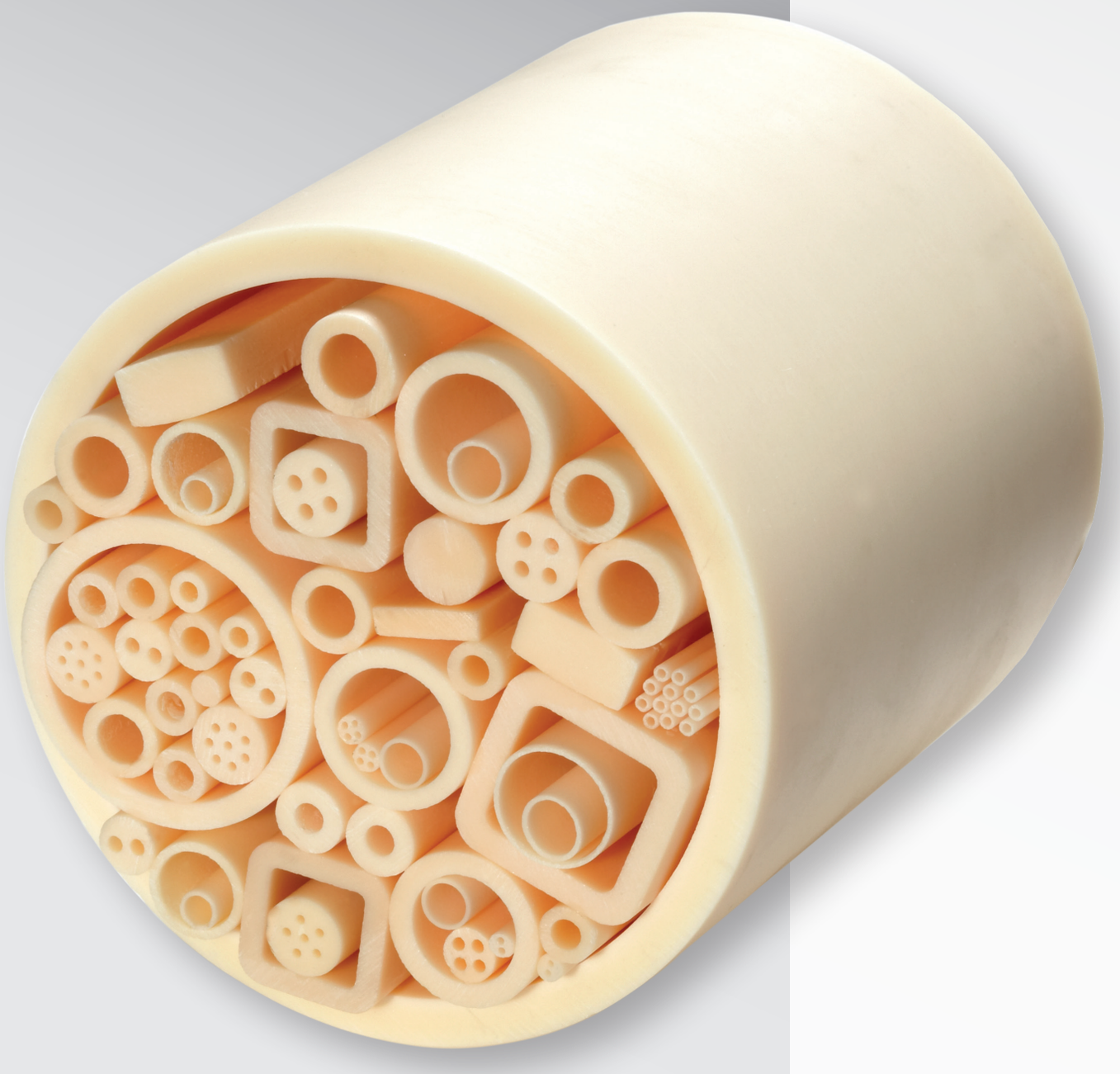
Dokument techniczny | Lipiec 2013
Dipl.-Min. Helmut Mayer

FRIALIT®-DEGUSSIT®
Ceramika Tlenkowa

Ceramika tlenkowa do zastosowań w technologii wysokotemperaturowej



Wstęp

Produkty z ceramiki tlenkowej od dziesięcioleci są uznanym standardem w technologii wysokotemperaturowej do zastosowań zarówno w przemyśle jak i w instytucjach badawczych. Najczęściej wykorzystywany materiał w tej technologii to tlenek glinu Al_2O_3, który jest praktycznie bezkonkurencyjny z uwagi na swoją cenę i wysoki współczynnik wydajności.

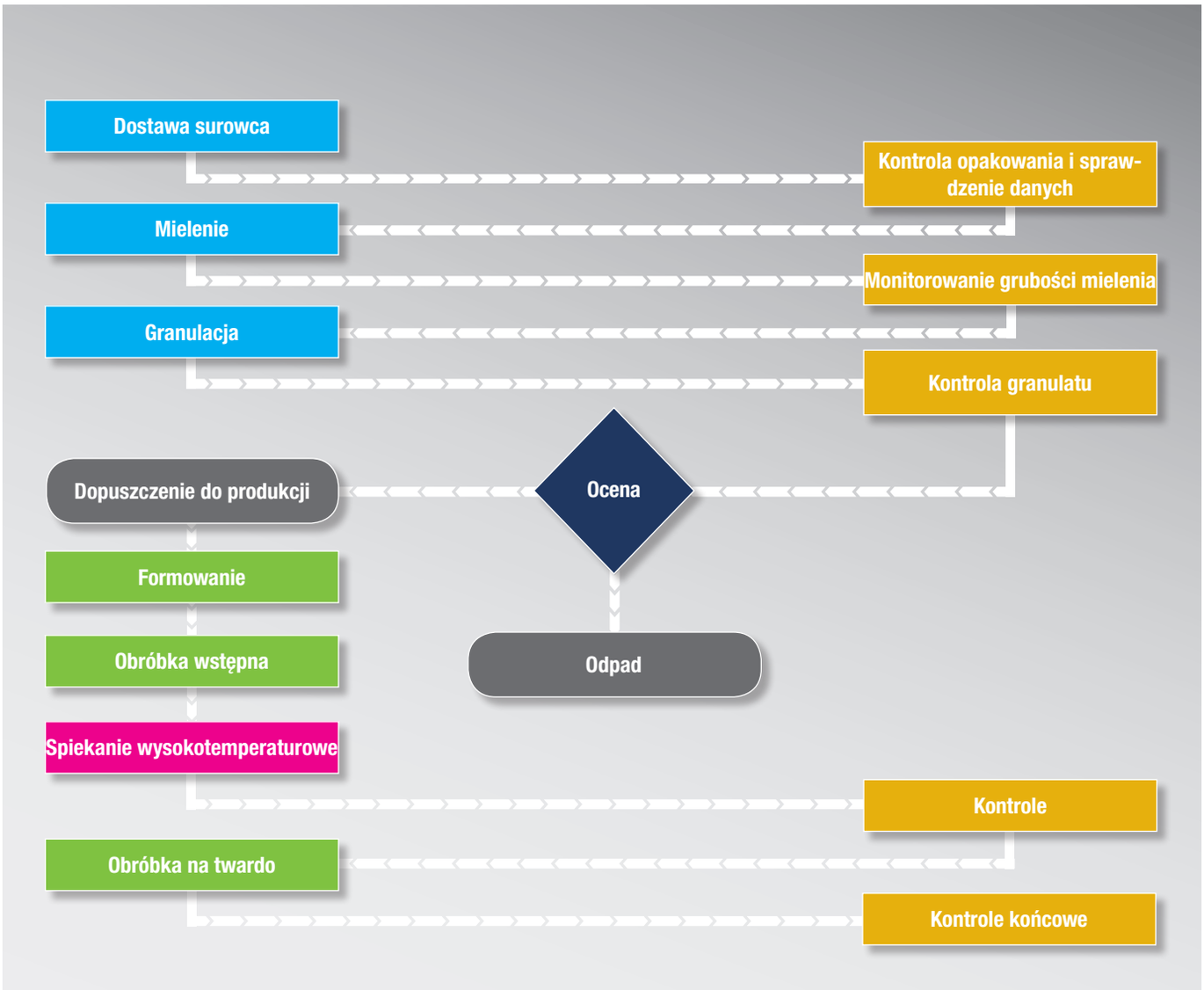
Jest to wynik szczególnego połączenia szerokiej dostępności odpowiednich materiałów w stosunkowo umiarkowanych cenach z szeregiem unikalnych właściwości, które mogą spełnić najbardziej złożone i zaawansowane technicznie wymagania.

Z tego powodu ceramika tlenkowa stosowana w technologii wysokotemperaturowej jest w większości przypadków wykonana z tlenku glinu Al_2O_3.

Od ponad 30 lat widoczne jest niezmiennie rosnące zapotrzebowanie na gęsto spiekaną ceramikę Al_2O_3 do zastosowań specjalnych w wysokiej temperaturze. Ze względu na ponadprzeciętne właściwości elektryczne ceramiki, stale wzrasta zainteresowanie tym materiałem, zwłaszcza w dziedzinie technologii pomiaru i kontroli.

Ten dokument przedstawia kilka charakterystycznych właściwości materiałów z grupy tlenkowej w odniesieniu do ich zastosowania w wysokich temperaturach.

1. Proces technologiczny i zapewnienie jakości



Rysunek 1: Proces technologiczny i zapewnienie jakości

Produkcja ceramiki tlenkowej do zastosowań wysokotemperaturowych przebiega zgodnie z procesem przedstawionym na Rysunku 1. Diagram ten pokazuje, że cały proces od dostawy surowca po produkt końcowy, jest ściśle połączony ze złożoną kontrolą materiału kwalifikującą jego przydatność do produkcji. Dopiero po szczegółowej, laboratoryjnej analizie surowca i weryfikacji próbek masy ceramicznej, wytwarzanej w rzeczywistych warunkach produkcji, podejmowana jest decyzja o dopuszczeniu danej partii materiału do dalszego przetwarzania. Dodatkowe, restrykcyjne procedury kontrole stosowane są na wybranych etapach procesu technologicznego gdzie monitorowane są wymagane właściwości materiału z uwzględnieniem konkretnego produktu docelowego. Te skrupulatne działania zapewniają niezmiennie ponadprzeciętną jakość materiałów i produktów. Stale wysoki poziom jakości gwarantuje audyt przeprowadzany przez akredytowane Biuro Certyfikacji, z cyklicznymi kontrolami co trzy lata. Dział ceramiki Friatec AG jest certyfikowany zgodnie z normą DIN EN ISO 9001 od stycznia 1996 roku oraz zgodnie z normą DIN EN ISO 9001: 2000 od stycznia 2001 roku. Jeżeli jest to wymagane, zawierane są również specjalne umowy z klientami, które wykraczają poza standardowe procedury kontrolne, w celu umożliwienia analizy ścieżki produkcji danych elementów aż do użytej partii surowca.

2. Materiały i ich właściwości

Właściwość	Zakres	Wymiar	Al_2O_3			ZrO_2
			DEGUSSIT AL23	DEGUSSIT AL24	DEGUSSIT AL25	DEGUSSIT FZY
Zawartość głównego składnika w materiale	-	Waga %	≥ 99.8	≥ 99.7	≥ 99.7	≥ 99.7
Gęstość	20 °C	g / cm^3	≥ 3.70	≥ 3.40	≥ 2.80	≥ 5.50
Porowatość otwarta	-	%	0	0 - 5	20 - 30	0
Średnia wielkość ziarna	-	µm	10	40	70	50
Twardość (Knoop 100 g)	20 °C	GPa	20	-	-	17
Wytrzymałość na ściskanie	20 °C	MPa	3500	1000	300	2000
Wytrzymałość na zginanie (sm)	20 °C	MPa	300	150	70	350
Moduł Younga	20 °C	GPa	380	-	-	165
Względna odporność na szok termiczny [1]	-	-	2 - 3	2	1	2
Termiczna granica zastosowań	-	°C	1950	1950	1950	1700
Ciepło właściwe	20 °C	J / (kg * K)	850	-	-	400
Przewodność cieplna	25 °C	W / (m * K)	34.9	27.8	-	3.0
Rozszerzalność cieplna	20 - 1000 °C	ppm / K	8.2	8.3	8.2	11.2
Wytrzymałość elektryczna	20 °C	kV / mm	≥ 30	-	-	-
Oporność właściwa	20 °C	Ω * cm	10^{14}	-	-	10^{10}
Względna zdolność emisyjna	-	%	21	-	-	-

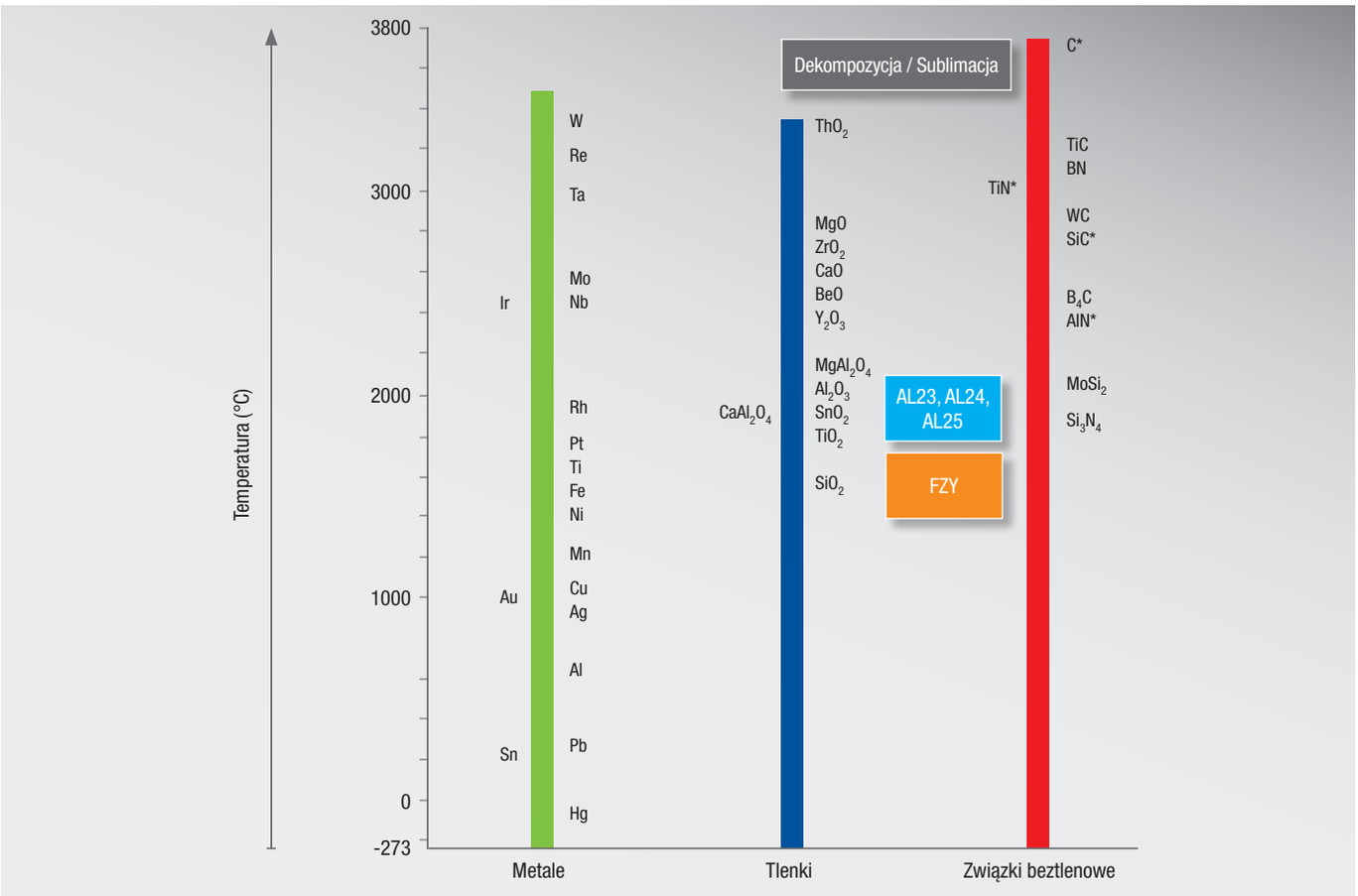
[1] 1 = wysoka, 5 = niska

Typowa charakterystyka ceramiki tlenkowej pozwala znaleźć jej zastosowanie w złożonych i wymagających obszarach. W technologii wysokotemperaturowej następujące właściwości są najistotniejsze przy doborze materiału:

- Wytrzymałość termiczna
- Stabilność wymiarowa
- Rozszerzalność cieplna
- Przewodność cieplna
- Odporność na szok termiczny
- Właściwości elektroizolacyjne
- Odporność na korozję

Powyższa tabela zestawia podstawowe właściwości wysokotemperaturowych materiałów FRIALIT-DEGUSSIT. Fundamenty tych cech determinują właściwości samego czystego tlenku oraz struktura krystaliczna materiału ceramicznego. Podczas gdy struktura tlenku glinu Al_2O_3 w odmianie α nie ulega zmianie aż do punktu topnienia wynoszącego 2050 °C, w przypadku tlenku cyrkonu ZrO_2 zachodzą dwie odwracalne zmiany struktury przy normalnym ciśnieniu [1]. Granica pomiędzy odmianą jednoskośną (j) a tetragonalną (t) znajduje się w przedziale 950 °C ÷ 1200 °C, natomiast granica pomiędzy fazami tetragonalną a regularną (r) występuje przy około 2370 °C. Temperatura topnienia jest osiągana przy około 2370 °C. Zamiana faz z tetragonalnej (t) w jednoskośną (j), t→j, wiąże się z przyrostem objętości sieci krystalicznej o około 4 % , z tego powodu produkcja ceramiki bez pęknięć, z czystego tlenku cyrkonu ZrO_2, przy zastosowaniu surowców dostępnych w handlu, jest do tej pory niemożliwa. Poprzez dodatek kationów trójwartościowych takich jak Y^{3+}, odmiana regularna struktury materiału jest rozszerzona do temperatur otoczenia. W pełni stabilny tlenek cyrkonu (typ FSZ) uzyskuje się poprzez domieszkę minimum 8 % mol Y_2O_3.
DEGUSSIT FZY jest stabilizowany dodatkiem około 5 % mol Y_2O_3. Ten tak zwany częściowo stabilizowany tlenek cyrkonu (typ PSZ) wyróżnia się w porównaniu z typem FSZ wyższą wytrzymałością i odpornością na szok termiczny. Jest to wynik termodynamicznej separacji tetragonalnego jądra w sieci regularnej, która zaczyna się w trakcie spiekania w fazie ochładzania przy przejściu granicy przemiany r→t. Dzięki kontroli procesu spiekania zasięg fazy tetragonalnej może być ograniczany do tego stopnia, że konwersja faz tetragonalnej w jednoskośną t→j może być tłumiona. Tym samym osiąga się strukturę krystaliczną, która pod wpływem sił ściskających, jest bardziej wytrzymała i odporna na szok termiczny w porównaniu z typem FSZ.

2.1 Właściwości termiczne i termo-mechaniczne



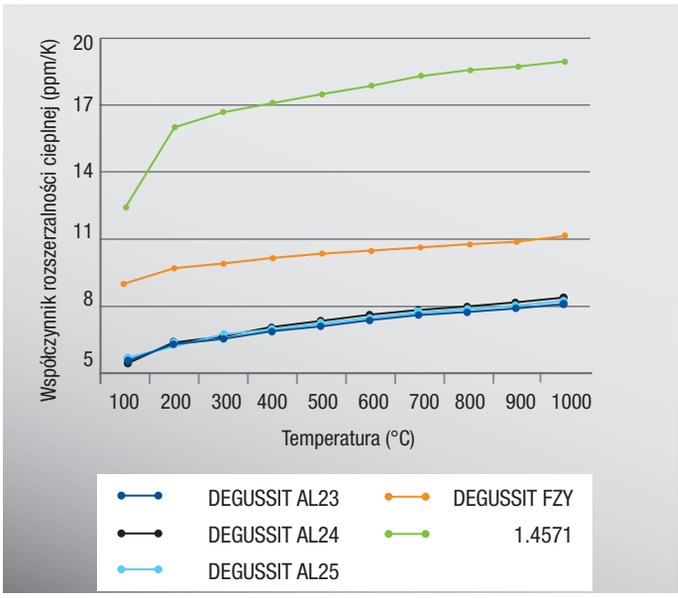
Rysunek 2: Punkty topnienia, sublimacji i rozkładu

Na Rysunku 2 przedstawiono punkty topnienia, sublimacji i rozkładu wybranych metali, tlenków i związków beztlenowych. W każdej z poszczególnych grup można wyróżnić materiały charakteryzujące się bardzo wysoką odpornością na temperaturę. Materiały te jednak, z wyjątkiem kilku metali z grupy platynowców, nie są stabilnie odporne w utleniającej atmosferze w temperaturach powyżej 1500 °C. W takich warunkach ceramika z tlenku glinu Al_2O_3 i stabilizowanego tlenku cyrkonu ZrO_2, jest jedynym odpowiednim materiałem.

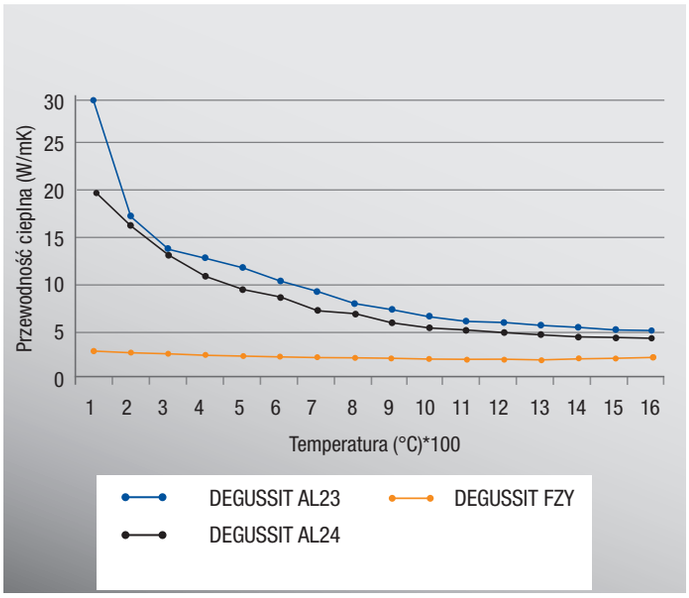
Maksymalna temperatura pracy ceramiki tlenkowej jest przeważnie niższa od temperatury dla czystych tlenków. Wynika to z rodzaju handlowanego surowca, zawierającego domieszki innych substancji jak Ca, Mg, Si bądź Fe. W wysokiej czystości materiałach FRIALIT-DEGUSSIT, zawartość tych substancji nie przekracza 0,2 %. W przypadku gdy substancje te nie rozpuszczają się w strukturze krystalicznej materiału , gromadzą się one, w czasie procesu spiekania, na granicach ziaren struktury krystalicznej. Materiał na granicy ziaren występuje często w fazie krzemianu, którego temperatura topnienia jest niższa niż temperatura topnienia czystych tlenków. Dlatego w wyniku mechanicznych napięć następuje proces deformacji materiału na skutek poślizgu granic ziaren już w niższych temperaturach, poniżej punktu topienia czystego tlenku. Jednak do zastosowań praktycznych w temperaturach poniżej 1000 °C, tendencja pełzania struktury krystalicznej materiału może być pomijana [2].

Stabilność wymiarową wyrobów ceramicznych uzyskuje się poprzez zwiększenie wielkości ziaren w strukturze oraz zwiększenie porowatości, zmniejszając tym samym możliwe płaszczyzny ślizgowe. Taki rodzaj materiału reprezentują DEGUSSIT AL24 i DEGUSSIT AL25.

Granice termiczne zastosowań tlenków są z reguły obniżone w atmosferze redukcyjnej. Mimo to tlenek glinu Al_2O_3 jest stabilny również w takich warunkach do temperatury około 1700 °C [3]. Warunki zastosowań ceramiki tlenkowej w fabrykach często wymagają łączeń ceramiki z metalami. W takich przypadkach dopasowanie właściwości termicznych materiałów będących w kontakcie ze sobą jest kluczowe dla niezawodności całej konstrukcji.



Rysunek 3: Rozszerzalność cieplna ceramiki FRIALIT-DEGUSSIT i stali nierdzewnej



Rysunek 4: Przewodność cieplna ceramiki FRIALIT-DEGUSSIT

Rysunek 3 przedstawia rozkład współczynnika rozszerzalności cieplnej materiałów DEGUSSIT AL23, AL24, AL25, FZY i stali nierdzewnej 1.4571 w funkcji temperatury. Widoczne są wyraźne różnice pomiędzy ceramiką Al_2O_3 a ZrO_2 , jak również między ceramiką ogółem a stalą nierdzewną. Ze względu na wysoką wytrzymałość na ściskanie ceramiki, niezawodne wiązania konstrukcyjne ze stalą i innymi metalami o wysokim współczynniku rozszerzalności cieplnej, jak np. stopami niklu Incoloy, powinny być projektowane tak, aby w warunkach pracy elementu, na ceramikę działały siły ściskające oraz, co najwyżej, pomijalnie małe naprężenia rozciągające. Zgodnie z Rysunkiem 3 w przykładowej rurce kompozytowej ceramika – metal, element ceramiczny powinien być umieszczony wewnątrz metalowej rurki.

Jak pokazano na Rysunku 4 , przewodność cieplna tlenku glinu Al_2O_3 różni się od przewodności cieplnej tlenku cyrkonu ZrO_2. DEGUSSIT AL23 posiada najwyższy współczynnik przewodzenia ciepła w temperaturze otoczenia, w porównaniu z innymi materiałami ceramicznymi. Jednak wraz ze wzrostem temperatury otoczenia, współczynnik ten konsekwentnie maleje. Ze względu na wyższy stopień porowatości DEGUSSIT AL24 w mniejszy stopniu przewodzi ciepło, ale zachowuje się podobnie do DEGUSSIT Al23 przy wzroście temperatury.

Tlenek cyrkonu ZrO_2 natomiast ma względnie niższy współczynnik przewodzenia ciepła, jednak jego wartość pozostaje niezmienna wraz ze wzrostem temperatury otoczenia. Dlatego ten typ materiału idealnie nadaje się do zastosowań w izolacji termicznej.

Stopień odporności materiałów ceramicznych na szok termiczny jest determinowany po pierwsze przez rodzaj materiału, a następnie przez jego porowatość i kształt.

W stałych warunkach materiały ceramiczne są generalnie mniej wrażliwe na szok wysokotemperaturowy niż na schładzanie. Ponieważ, w przypadku przepływu określonej ilości ciepła przez ścianki ceramiki, powierzchnia zewnętrzna poddawana jest działaniom sił ściskania przy nagrzewaniu oraz siłom rozciągającym w czasie schładzania, zachowanie ceramiki tlenkowej jest głównie definiowane poprzez jej wytrzymałość na ściskanie.

Odporność na szok termiczny ceramiki może być znacznie zwiększona poprzez ukierunkowane zwiększenie porowatości struktury materiału. Ze względu na wyższą zawartość porów w strukturze ceramika DEGUSSIT AL24 jest zatem bardziej odporna na nagłe zmiany temperatury, niż DEGUSSIT AL23.

2.2 Właściwości elektryczne

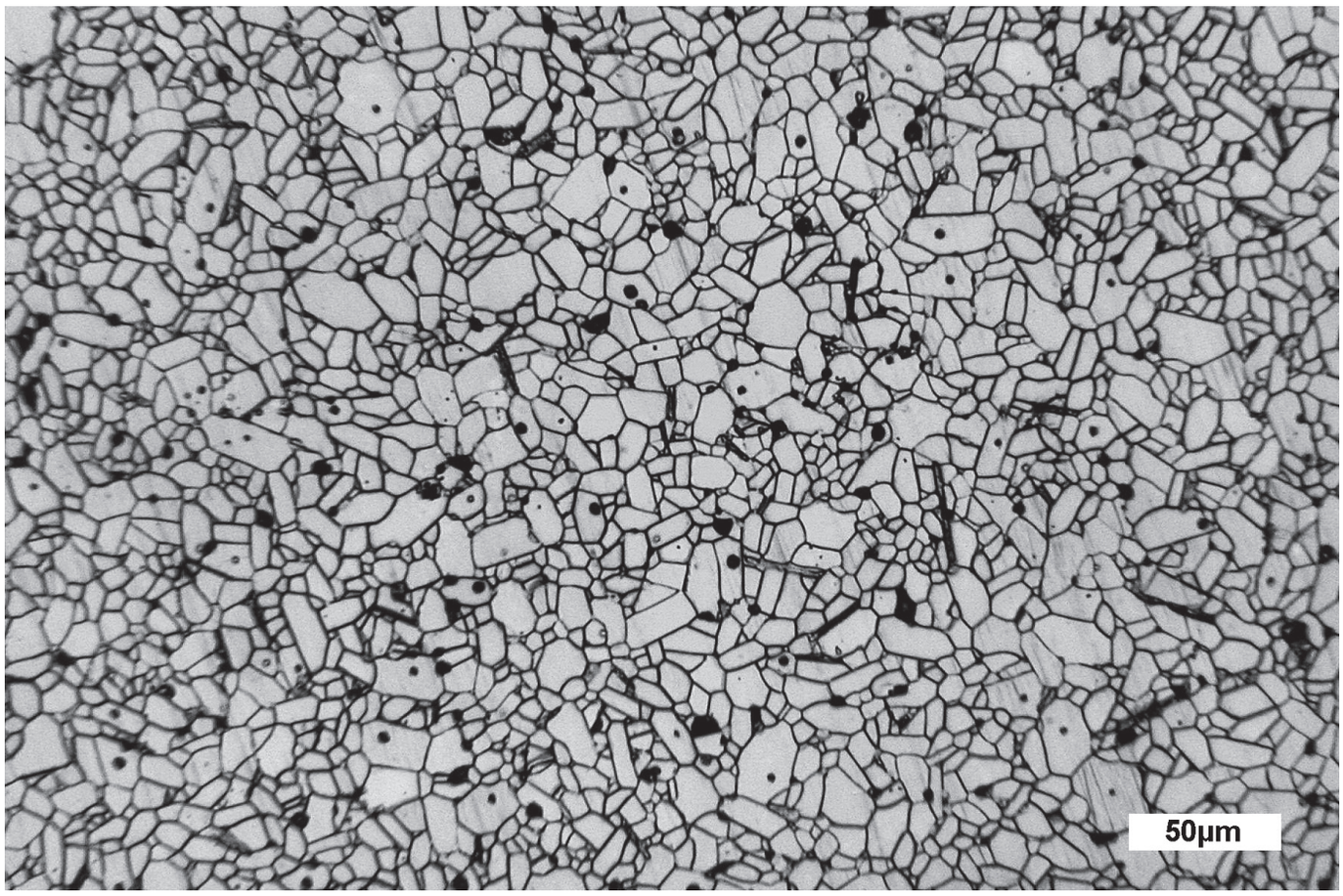
DEGUSSIT AL23 to materiał izolujący elektrycznie, wykonany z wysokiej czystości tlenku glinu Al_2O_3 należący do klasy C799 zgodnie z normą DIN EN 60672 [4]. W temperaturze otoczenia jego właściwy opór elektryczny wynosi 1014 Ω*cm. Opór ten maleje wraz ze wzrostem temperatury np. w temperaturze 400 °C wynosi 1011 Ω*cm, aż do temperatury ponad 1600 °C gdzie osiągany jest próg przewodności elektrycznej (106 Ω*cm). Tym samym produkty wykonane z DEGUSSIT AL23 przez wiele dziesięcioleci znajdowały zastosowanie jako niezawodne komponenty do podpór przewodników ciepła i termopar.

Wspomniane wyżej domieszkowanie tlenku cyrkonu ZrO_2, trójwartościowymi kationami, takimi jak Y^{3+} w na przykład DEGUSSIT FZY, wymaga częściowej wady cząsteczkowej struktury jonów tlenu dla neutralności ładunku elektrycznego sieci krystalicznej.

Jest to warunek wstępny dla przewodności tlenu O_2 przez tlenek cyrkonu ZrO_2 i dla jego zastosowania jako stałego elektrolitu w czujnikach tlenowych [5]. Materiał ten jest niemal idealnym przewodnikiem jonów w przedziale temperaturowym 500 °C a 1000 °C. Z tego powodu DEGUSSIT FZY jest często stosowany jako elektrolit w czujnikach tlenowych ogrzewanych zewnętrznie w temperaturach pomiędzy 700 °C a 800 °C.

Właściwy opór elektryczny DEGUSSIT FZY na tym poziomie temperatur wynosi około 80-40 Ω*cm. Dodatkowo przewodność jonowa materiału współwystępuje z przewodnością elektryczną w temperaturach przekraczających 1000 °C. Ma to jednak znaczenie podrzędne do zastosowań DEGUSSIT FZY jako komponentu w czujnikach tlenowych ponieważ jego żywotność w temperaturach powyżej 1000 °C nie jest przez to ograniczana.

2.3 Odpornośc na korozję



Rysunek 5: Mikrostruktura materiału DEGUSSIT AL23

Ceramika tlenkowa jest często poddawana działaniom środowisk korozyjnych w procesach topnienia czy z substancji gazowych powstałych np. podczas obróbki szkła. Oprócz dwóch skrajności – takich jak całkowity brak korozji lub szybkie zniszczenie materiału – należy zwracać uwagę na selektywne ataki na granice ziaren w strukturze krystalicznej materiału. W tym miejscu gromadzą się substancje, które jak wspomniano wyżej nie rozpuściły się w strukturze podczas procesu spiekania, lub oddzieliły się od struktury materiału podczas procesu schładzania z temperatury spiekania. W wyniku odmiennej budowy faza międzykrystaliczna charakteryzuje się odmienną reakcją na środowisko korozyjne niż sam kryształ. Procesy korozyjne można opóźnić poprzez wprowadzenie czystej struktury krystalicznej materiału i tym samym zwiększanie żywotności ceramiki. Przy zastosowaniu materiału ceramicznego o wyjątkowej czystości 99.9 % Al_2O_3 (FRIALIT 99,9) można uzyskać znaczący wzrost odporności na korozję pracującego elementu. Jako typowy przykład odporności na korozję na Rysunku 5 przedstawiono strukturę ceramiki DEGUSSIT AL23. Ceramika tlenkowa z tlenku glinu Al_2O_3 i częściowo stabilizowanego tlenku cyrkonu ZrO_2 jest odporna na działanie większości metali. Jedyny wyjątek stanowią metale o wysokim powinowactwie tlenowym, takie jak tytan Ti czy cyrkon Zr, które mogą bezpośrednio reagować z materiałem bazowym ceramiki. Ta właściwość, będąca wadą z punktu widzenia odporności na korozję, jest również zaletą wykorzystywaną dzisiaj do procesu aktywnego lutowania ceramiki z metalem uzyskując wysoko próżniowo szczelne elementy z Al_2O_3 i ZrO_2 [6]. Oporność na obojętne metale roztopione może być zapewniona poprzez zapobieganie powstawaniu tlenków w warunkach stosowania ceramiki. Dlatego proces topnienia należy przeprowadzać w atmosferze redukcyjnej lub atmosferze gazów obojętnych. Porowata ceramika również nadaje się do zastosowań w wysokotemperaturowych naczyniach laboratoryjnych, gdyż większość czystych, obojętnych metali ma charakter niezwilżający.

Z reguły, ceramika tlenkowa jest mniej odporna na topione tlenki niż na topione metale. Generalnie przy użyciu ceramiki tlenkowej powinny być zawsze brane pod uwagę inne czynniki takie jak ciśnienie, skład atmosfery, lokalizacja środowiskowa (komora topnienia, komora gazowa) ponieważ już małe zmiany parametrów tych czynników mogą znacznie przedłużyć bądź skrócić żywotność danej części.

3. Przykłady produktów



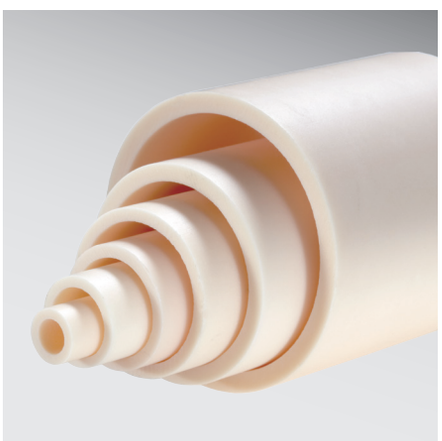
Rury o przekroju prostokątnym dla przemysłu drukarskiego



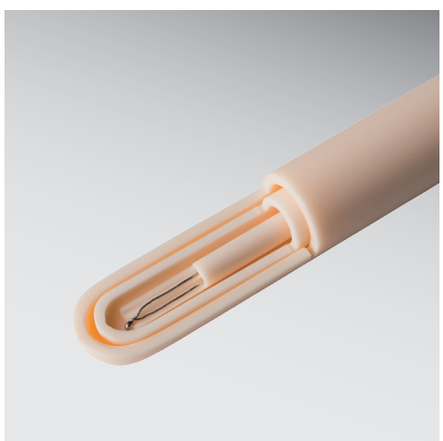
Osłony termiczne dla przemysłu szklarskiego i metalurgii



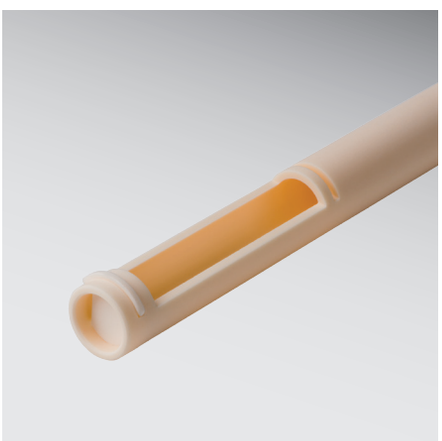
Czujniki tlenowe do pomiarów w gazach



Izolatory termiczne dla technologii wysokotemperturowych



Termopara



Rurka dilatometryczna

Wysokiej czystości ceramika tlenkowa Al_2O_3 produkcji Friateca znajduje zastosowanie w wielu obszarach ze względu na wytrzymałość temperaturową i stabilność wymiarową jak również na pozostałe właściwości mechaniczne, elektryczne i chemiczne. Poniższe przykłady zastosowań wyraźnie ilustrują wysoki potencjał ceramiki Frialit Degussit:

- osłony i kapilary dla termopar
- koraliki izolacyjne
- podpory przewodników ciepła
- rury dyfuzyjne
- wkładki do pieców (płyty, kapsuły)
- elementy pieców do spalania
- naczynia laboratoryjne (tygle, łódki, tace do wyżarzania) do rozpuszczania, topienia i analizy termicznej
- komponenty dylatometrów (rurki, płytki, pręty)

DEGUSSIT FZY jest używany jako gęsto spiekany częściowo stabilizowany tlenek cyrkonu ZrO_2 w technologii wysokotemperaturowej głównie ze względu na przepuszczalność jonową. Rury z DEGUSSIT FZY są wykorzystywane głównie do pomiarów i kontroli procesów spalania w piecach, monitorowania wysokiej czystości atmosfer gazowych i procesów koksowania, ale są również używane w tyglach do produkcji monokryształów i w nadprzewodnikach ceramicznych.

Referencje

[1] Stevens,R.: Zirconia and Zirconia Ceramics. Magnesium Electron Publication No. 113, 2nd Edition (1986), 56 p.

[2] Informationszentrum Technische Keramik (IZTK): Brevier technische Keramik. Fahner Verlag, Lauf (2003), 283 p.

[3] Lay, L.: Corrosion Resistance of Technical Ceramics. National Physical Laboratory, 2nd Edition (1991), 162 p.

[4] DIN EN 60672: Keramik- und Glasisolierstoffe. VDE – Verlag Berlin, Offenbach (1999)

[5] Rickert, H.: Feste Ionenleiter – Grundlagen und Anwendungen. Angew. Cem. 90 (1978), 38 – 43.

[6] Nicholas, M.G.: Joining of Ceramics. Chapman & Hall, 1. Auflage (1990), 215 s.

FRIATEC Aktiengesellschaft
Ceramics Division
Dipl.-Min. Helmut Mayer
Head of Development
Steinzeugstraße 50
68229 Mannheim
Tel: +49 621 486-1406
Fax: +49 621 486-251406
helmut.mayer@friatec.de
www.friatec.de