination ergibt den gewünschten Aufschluß über die Reaktionsgeschwindigkeit, die durch die übliche Bildanalyse im Hellfeld nicht zu erhalten war.

Evaluation of an intermetallic aluminide in polarized light

Determination of porosity using dark field illumination

Determination of both dispersed phases in the structure.

This combination gives the information necessary for the determination of the reaction rate which could not be obtained using the usual image analysis with bright field illumination.