

Aliaxis
UTILITIES & INDUSTRY

FRIATEC

DOKUMENT TECHNICZNY

WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE ZAAWANSOWANEJ CERAMIKI CYRKONOWEJ (TLENKU CYRKONU ZRO_2)

Dr. A. Reckziegel, FRIATEC AG, Mannheim

Wersja 2015

WSTĘP

Ceramika tlenku cyrkonu ZrO_2 należy do najstarszych materiałów z grupy ceramiki tlenkowej, jednak dopiero stosunkowo niedawno została dopracowana do postaci materiału o wysokiej wydajności. Obecnie z tlenku cyrkonu wykonuje się zaawansowane materiały o specjalnych właściwościach elektrycznych i mechanicznych.

Dokument ten opisuje rozwój ceramiki cyrkonowej i jej najważniejsze odmiany. Wyjaśnia również mechanizmy jej działania i przedstawia nowoczesne zastosowania.

POCZĄTKI

Około 80 lat temu, przy początkach wytwarzania ceramiki tlenkowej, głównie używanym materiałem ceramicznym był tlenek cyrkonu jak również tlenek glinu i tlenek magnezu. Już wtedy możliwe było uniknięcie szczególnej przeszkody w produkcji gęstego, spiekanego bez pęknięć tlenku cyrkonu (tj. odwracalnej przemiany fazowej z jednoskośnej do tetragonalnej przy ok. 1100 °C, która wykazuje zwiększanie objętości w trakcie chłodzenia do temperatury poniżej punktu transformacji i regresję fazy jednoskośnej) poprzez dodawanie do nich specjalnych dodatków, tak zwanych stabilizatorów. Produkcję komercyjną pierwszych tego typu materiałów rozpoczęto w 1928 roku [1]. Materiały te stabilizowane były przy użyciu MgO lecz osiągały one względnie niską gęstość. Pierwszymi produktami cyrkonowymi były tygle do topienia metali gdzie wymagana była odporność na tak wysoką temperaturę, że konkurencyjny glin nie mógł być już stosowany. W późniejszym okresie jako stabilizator z powodzeniem używany był CaO, będąc alternatywą dla MgO i jego produktów, z ograniczeniem zastosowania w wysokiej temperaturze przez prawie kolejne 30 lat.

Pierwszy wykaz materiałów ceramiki tlenkowej, także tych wykonanych z tlenku cyrkonu ZrO_2, został przedstawiony po II wojnie światowej [2]. Późniejsze, bardziej szczegółowe wydania, kładły większy nacisk na właściwości materiałów ZrO_2 [3]. W tamtych czasach pożądana struktura została opisana jako całkowicie stabilizowana tzn. z dodatkiem takiej ilości stabilizatora ile było konieczne w celu uzyskania wszystkich odmian ZrO_2 w stabilnej fazie sześciennej, w temperaturze pokojowej. Wymagało to zawartości 8 ÷ 10 %mol konwencjonalnych stabilizatorów. Jednakże w porównaniu ze spiekanym tlenkiem glinu, całkowicie stabilizowane materiały ZrO_2 wykazywały pewne wady, takie jak: dużo mniejsza wytrzymałość mechaniczna i mniejsza odporność na zmiany temperatury. Materiały cyrkonowe, ograniczone tylko do zastosowań wysokotemperaturowych, przez wiele lat funkcjonowały w cieniu tlenku glinu Al_2O_3. Dopiero 35 lat temu na nowo odkryte właściwości, uzyskane poprzez zmianę rodzaju i ilości stabilizatorów, doprowadziły do przełomu, ponownej akceptacji i rozwoju tych materiałów.

WŁAŚCIWOŚCI NOWOCZESNYCH MATERIAŁÓW CYRKONOWYCH ZrO_2

Obecnie, materiały ceramiczne o wysokiej wydajności utożsamia się z materiałami, których zakres charakterystycznych właściwości, takich jak odporność na korozję i wysoką temperaturę został uzupełniony o nowe właściwości, takie jak wysoka stabilność wymiarowa, twardość i wytrzymałość mechaniczna, które do tej pory kojarzyły się tylko z metalami. Ponadto poprzez specjalne własności elektryczne, magnetycznie i termiczne materiały te znalazły wiele nowych, innowacyjnych zastosowań. W zależności od głównego zastosowania, ceramika techniczna o wysokiej wydajności może być podzielona na ceramikę funkcjonalną (funkcje elektryczne lub magnetyczne) oraz tak zwaną ceramikę strukturalną lub ceramikę inżynieryjną (funkcja mechaniczna). W wielu przypadkach istnieje możliwość oferowania materiału o wybranej kombinacji właściwości dostosowanej pod konkretne wymagania. Szczegółowe raporty o możliwych grupach właściwości dostarczają podręczniki o ceramice technicznej [4]. Dotyczy to w szczególności współczesnych materiałów ZrO_2 opisanych poniżej.

ELEKTROLITY STAŁE

Początkowo, stabilizację tlenku cyrkonu przeprowadzono tylko po to by zapobiec przemianie fazowej. Powstałe w procesie stabilizacji efekty uboczne spowodowały rozwój kluczowych produktów ceramicznych, których zastosowanie jest o wiele bardziej znaczące niż wcześniejsze, konwencjonalne zastosowanie wysokotemperaturowe. Podczas stabilizacji jony cyrkonu Zr zastąpione są jonami stabilizatora. Jako że jony stabilizatora mają niższy ładunek elektryczny od jonów cyrkonu, w częściowo krystalicznej strukturze jonów tlenu tworzą się wakaty. W wyższych temperaturach, jony tlenu dyfundują przez te wakaty w strukturze tworząc nowe luki skutkujące powstaniem tzw. stałego elektrolitu z przewodnictwem jonów tlenu. Efekt ten pozwala na pomiar stężenia tlenu. Poza opisanymi powyżej stabilizatorami z tlenków metali ziem alkalicznych (CaO i MgO), tlenek metali ziem rzadkich Y_2O_3 (tlenek itru), okazał się w szczególności odpowiedni do tego zastosowania. Materiały stabilizowane tlenkiem itru Y_2O_3 mogą być stosowane we względnie niskich temperaturach i w warunkach silnie korozyjnych. W materiałach w pełni stabilizowanych osiąga się najwyższą przewodność elektryczną jednak należy wtedy uwzględniać ich niską wytrzymałość mechaniczną i odporność na zmiany temperatur. Ta maksymalna przewodność elektryczna wymagana jest tylko w zastosowaniach specjalnych, takich jak ogniwa paliwowe. Do wyznaczenia stężenia tlenu wystarczająca jest mała przewodność elektryczna w celu pomiaru różnicy potencjałów elektrycznych. Dlatego też praktycznie zawsze możliwa jest praca z częściowo stabilizowanymi materiałami, które wykazują lepsze właściwości mechaniczne niż materiały w pełni stabilizowane. Częściowo stabilizowane materiały uzyskuje się poprzez dodanie stabilizatorów w ilości mniejszej niż to konieczne do zapewnienia spójnej struktury sześciennej. W wytworzonych w ten sposób strukturach tylko część kryształów znajduje się w stabilnej fazie sześciennej a reszta pozostaje zdolna do przekształcenia pomiędzy fazą jednoskośną poniżej temperatury przemiany a fazą tetragonalną powyżej temperatury przemiany. W porównaniu do w pełni stabilizowanych materiałów stwierdzono znacznie zwiększoną wytrzymałość i / lub odporność na zmiany temperatury materiałów częściowo stabilizowanych, które początkowo były wytwarzane mniej lub bardziej przypadkowo.

Z biegiem czasu opanowana została produkcja komponentów ceramicznych bez pęknięć pomimo wzrostu objętości podczas przekształcenia niestabilizowanej fazy częściowej materiału. Początkowa przemiana fazowa podczas chłodzenia w określonych warunkach, wprowadzająca wiele obaw, w dużym stopniu odpowiada za wzrost wytrzymałości mechanicznej, co omówiono w następnym rozdziale.

MATERIAŁY O WYSOKIEJ WYTRZYMAŁOŚCI NA SKUTEK TRANSFORMACJI FAZ

Mechanizm wzmacniania poprzez przeminę fazową materiału cyrkonowego ZrO_2 pozwolił na osiągnięcie wytrzymałości mechanicznej niedostępnej dotąd dla ceramiki. Istotna wiedza została zdobyta podczas prac rozwojowych nad metalami prowadzonych przez Instytut Maxa Plancka MPI w Stuttgarcie [5, 6].

W uproszczeniu, mechanizm ten może być opisany następująco: cząstki tetragonalne poniżej krytycznej wielkości (znacznie poniżej 1 µm) mogą być utrzymywane w tej postaci w gęsto spiekanej strukturze aż do temperatury pokojowej, jednak tylko w stanie metastabilnym. Mikropęknięcia powstałe na skutek naprężeń strukturalnych oraz wpływ sił na cząstki powodują przemianę w stabilną fazę jednoskośną. Przemiana ta uwalnia energię, która spowalnia wzrost pęknięć lub dzieli pęknięcia na mniejsze, mniej niebezpieczne. Jest to przyczyna wzrostu wytrzymałości materiału. Osiągalny wymiar wytrzymałości zależy od potencjału transformacji tych metastabilnych cząstek tzn. od: ich struktury wewnętrznej z odpowiadającymi atomami stabilizującymi, ich wielkości i struktury matrycy, od rodzaju i ilości stabilizatora, wielkości ziaren materiału surowego ZrO_2, pozostałych zanieczyszczeń, kontroli temperatury podczas ogrzewania, chłodzenia i spiekania.

W tabeli 1 porównano wybrane właściwości wzmacnianej przez przemianę fazową ceramiki cyrkonowej ZrO_2 o wysokiej wydajności z konwencjonalnymi materiałami ceramicznymi, znanymi wcześniej jako ceramika tlenkowa oraz z metalicznymi materiałami budowlanymi. Szeroki wachlarz właściwości wzmacnianej przez przemianę fazową ceramiki cyrkonowej oparty jest na wielu możliwych do osiągnięcia odmianach tego materiału. Po pierwsze można rozróżnić dwoma podstawowe materiały cyrkonowe: typ PSZ i typ TZP. PSZ oznacza z angielskiego Partially Stabilized Zirconia tj. częściowo stabilizowany tlenek cyrkonu, natomiast TZP oznacza Tetragonal Zirconia Polycrystals tj. polikrystaliczny tetragonalny tlenek cyrkonu. Oba te materiały zasadniczo rozróżniają warunki mikrostrukturalne. Ponadto, każdy materiał podstawowy może być dodatkowo modyfikowany w celu zapewnienia odpowiednich kombinacji właściwości.

Materiały o gęstej strukturze	Twardość[1] Mohs	Wytrzymałość na zginanie[1] N/mm	Moduł Younga E[1] 10^5 N/mm	Przewodność cieplna[1] W/mK	Rozszerzalność cieplna[2] 10^{-6} K	Odporność na zmiany temperatury
porcelana, kamionka	7 ÷ 8	50 ÷ 150	1 ÷ 2	1 ÷ 5	4,5 ÷ 6	średnia do dobra
ceramika tlenkowa z Al_2O_3	około 9	250 ÷ 500	3,5 ÷ 4	około 30	około 7,5	średnia
całkowicie stabilizowany ZrO_2	około 7	100 ÷ 200	około 2	około 3	około 9,5	zła
częściowo stabilizowany ZrO_2	około 7	300 ÷ 1500	około 2	około 3	około 11	dobra do bardzo dobra
Stal wysokiej wytrzymałości	6 ÷ 8	1000 ÷ 2000	około 2	około 50	około 16	bardzo dobra

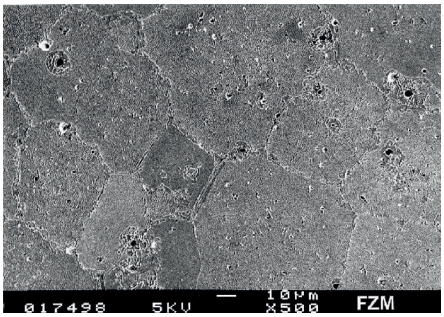
Tabela 1: Porównanie materiałów, zakres właściwości

[1] w temperaturze pokojowej

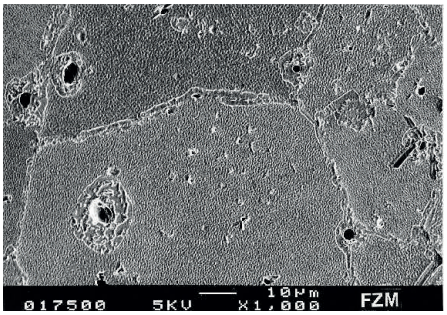
[2] w temperaturze pokojowej, w zakresie do około. 600 °C

MATERIAŁ CYRKONOWY TYPU PSZ

Początkowo termin PSZ określał częściowo stabilizowany tlenku cyrkonu ZrO_2 i do pewnego stopnia nadal jest on używany dla niecałkowicie stabilizowanych materiałów. Jednak niniejszy artykuł stosuje ten termin tylko w stosunku do konwencjonalnego, częściowo stabilizowanego materiału jak przyjęto w literaturze. Te konwencjonalne materiały zawierają metastabilne, przekształcalne cząsteczki w postaci drobnych krystalicznych wytrąceń ≤ 0,1 µm w sześciennych kryształach o wielkości ok. 50 µm. Ten rodzaj materiału był już wytwarzany doświadczalnie za pomocą różnych procesów stabilizujących przed wyjaśnieniem konkretnych mechanizmów działania. Metody produkcyjne są dobrze znane z praktyki i teorii: spiekanie w temperaturze, która pozwala na istnienie tylko fazy sześciennej (wymagana temperatura > 1700 °C, co pozwala na powstawanie gruboziarnistej struktury krystalicznej), zdefiniowane chłodzenie lub hartowanie, a następnie odpuszczanie w wybranych zakresach temperatury, powodujące wytrącanie się cząstek metastabilnych w kryształach sześciennych. Techniczne know-how producentów precyzyjnie określa wymagane warunki do wytworzenia tych cząstek o optymalnej wielkości i w maksymalnej ilości. W zależności od rodzaju obróbki termicznej, możliwe jest wytwarzanie materiałów z najlepszą możliwą wytrzymałością mechaniczną lub materiałów, które mają szczególnie wysoką odporność na zmiany temperatury przy stosunkowo niskiej wytrzymałości mechanicznej. Ten rodzaj materiału został zoptymalizowany przez australijski zespół badawczy, w szczególności w odniesieniu do maksymalnej wytrzymałości i odporności na zmiany temperatury [7, 8, 9]. Rysunek 1 pokazuje warunki strukturalne wewnątrz materiału stabilizowanego w ten sposób przy użyciu MgO, tak zwany Mg-PSZ. Rysunek 2 przedstawia powiększony obszar rysunku 1. Powierzchnia dużych kryształów wyraźnie ukazuje drobnoziarnistą strukturę wynikającą z wspomnianych wyżej bardzo drobnych wytrąceń.



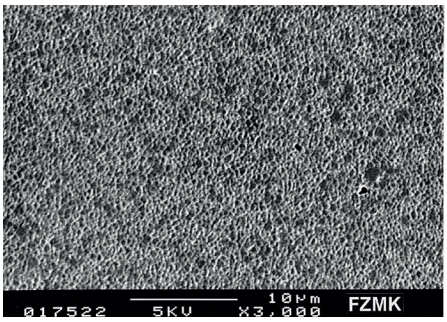
Rysunek 1. Warunki strukturalne wewnątrz materiału Mg-PSZ



Rysunek 2. Powiększenie obszaru rysunku 1.

MATERIAŁ CYRKONOWY TYPU TZP

Materiały te zostały opracowane zgodnie z zebranymi informacjami na temat mechanizmów przekształceń przez hartowanie. Zasadnicza idea opiera się na spostrzeżeniu, że co najmniej wewnątrz materiału powinno być możliwe wytworzenie gęstej struktury wykorzystując bardzo niewielkie tetragonalne krystality, które są utrzymywane w stanie metastabilnym do temperatury pokojowej i w ten sposób są utrzymywane w dostępności do przemiany przez hartowanie (stąd nazwa TZP). Pomysł ten został zrealizowany przy użyciu niezwykle drobnokrystalicznych, chemicznie wytrąconych materiałów ZrO_2 zawierających równomiernie rozłożony stabilizator (do tej pory głównie tlenek itru Y_2O_3). Pozwala to na spiekanie bardzo gęstej struktury gdzie wszystkie krystality są poniżej krytycznej wielkości. Struktura ta nie byłaby w stanie utrzymać cząstki metastabilnej tetragonalnej w temperaturze pokojowej, jeśli krystality przekraczałyby wielkość krytyczną. Po udanej produkcji materiałów TZP z prawie 100% udziałem metastabilnych tetragonalnych ziaren, stało się jasne, że pozwoli to na znaczny wzrost wytrzymałości typów PSZ (gdzie tylko część struktury może przyjąć formę metastabilnych tetragonalnych wytrąceń). Rysunek 3 pokazuje, optymalną strukturę, przykład tak zwanego typu Y-TZP. Pierwsze badania udowadniające opisaną zasadę zostały po raz pierwszy przeprowadzone przez amerykańskie zespoły badawcze [10, 11, 12]. Jednak to japońscy naukowcy jako pierwsi zaczęli praktycznie wykorzystywać ten materiał.



Rysunek 3: optymalna struktura na przykładzie Y-TZP

MOŻLIWOŚCI I OGRANICZENIA

Tabela 2 przedstawia główne różnice między typami materiałów PSZ i TZP, gdzie materiał stabilizowany tlenkiem magnezu MgO to Mg-PSZ, a tlenkiem itru to Y_3O_2 Y-TZP. Należy zauważyć, że dla obu grup opracowano więcej wariantów z wybranymi własnościami docelowymi. Pozwala to na optymalizację albo wytrzymałości mechanicznej albo odporności na zmiany temperatury materiału Mg-PSZ podczas procesu spiekania. W porównaniu do Mg-PSZ, materiał Y-TZP posiada wyższą wytrzymałość mechaniczną , która może zostać jeszcze bardziej zwiększona poprzez prasowanie izostatyczne na gorąco (HIP). Warto również zauważyć, że najlepszą poprawę wytrzymałości mechanicznej uzyskuje się poprzez szlifowanie na twardo spieczonych elementów ceramicznych. Pozwala to na przekształcenie cząstek tetragonalnych w postać jednoskośną w warstwach powierzchniowych ceramiki. Wynikający z tego przekształcenia przyrost objętości wywołuje na powierzchni materiału naprężenia ściskające, które dodatkowo zwiększają wytrzymałość mechaniczną. W przeciwieństwie do innych nowoczesnych materiałów ceramicznych (np. opartych na Al_2O_3, SiC, Si_3N_4), wytrzymałość jest wzmacniana poprzez dalszą obróbkę na twardo, która w praktyce wymagana jest do produkcji elementów o wąskich tolerancjach wymiarowych. Ten efekt zwiększenia wytrzymałości jest szczególnie wyraźny dla typu TZP. Natomiast typ PSZ ma inną szczególną zaletę. Jego zoptymalizowana struktura zapewnia wartości wytrzymałości o szczególnie wąskim rozkładzie.

Materiały	Specyfika struktury	Istotne właściwości użytkowe	Cena
Mg-PSZ	gruboziarnista		
1) hartowny ze względu na wytrzymałość mechaniczną	drobna głównie tetragonalna	wytrzymałość na zginanie 400 - 800 N / mm^2 odporność na zmiany temperatury: średnia	średnia do wysokiej, w zależności od materiału surowego, warunków temperaturowych i temperatury spiekania
2) hartowany ze względu na odporność na zmiany temperatury	drobna z wysokim udziałem fazy jednoskośnej	wytrzymałość na zginanie 300 - 500 N / mm^2 odporność na zmiany temperatury: dobra	
Y-TZP	drobnoziarnista		
1) spiekany normalnie	teoretyczna gęstość 96 - 98%	wytrzymałość na zginanie 700 - 1100 N / mm^2 odporność na zmiany temperatury: dobra	bardzo wysoka, drogi materiał surowy
2) prasowany (HIP)	teoretyczna gęstość > 99%	wytrzymałość na zginanie 1200 - 1800 N / mm^2 odporność na zmiany temperatury: dobra	szczególnie wysoka

Tabela 2: Ceramika PSZ i TZP: Właściwości najważniejszych odmian

Istotne właściwości użytkowe z tabeli 3 wskazują również na ewentualne zagrożenia przy zastosowaniu tych materiałów. W transformacji przez hartowanie, ciśnienie przemiany metastabilnych cząstek tetragonalnych maleje wraz ze wzrostem temperatury, co w konsekwencji prowadzi do wzrostu wytrzymałości. Tak więc, nie ma transformacji przez hartowanie powyżej temperatury przemiany. Dlatego, jeśli w szczególności znaczenie ma odporność materiału na wysokie temperatury, należy uznać, że opisane typy PSZ i TZP nie są materiałami wysokotemperaturowymi. Ponadto, porównując materiały Mg-PSZ i Y-TZP znaleziono następujące różnice: Mg-PSZ podlega stopniowemu rozkładowi powyżej 900 ° C, Y-TZP ma krytyczny zakres temperatur pomiędzy 200 i 400 ° C, przy czym może również rozkładać się, gdy jest narażony na powstawanie niekorzystnej struktury (to znaczy wady z powodu zanieczyszczeń, nierówny rozkład stabilizatora, przekroczenie temperatury spiekania). Materiał typu Y-TZP pozostaje stabilny w wyższych temperaturach.

Istnieje wyraźna przewaga typu PSZ w odniesieniu do odporności chemicznej w stosunku do roztworów kwasów i zasad, zwłaszcza w wyższych temperaturach. Znakomita odporność na korozję osiągana jest natomiast przy użyciu czystego materiału surowego. Typ Y-TZP w jego uprzednio opracowanych odmianach jest bardziej wrażliwy na korozję. Wspomniane wcześniej anomalie struktury, które powodują niestabilność materiału w temperaturze od 200 do 400 °C, prowadzą do drastycznego spadku odporności chemicznej w temperaturze poniżej 100 °C w styczności z kwasami i zasadami. Może to prowadzić do rozprzestrzeniania się mikropęknięć w materiale i niszczenia go na podstawie mechanizmu, który może być określany jako korozja naprężeniowa, analogicznie jak w przypadku niektórych metali. Dlatego, w porównaniu do innych, wysokowydajnych materiałów ceramicznych, materiały typu PSZ i TZP wymagają jeszcze bardziej specjalistycznego know-how jeżeli chodzi o optymalizację ich właściwości. Tylko doświadczeni producenci posiadają tę wiedzę.

Materiał	Zachowanie w wyższej temperaturze	Odporność chemiczna na działanie roztworów kwasów i zasad do 150 °C
Mg-PSZ	obniżenie wytrzymałości: przy 500 °C sięga ok. 80% wytrzymałości w temperaturze pokojowej Rozpad powyżej 900 °C	w większości dobra, zależy od czystości surowców
Y-TZP	krytyczny zakres temperatury na poziomie 200 ÷ 400 ° C: niebezpieczeństwo rozpadu uzależnione od warunków strukturalnych, brak rozpadu w wyższej temperaturze, co zwiększa podatność na odkształcenia plastyczne	najczęściej problematyczna, uzależniona od warunków strukturalnych: niebezpieczeństwo korozji naprężeniowej

Tabela 3: Ceramiki PSZ i TZP: Zalety i zagrożenia

PRZYKŁADY ZASTOSOWANIA

Tabela 4 zawiera zestawienie materiałów ZrO_2, które mogą być stosowane do pomiaru stężenia tlenu jako stałe elektrolity o przewodnictwie jonowym tlenu.

Przykładowe aplikacje dla sond tlenowych O_2	Zastosowane materiały
przyrządy pomiarowe z podgrzewaną ceramiką do mierzenia przepływu gazu: pomiar w optymalnym zakresie temperatur	Ca-FSZ, Mg-FSZ, Y-FSZ
bezpośredni pomiar w atmosferze pieca przy różnych temperaturach: częste naprężenia wywołane przez zmiany temperatury i korozję	Ca-FSZ, Y-PSZ, Y-TZP
monitoring stosunku powietrza do paliwa w samochodach (sonda lambda) pomiar w niskich temperaturach; naprężenia wywołane przez zmiany temperatury i korozję	Y-PSZ, Y-TZP
sondy zanurzeniowe do pomiarów w ciekłej stali: wysokie temperatury, silne wahania temperatury	Mg-PSZ

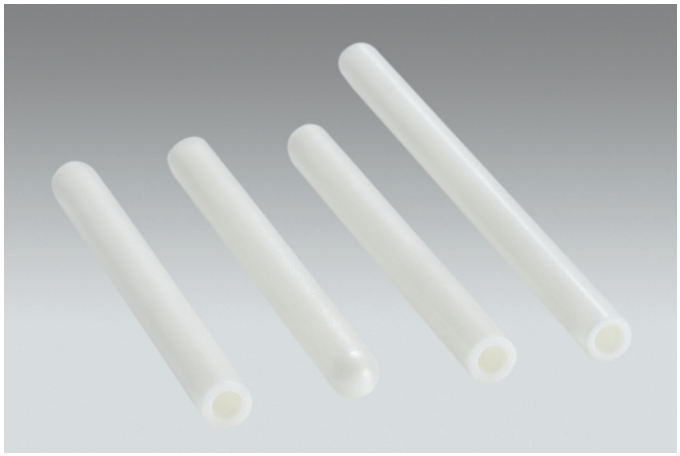
Tabela 4: Aplikacje elektryczne jako stałe elektrolity
Całkowicie stabilizowany ZrO_2 = FSZ
Częściowo stabilizowany ZrO_2 = PSZ i TZP

Tabela 5 przedstawia możliwe zastosowania materiałów o wysokich parametrach typu PSZ i TZP gdzie wymagany jest materiał ceramiczny odporny na ścieranie, pękanie i / lub korozje.

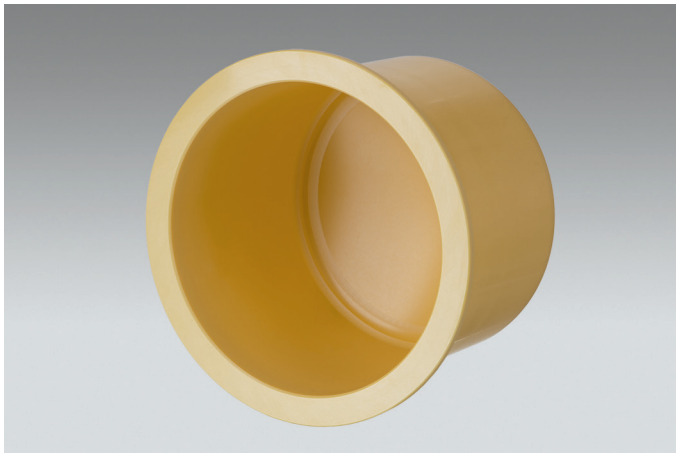
Przykładowe zastosowanie	Szczególne wymagania	Zastosowane materiały
elementy mielące, moździerze	odporność na ścieranie	Mg-PSZ, Mg/Ca-PSZ, Y-TZP
formy i narzędzia formujące do formowania na zimno i gorąco	wytrzymałość na kruszenie, odporność na ścieranie, niski współczynnik tarcia, odporność na zmianę temperatury	Mg-PSZ, Mg/Ca-PSZ
części pomp	odporność na tarcie i korozję	Mg-PSZ, Y-TZP
prowadnice gwintów	odporność na zużycie niski współczynnik tarcia	Mg-PSZ, Mg/Ca-PSZ
ostrza noży	szczególnie wysoka odporność na pęknięcie, ścieranie i uderzenia	Y-TZP

Tabela 5: Zastosowania mechaniczne, termiczne i chemiczne (częściowo stabilizowany ZrO_2 = PSZ i TZP)

Poniższe zdjęcia pokazują przykładowe zastosowania sond tlenowych opisanych w tabeli 4, a także komponenty dla niektórych zastosowań wymienionych w tabeli 5:



Rysunek 4: czujniki tlenu O_2 wykonane z Y-PSZ



Rysunek 6: Osłona separująca sprzęgło w pompach magnetycznych z Mg-PSZ



Rysunek 5: lutowana z metalem sonda O_2 wykonana z Y-PSZ



Rysunek 7: Rolka do formowania metali z Mg-PSZ

OSTATNIE ZMIANY ROZWOJOWE

Podczas gdy klasyczny typ PSZ jest już w dużej mierze na dojrzałym poziomie rozwoju, materiały TZP wymagają dalszych zmian w kontekście powtarzalnej stabilizacji struktury. W ostatnich pracach badawczych próbowano utworzyć materiał typu pośredniego, który łączy w sobie pozytywne właściwości PSZ i TZP w jednym [13]. Specjalne koncepcje opracowane w Japonii oferują szerokie wariacje właściwości materiałów TZP rozchodzące się w różnorodnych kierunkach, jak np. zwiększenie odporności hydrotermicznej poprzez dodanie m.in. tlenku glinu.

Do grupy tej należą tak zwane materiały superplastyczne, które mogą być odkształcane plastycznie w wysokich temperaturach. Przyszłość pokaże, czy zmiany te doprowadzą do wytworzenia ceramiki plastycznej, która do tej pory była nieosiągalna. Oczywiście superplastyczny materiał ceramiczny nie może być odpowiedni do wysokich temperatur. Ponownie, ostatnie japońskie publikacje [15, 15, 16] wykazały, że nieuniknione obniżenie wytrzymałości przy podwyższonych temperaturach, jako konsekwencja obniżonego wpływu wzmocnienia przez hartowanie można skompensować poprzez dodanie pewnych związków do struktury materiału TZP. Takie zmiany skutkowały wytrzymałością na zginanie wynoszącą do 2500 N / mm² w temperaturze pokojowej. Pod wpływem podwyższonej temperatury do 1000 ° C, wytrzymałość ta spada do ok. 1000N / mm². W konsekwencji, mogą być nawet produkowane materiały oparte na ZrO_2 o dużej odporności na wysokie temperatury. Jest to trend rozwoju przewidywany równolegle z rozwojem materiałów superplastycznych.

Literatura

[1] Ryshkewitch, E.: Deutsche Patente Nr. 519796 und 542320, erteilt für die Firma Degussa.
[2] Ryshkewitch, E.: Oxidkeramik der Einstoff-Systeme, Springer-Verlag, Berlin 1948.
[3] Ryshkewitch, E.: Oxide Ceramics, Phxsical Chemistry and Technology, Academic Press, New York and London, 1960 (Kapitel 5 "Zirconia" Seiten 350 – 396)
[4] Salmang-Scholze: Keramik, Teil 2 Keramische Werkstoffe, 6. Auflage (von H. Scholze), Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo 1983.
[5] Claussen, N.: Umwandlungsverstärkte keramische Werkstoffe, Z. Werkstofftech. 13, 138-147 (1982).
[6] Claussen, N.: Transformation toughened ceramics (TTC); Ceramics in advanced energy technologies; Proceedings; Riedel Publ. Co. 1984, 51-86.
[7] Garvie, R.C., et al: Teilweise calciumoxidstabilisiertes Zirkoniumoxid-Keramikmaterial und Verfahren zu seiner Herstellung. DE 2634149
[8] Garvie, R.C., et al: Partially Stabilized Zirconia Ceramics; Methods of Making Said Ceramics. EP 0013599 B.
[9] Swain, M.V.: Thermal Shock Behaviour of Magnesia Partially Stabilized Zirconia. – Aust. Ceram. Conf. Sydney Aug. 27-29, 1980, Kensington, NSW, Aust. Ceram. Soc. 1980, 269.
[10] Rieth, P.H., Reed, J.S.: Fabrication and Flexural Strength of Ultrafine-Grained Yttria-Stabilized Zirconia, Amer. Ceram. Soc. Bull.,55 (8), 717-721 (1976).
[11] Gupta, T.K., Lange, F.F., Bechthold, J.H.: Effect of Stres-Induced Phase Transformation on the Properties of Polycristalline Zirconia Containing Metastable Tetragonal Phase; J. Mater. Sci. 13 (1978), 1464 – 1470.
[12] Lange, F.F.: Transformation Toughening: III. Experimental Observations in the ZrO_2 – Y_2O_3 System, J. Mater. Sci., 17 (1), 240 – 6 (1982).
[13] Claussen, N., Schubert H.: Hochfester und temperaturbeständiger Formkörper aus Zirkoniumoxid (ZrO_2) und Verfahren zu seiner Herstellung; DE 3415803 E.
[14] Tsukama, K., Shimada, M.: Hot Isostatic Pressing of Y2O3-Partially Stabilized Zirconia – Am. Ceram. Soc. Bull. 64 [2]310 – 3 (1985).
[15] Tsukuma, K., Ueda, K.: Strength and Facture Toughness of Isostatically Hot-Pressed Composites of Al2O3 and Partially-Stabilized ZrO_2 - J.Am. Ceram. Soc. 68[1] C4-C5 (1985).
[16] Tsukuma, K., Ueda, K.: High Temperature Strength and Fracture Toughness of Y_2O_3-Partially-Stabilized ZrO_2/Al_2O_3 Composites – J.Am.Soc. 68 [2], C56 – C58 (1985).

Informacje dotyczące najnowszych osiągnięć we wszystkich aspektach ceramiki ZrO_2 można znaleźć w dokumentacjach konferencji na temat tlenku cyrkonu.

Heuer A.H., et al (Editors) Science and Technology of Zirconia, Advances in Ceramics, Volum 3, p. 479 (Proceedings of the First International Conference on the Sciene on Technology of Zirconia, Cleveland, hio 1980), The American Ceramic Society, Inc. (1981).
Claussen, N. et al (Editors), Science and Technology of Zirconia II, Advances in Ceranics, Volume 12, p.842 (Proceedings of the Second International Conference on the Science and Technology of Zirconia, Stuttgart, 1983), The American Ceramic Society, Inc. (1984).

Aliaxis
UTILITIES & INDUSTRY

Wyłączny przedstawiciel na Polskę:
LABRO Technologie Sp. z.o.o. Sp. K.
ul. Czerwone Maki 55 / 25, 30-362 Kraków, Polska
Tel: 12 357 45 43 - labro@labro.com.pl

www.frialit.pl

FRIATEC