

# Einfluss der Chromoxid-Dotierung auf die Härte von Zirkonoxid-Aluminiumoxid Verbundwerkstoffen

Dr. Meinhard Kuntz, 11. Februar 2015

## 1. Einleitung

BIOLOX<sup>®</sup>*delta* ist ein Verbundwerkstoff mit den Hauptkomponenten Zirkonoxid und Aluminiumoxid. Im englischen Sprachgebrauch werden solche Werkstoffe als „zirconia toughened alumina“ (ZTA) bezeichnet. Wie mehrfach veröffentlicht (beispielsweise Burger et.al [1], 2001), enthält die Rezeptur von BIOLOX<sup>®</sup>*delta* die Additive SrO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Strontiumoxid wird hinzugefügt, um die Ausbildung der charakteristischen Platelets, also plättchenförmiger Kristalle herbeizuführen, die eine Steigerung der Zähigkeit ermöglichen. Yttriumoxid lagert sich während des Brennprozesses in das Zirkonoxid ein und dient zur Steuerung der Umwandlungsverstärkung.

Wie der Veröffentlichung [1] zu entnehmen ist, wurde der Chromoxid-Dotierung eine härtesteigernde Wirkung beigemessen. Allerdings steht diese Aussage im Widerspruch zu frühen, fundamentalen Untersuchungen [2] bei denen zwar eine Wirkung des Chromoxids nachgewiesen wurde, allerdings nur bei wesentlich höheren Chromoxidgehalten. Weitere Untersuchungen von anderen Autoren finden ebenfalls keinen messbaren Einfluss auf die Härte durch eine Dotierung von ZTA-Werkstoffen mit Chromoxid. Auch spätere Arbeiten im CeramTec-Labor deuten in die gleiche Richtung. Allerdings erfordert eine eindeutige Aussage zu dieser Fragestellung eine aufwändige und statistisch abgesicherte Versuchsreihe, die vollständig erst im Jahr 2014 im CeramTec-Labor durchgeführt wurde. Die resultierenden Ergebnisse und Schlussfolgerungen werden in diesem Kurzbericht zusammengefasst.

## 2. Beschreibung der Versuchsreihe

Eine Testreihe mit 4 verschiedenen ZTA-Varianten wurde im CeramTec-Labor hergestellt. Mit Ausnahme des Chromoxidgehalts entsprechen alle 4 Varianten in ihrer Rezeptur, Dichte und Korngröße dem regulären Material BIOLOX<sup>®</sup>*delta*. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Werkstoffanalyse dargestellt. Der Chromoxidgehalt variiert von 0 bis 0,5%, wobei in einem Fall der normale Chromoxidgehalt von BIOLOX<sup>®</sup>*delta* (0,32%) reproduziert wurde.

Chromoxid - Gehalt	0,00 %	0,14 %	0,32 %	0,50 %
Korngröße Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [µm]	0,56	0,56	0,56	0,54
Korngröße ZrO <sub>2</sub> [µm]	0,28	0,27	0,29	0,27
Relative Dichte	99,4%	99,4%	99,4%	99,4%

Table 1: Eigenschaften der 4 ZTA-Varianten. Gemäß Spezifikation enthält BIOLOX<sup>®</sup>*delta* zwischen 0,31 – 0,37% Chromoxid. Es ist zu beachten, dass hier die relative Dichte in Bezug auf die Maximaldichte, siehe Tabelle 2, angegeben ist.

Chromoxid - Gehalt	0,00 %	0,14 %	0,32 %	0,50 %
Theoretische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	4,395	4,397	4,400	4,403

Tabelle 2: Berechnung der theoretischen, also der maximal möglichen Dichte.

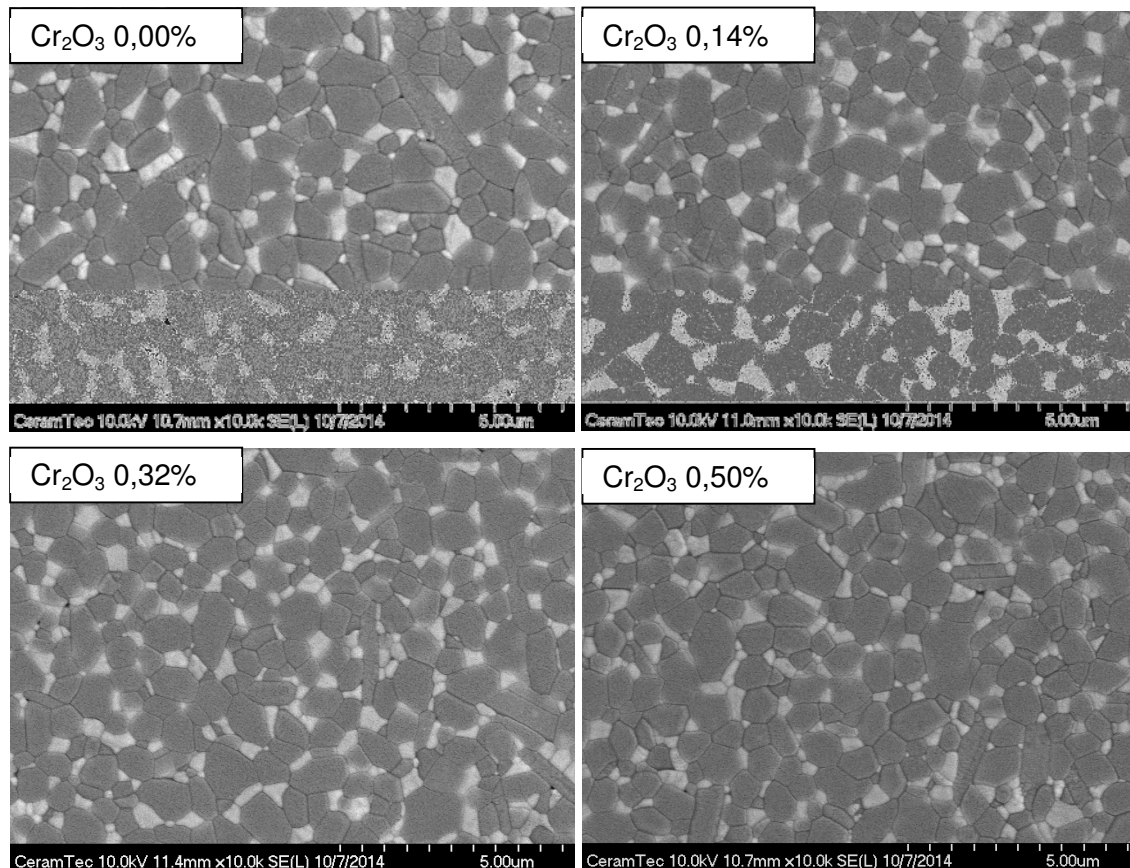


Abbildung 1: Gefüge der 4 ZTA Varianten.

Wie in Abbildung 1 gezeigt sind die Gefüge der 4 Varianten aus werkstofftechnischer Sicht gleichwertig. Alle entsprechen dem normalen Gefüge von BIOLOX<sup>®</sup>delta. Im Rahmen der normalen geringfügigen Streuung von einzelnen Merkmalen, beispielsweise der Korngröße, sind diese 4 Varianten mit Ausnahme des Chromoxid-Gehaltes aus technischer Sicht identisch.

Zur Messung der Härte von Keramiken wird die Vickers-Methode mit einer 4-seitigen pyramidenförmigen Diamantspitze empfohlen. Dabei wird der Diamant mit einer vorgegebenen Kraft auf die Oberfläche gedrückt und die Fläche des verbleibenden Härteeindrucks ausgemessen. Aus dem Verhältnis von Fläche und Indenterlast wird die Härte berechnet. Für Hochleistungskeramiken wird heute gemäß der Norm ISO 14705 eine Indenterlast von 9,807 N (= HV1) empfohlen, das entspricht 1kg. Allerdings wurden oft auch niedrigere oder höhere Kräfte gewählt, wobei dann jedoch größere Ungenauigkeiten zu erwarten sind: bei hohen Indenterlasten wird die Größe des Härteeindrucks durch Rissbildung verfälscht, bei niedrigen Lasten ist infolge des kleinen Eindrucks die optische Messung erschwert. Daher ist es problematisch, Härtemessungen aus verschiedenen Epochen miteinander zu vergleichen. In der vorliegenden Untersuchung wurden 3 verschiedene Lastniveaus ausgewählt (HV0.5, HV1, HV10).

Weiterhin wird heute gemäß ISO 14705 die Härte in GPa (= kN/mm<sup>2</sup>) angegeben, früher war die Härteangabe dimensionslos. Der Umrechnungsfaktor beträgt 0,009807. Beispielsweise entspricht die Zahlenangabe der Härte von 2000 [-] einem Wert von 19,61 GPa.

Normalerweise werden bei Härtemessungen 5 Härteeindrücke erzeugt, die einzelnen Härtewerte ausgewertet und der Mittelwert gebildet. In dieser Untersuchung wurde der Aufwand für die statistische Absicherung der Härtewerte noch erhöht, indem für HV0.5 und HV10 jeweils 10 Härteeindrücke erzeugt wurden, für HV1 als Referenz sogar auf 2 verschiedenen Proben insgesamt 20 Härteeindrücke.

### 3. Ergebnisse

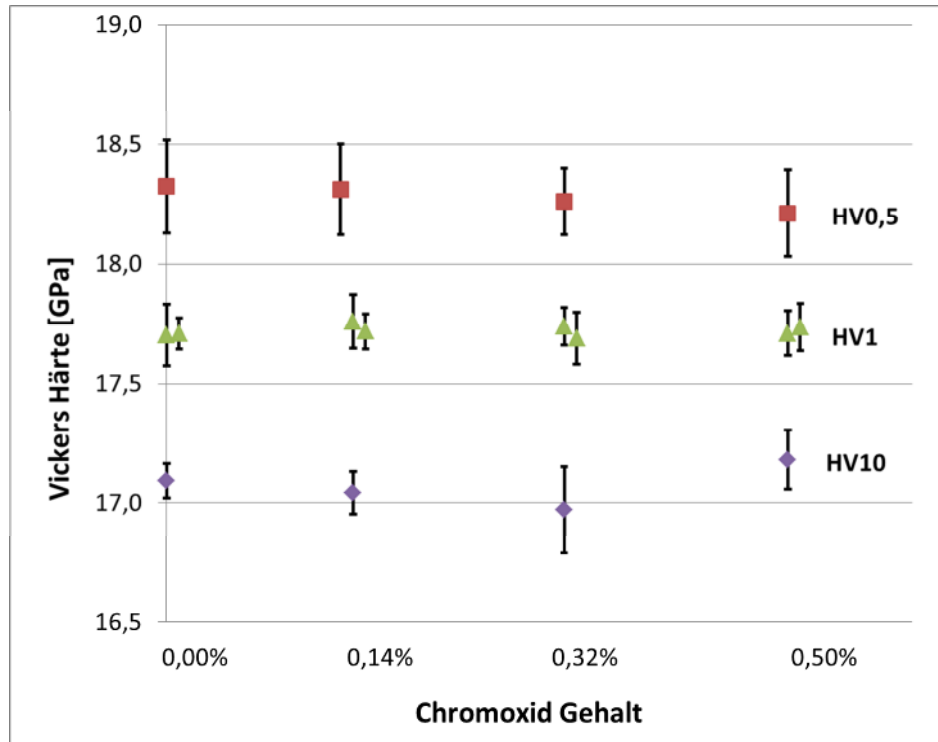


Abbildung 2: Ergebnisse der Härtemessungen an den 4 ZTA-Varianten.

Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchung. Die Punkte geben jeweils die Mittelwerte aus 10 Messungen und die Fehlerbalken den Wert  $\pm 1 \times$  Standardabweichung an. Wie erwartet ist die gemessene Härte bei den niedrigeren Indenterlasten höher. Allerdings wird bei keiner der Messreihen ein Einfluss des Chromgehaltes festgestellt. Bei der Referenzhärte HV1 sind alle Messwerte praktisch gleich. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

<b>Chromoxid-Gehalt</b>	<b>0,00 %</b>	<b>0,14 %</b>	<b>0,32 %</b>	<b>0,50 %</b>
Härte <b>HV0.5</b> [GPa]	18,32	18,31	18,26	18,21
Standardabweichung [GPa]	0,193	0,186	0,141	0,181
Härte <b>HV1</b> [GPa]	17,71	17,74	17,71	17,72
Standardabweichung [GPa]	0,100	0,095	0,095	0,095
Härte <b>HV10</b> [GPa]	17,09	17,04	16,97	17,18
Standardabweichung [GPa]	0,072	0,088	0,181	0,124

Tabelle 3: Ergebnisse der Härtemessungen

#### 4. Diskussion

Aus den hier dargestellten Ergebnissen geht hervor, dass bei ansonsten gleichen Werkstoffeigenschaften der Chromoxidgehalt, zumindest in der Größenordnung der heutigen Rezeptur von BIOLOX<sup>®</sup>*delta*, keine Auswirkungen auf die Härte zeigt. Es ist aus heutiger Sicht nicht mehr einwandfrei nachvollziehbar, auf welcher Basis die anderslautende Schlussfolgerung in der Veröffentlichung [1] erzielt wurde. Denkbar ist, dass die damaligen Ergebnisse bei einer Indenterlast von HV0.5 und einer noch nicht so weit entwickelten optischen Vermessung der Indentereindrücke eher ungenau waren. Weiterhin gab es bei der Analyse in [1] noch weitere Unterschiede zwischen den beiden Vergleichsmaterialien, nicht nur in Bezug auf Chromoxid, sondern auch auf Strontiumoxid. Bedauerlicherweise wurde die damalige Untersuchung seither häufig in Publikationen betreffend des Materialkonzepts von BIOLOX<sup>®</sup>*delta* rezipiert. Allerdings kann auf Basis der hier vorliegenden Untersuchung mit einer hohen statistischen Absicherung der Resultate zweifelsfrei geschlossen werden, dass der Chromoxidgehalt in BIOLOX<sup>®</sup>*delta* keinen messbaren Einfluss auf die Härte ausübt.

#### Literatur

- [1] W. Burger, H.G. Richter, *High Strength and Toughness Alumina Matrix Composites by Transformation Toughening and „In Situ“ Platelet Reinforcement (ZPTA) – the New Generation of Bioceramics*, Key Engineering Materials Vols. 191-195 (2001), 545 – 548
- [2] R.C. Bradt, *Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Solid Solution Hardening of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Journal of the American Ceramic Society (1967) [5], 1, 54 – 55.
- [3] G. Magnani, A. Brillante, *Effect of the composition and sintering process on mechanical properties and residual stresses in zirconia alumina composites*, Journal of the European Ceramic Society 25 (2005) 3383-92
- [4] ISO 14705 *Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Test method for hardness of monolithic ceramics at room temperature*