

Eigenschappen, fabricage en toepassingen van technische keramiek (1)

P.J. van Tilborg

Inleiding

In de chemische procesindustrie, de metaalindustrie en de energietechnologie is de behoefte aan de toepassing van hoogwaardige materialen, geschikt voor het gebruik bij hoge temperatuur, sterk toegenomen. Dit is een gevolg van het streven naar verbetering van rendement, levensduur en betrouwbaarheid van installaties en de verkleining van schadelijke effecten op het milieu.

Door het toepassen van keramische materialen, in het bijzonder op het gebied van hogetemperatuur warmtewisselaars, cyclonen, filtersystemen, turbines, dieselmotoren, pompen, kleppen en snijgereedschappen, kan men een 'high-tech' doorbraak verwachten.

Voor deze toepassingen spelen de unieke eigenschappen van technische keramiek, zoals grote hardheid, slijtvastheid, sterkte bij hoge temperatuur, geringe soortelijke massa en corrosiebestendigheid een doorslaggevende rol.

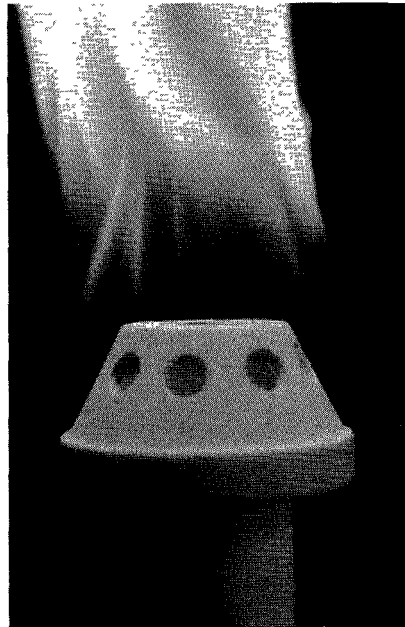
Andere eigenschappen, bijvoorbeeld elektrische, magnetische en structuurkenmerken zoals porositeit, houden echter ook grote beloften in voor het gebruik van keramiek in elektronica-componenten, membranen, filters, sensoren, nieuwe katalysatoren en prothesen.

Internationaal gezien verwacht men een grote markt voor nieuwe materialen en in het bijzonder voor nieuwe keramische materialen.

In het algemeen worden keramische materialen ingedeeld in:

- klassieke keramiek
 - . grof-keramiek (bakstenen en dakpannen),
 - . fijn-keramiek (aardewerk en porcelein);
- technische keramiek
 - . functionele keramiek (optische, magnetische of elektrische functies),
 - . structurele keramiek (mechanische of thermomechanische functies).

Technische keramiek wordt in het algemeen gedefinieerd als een groep anorganische, niet-metallische materialen, die na vormgeving bij veelal kamertem-



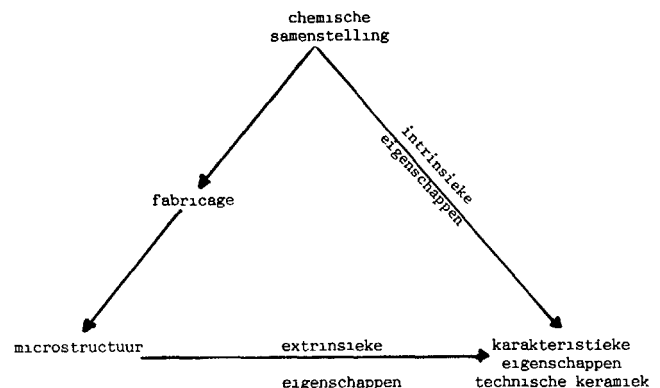
Keramische branderkop.

peratuur hun materiaaleigenschappen verkrijgen door warmtebehandeling bij hoge temperatuur, meestal boven 1200 graden Celsius.

De bekendste en meest toegepaste technische keramische materialen zijn:

- oxyden op basis van aluminium, silicium, zirconium, titanium, beryllium en magnesium;
- nitriden op basis van silicium, borium, titanium en aluminium,
- carbiden op basis van silicium, borium, en titanium;
- composieten.

Figuur 1. Schematische weergave van de relatie tussen chemische samenstelling, fabricage, microstructuur en de eigenschappen van de technische keramiek.



Bij de functionele keramische materialen vormt de chemische samenstelling meestal de basis voor de gewenste elektrische, magnetische, optische of chemische eigenschappen van de vormstukken. Een overzicht van functionele keramische materialen en hun toepassingen is weergegeven in tabel 1.

Bij de structurele keramische materialen ligt het accent vooral op de gewenste mechanische en thermo-mechanische eigenschappen. Een overzicht van structurele keramische materialen en hun toepassingen is weergegeven in tabel 2.

Uit deze tabel 2 blijkt dat de industriële toepassingen in het algemeen gebaseerd zijn op de karakteristieke eigenschappen van structurele keramiek, zoals hardheid, slijtvastheid, drukvastheid, hittebestendigheid, geometrische stabiliteit, corrosiebestendigheid, isolatievermogen en soms geleidingsvermogen.

Deze eigenschappen worden enerzijds bepaald door de intrinsieke, direct aan de chemische samenstelling gerelateerde, eigenschappen en anderzijds de extrinsieke, direct aan de microstructuur en indirect aan de vervaardigingswijze gerelateerde, eigenschappen. In figuur 1 is de relatie tussen de chemische samenstelling, vervaardigingswijze, microstructuur en de eigenschappen schematisch weergegeven.

Uit de figuur blijkt dat de reproduceerbaarheid van de eigenschappen van technische keramiek een gevoelig punt is, omdat zij sterk afhankelijk is van de via vele fabricagestappen verkregen microstructuur. Bepalend hiervoor zijn met

Tabel 1: Toepassingen van functionele keramiek

Elektrisch	<ul style="list-style-type: none"> - Isolatiematerialen (Al_2O_3, Beo, MgO) - Ferro-elektrische materialen ($BaTiO_3$, $SrTiO_3$) - Piezo-elektrische materialen (PZT) - Halfgeleidermaterialen ($BaTiO_3$, SiC, $ZnOBi_2O_3$, V_2O_5) - Ionengeleidende materialen ($\beta-Al_2O_3$, ZrO_2, $LiAlO_2$) 	<ul style="list-style-type: none"> - IC-substraat en -omhulling, weerstands- en bedradingsubstraat - keramische condensatoren - vibrators, oscillatoren, filters - transducers, ultrasone luchtbevochtigers, piezo-elektrische vonkgenerators - NTC-weerstanden (temperatuursensor, temperatuurcompensatie) - PTC-weerstanden (verwarmingselement, schakelement, temperatuurcompensatie) - CTR-weerstanden (warmtesensor) - dikkefilmweerstand (infraroodsensor) - VDR-weerstanden (ruisverwijdering, piekstroombegrenzing, bliksembeveiliging) - gesinterd CdS-materiaal (zonnecellen) SiC (elektrische ovens, verwarmingsapparatuur) - vast elektrolyt voor natrium-accu's - ZrO_2-keramiek (zuurstofsensor, pH-meter, brandstofcel) - $LiAlO_2$, voor matrix van gesmolten carbonaat brandstofcel
Magnetisch	<ul style="list-style-type: none"> - Zachte ferrieten - Harde ferrieten 	<ul style="list-style-type: none"> - magnetische opnamekoppen, temperatuursensors - ferrietmagneten, kleine elektromotoren
Optisch	<ul style="list-style-type: none"> - Doorschijnend alumina - Doorschijnend magnesia, mulliet, etc - Doorschijnend Y_2O_3-ThO_2 keramiek - PLZT-keramiek 	<ul style="list-style-type: none"> - hogedruk-natriumlamp - speciale lampen, infrarood-doorlatende vensters - lasermateriaal - lichtgeheugen-element, video-beeldscherm en -opslagsysteem, lichtmodulerend element, optische sluiters en verzwakker
Chemisch	<ul style="list-style-type: none"> - Gassensor (ZnO, Fe_2O_3, SnO_2) - Vochtsensor ($MgCr_2O_4$-TiO_2) - Katalysatordrager (cordieriet) - Organische katalysator - Elektroden (titanaten, sulfiden, boriden) - Membranen (Al_2O_3) 	<ul style="list-style-type: none"> - gaslekalarm, automatische ventilator, koolwaterstof- en fluorkoolstofdetector - kooksensor voor microgolven, etc - dragermateriaal voor uitlaatgaskatalysators - enzymdrager, zeolieten - aluminiumfabricage, fotochemische processen, chloorproductie - keramisch filterbuizen voor vloeistof- of gasscheiding

Tabel 2: Toepassingen van structurele keramiek

Procestechiek	Afsluiters Plunjers Glijringen Lagers Spuitkoppen Geleiders	Corrosiebestendigheid Slijtvastheid	Al_2O_3 , SiC, ZrO_2 , TiO_2 en grafiet
Materiaalbewerking	Snijgereedschap Slijpschijven Gritspuitkoppen	Slijtvastheid Hardheid	Al_2O_3 , SiC, Si_3N_4 , B_4C , en diamant
Hoge-temperatuur techniek	Branders Laskoppen Smeltkroezen Warmtewisselaars	Temperatuurbestendigheid Corrosiebestendigheid Warmtegeleidingsvermogen Verwarmingselementen	Al_2O_3 , BN, SiC, Si_3N_4 , en $MoSi_2$
Motorenbouw	Klepzittingen Cylindervoeringen Zuigervoeringen Turbocompressorrotor	Temperatuurbestendigheid Corrosiebestendigheid Warmtegeleidingsvermogen Isolatievermogen	Al_2O_3 , ZrO_2 , TiC, Si_3N_4 , en $AlTiO_2$
Medische techniek	Heupgewrichten Gehoorgangen Tandimplantaten	Mechanische sterkte 'Lichaamsvriendelijkheid'	Al_2O_3 en hydroxylapatiet

Eigenschappen, fabricage en toepassingen van technische keramiek

name grootheden zoals korrelgrootte en -verdeling, poriëngrootte en -verdeling, fase- en korrelgrenzen, homogeniteit, textuur, zuiverheid en defecten, die in hoge mate afhankelijk zijn van de wijze van uitvoering van de fabricagetechnologie, zoals weergegeven in figuur 2

De fabricage van technische keramiek omvat in principe de volgende produktiestappen:

- poedertechnologie: de bereiding en bewerking van keramische poeders;
- vormgeving: het compacteren of voorverdichten van keramische poederdeeltjes, granulaten of dispersies;
- bewerken: eventuele bewerking van het groene vormstuk (groen is de aanduiding van de nog niet gebakken tussenfase);
- verdichten: het uitstoken en sinteren van het groene vormstuk;
- nabewerken: eventuele nabewerking van het gesinterde vormstuk met diamantgereedschap, laser of ultrasoon-technieken.

Parallel is de combinatie van de vormgevings- en verdichtingsstap mogelijk bij het heet uniaxiaal en isostatisch persen.

Op grond van de genoemde sterke relatie tussen fabricagetechnologie en microstructuur worden de basiseigenschappen en -structuren, de vormgevingstechnologieën en het sinteren in het volgende nader geanalyseerd

Tenslotte wordt aandacht besteed aan de ontwikkeling van dichte en taaiere keramische materialen omdat zij de sleutel vormen voor een nog breder toepassingsgebied van structurele keramiek.

Verder dient opgemerkt te worden dat in veel gevallen de keramische produkten door de vormgeving en het sinteren niet zonder meer aan de specificaties zullen voldoen. Dat kan enerzijds komen doordat in het vormgevingsproces niet alle details gerealiseerd kunnen worden. Anderzijds kunnen, door de niet voor 100% voorspelbare krimp tijdens het sinteren, produkten niet aan de maten/of vormtoleranties voldoen. Waar het gaat om krappe toleranties zal alleen nabewerking na het sinteren afdoende zijn. Gaat het echter om niet te nauwkeurige details, dan kan bewerking in het groene stadium een aantrekkelijk alternatief zijn.

Microstructuur en basiseigenschappen

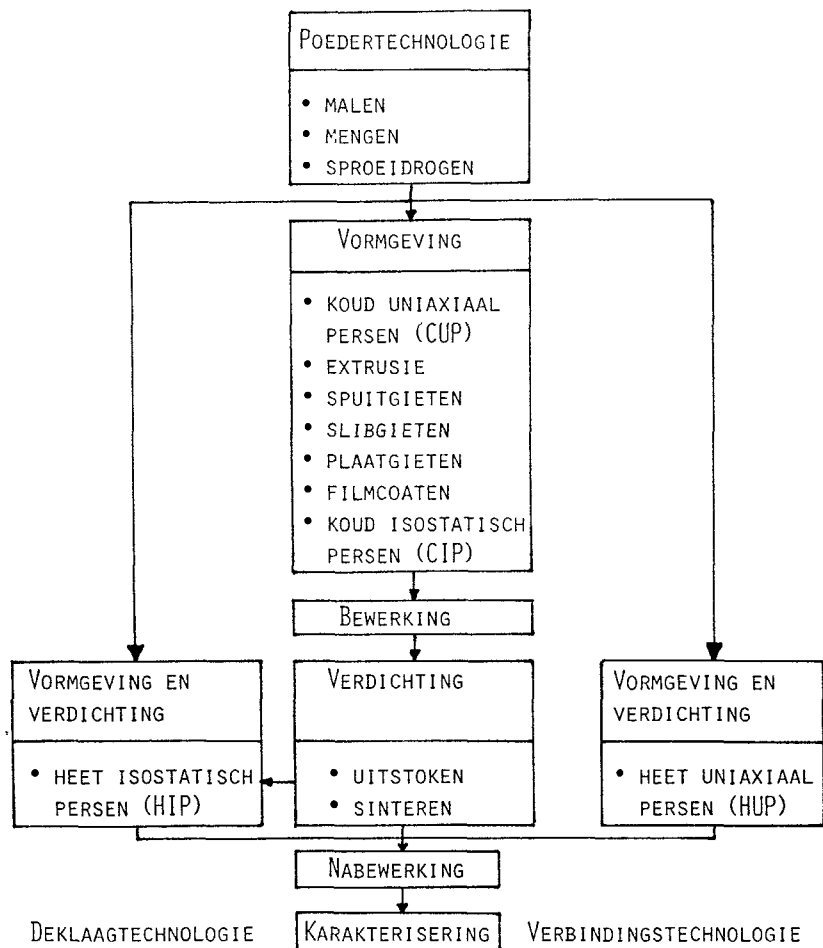
Microstructuur

Gezien vanuit de moleculaire structuur kan men ruwweg de materialen die als

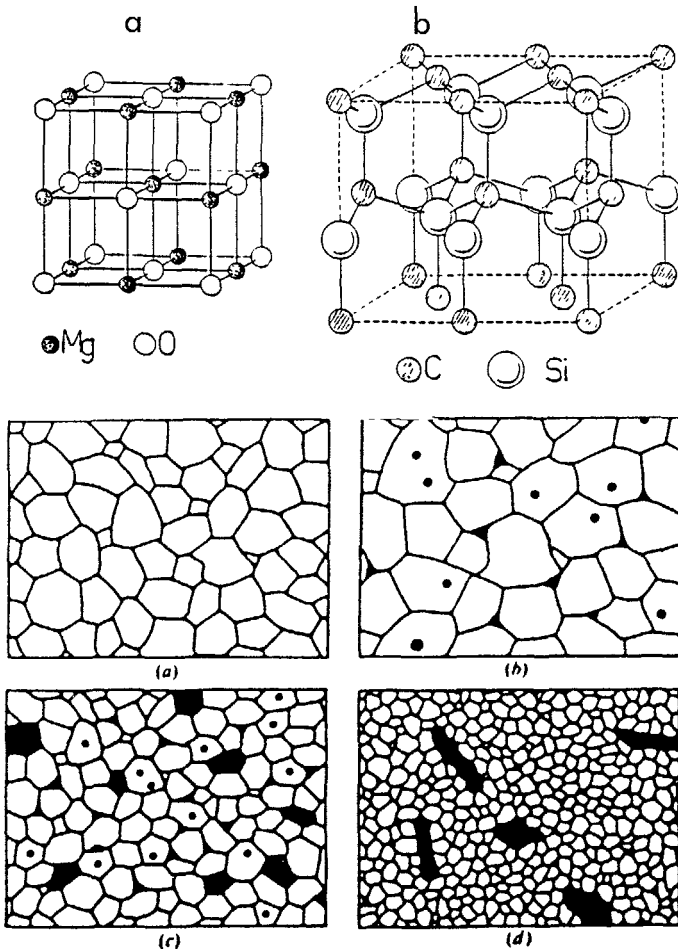
technische keramiek worden toegepast verdelen in twee categorieën, en wel de ionogene en de covalente materialen.

- ionogene materialen
De bindingskrachten tussen de samenstellende atomen zijn een gevolg van hun tegengestelde ladingen. Dat wil zeggen dat er sprake is van ionen met een bolvormige elektronenstructuur, de edelgasconfiguratie. Als men zich deze ionen voorstelt als homogene geladen bollen waarvan alleen maar de grootte en de specifieke lading kan variëren, dan kan men verwachten dat de kristalstructuur bepaald wordt door de wijze waarop deze gestapeld kunnen worden. Voorbeelden van materialen met overwegend ionogene bindingen zijn Al_2O_3 , ZrO_2 en MgO - veelal de oxydische keramische materialen. Zie figuur 3a.

- Covalente materialen
De bindingen tussen de verschillende (of soortgelijke atomen) zijn het gevolg van gedeelde elektronenparen. Anders dan bij de ionogene materialen zijn de elementen niet als bolsymmetrische te beschouwen. De bindingen hebben een zeer sterke ruimtelijke voorkeursrichting en zijn zeer stabiel. De kristalstructuur is ook hier geen gevolg van de dichtste stapeling, maar is meer een ruimtelijke uitbreiding van de lokale gerichte structuur. Als gevolg hiervan en gezien het feit dat de onderlinge atoomafstand relatief groot is, is de kristalstructuur zeer specifiek en relatief open. De keramische materialen die een sterk covalent karakter hebben, veelal de niet-oxydische materialen zoals SiC en Si_3N_4 , kenmerken zich door hun extreem hoge hardheid en hun hittebestendigheid. Zie figuur 3b.



Figuur 2. Fabricageschema voor technische keramiek.



Figuur 3
 a. Kristalstructuur van een ionoog materiaal, bijvoorbeeld MgO.
 b. Kristalstructuur van een covalent gebonden materiaal, bijvoorbeeld SiC.

Figuur 4.
 Microstructuur (korrelgrootte en porositeit)
 a. Dicht materiaal zonder poriën.
 b. Poreus materiaal met kleine poriën.
 c. Poreus materiaal met kleine poriën en korrels van gelijke grootte.
 d. Poreus materiaal met grote poriën en korrels van gelijke grootte.

Kijken we naar aspecten van de bovenstaande twee beschrijvingen die specifiek verband houden met de keramische procestechnologie, dan kunnen we direct al op basis van het overwegend ionogene of covalente karakter van de bindingsstructuur een aantal uitspraken doen ten aanzien van de te volgen fabricage-route.

Willen we met behulp van een poeder komen tot een dicht en/of sterk materiaal, dan zal tijdens een warmtebehandeling op microschaal een zodanig inwendig transport moeten plaatsvinden, dat de poederdeeltjes versmelten en de resterende holten gedicht kunnen worden. Hiervoor is in principe materiaaltransport nodig over een afstand zo groot als een individueel poederdeeltje. Voor dit transport is een drijvende kracht nodig en een transportmechanisme. Het feit dat in een ionoog materiaal de verschillende deeltjes elkaar wel aantrekken, maar dat deze werking niet specifiek of gericht is, maakt dat de zelfdiffusie aanzienlijk kan zijn. Dit in tegen-

stelling tot covalent materiaal, waar transport de verbreking van bindingen en het herstel ervan vereist. De drijvende kracht voor transport kan voor ionoog materiaal vrijwel geheel geleverd worden door hoge energie die een gevolg is van het grote inwendige oppervlak. Een covalent materiaal daarentegen vereist voor transport een zeer hoge inwendige energie, een korte diffusielengte (dus zeer kleine deeltjes) alsmede chemische en/of mechanische hulpmiddelen. Deze chemische hulpmiddelen dienen om transport via een meer mobiele fase te stimuleren.

Transport van deeltjes door diffusie levert een reductie van de inwendige energie op, hetgeen een reductie van het inwendige oppervlak inhoudt. Dit proces verloopt sneller naarmate de temperatuur dichter bij het smeltpunt komt te liggen. De individuele poederdeeltjes worden aldus onderling verbonden. In het uiterste geval, zoals bijvoorbeeld bij de oxydische keramiek, is het zo mogelijk om alle holtes die oorspronkelijk in het mate-

riaal aanwezig waren te doen verdwijnen, zie figuur 4a.

Het is ook mogelijk een keramiek te maken met een poriestructuur die een groot inwendig oppervlak heeft, waarbij nog steeds op de zojuist beschreven wijze de deeltjes onderling versmolten zijn. Dergelijke materialen kunnen gemaakt worden met zeer uiteenlopende porositeiten en mediane poriegrootten, zie figuur 4b-4d.

Kijken we naar de niet-oxydische materialen, dan staan SiC en Si_3N_4 het meest in de belangstelling. Door de beperkte mogelijkheden met betrekking tot het interne transport maakt men deze materialen wel langs een indirecte weg. Een veel toegepaste methode is door SiC en grafietpoeder te mengen en dit later bij hoge temperaturen met zuiver silicium te laten reageren. Door de vorming van SiC uit het grafiet en de geïnfiltreerde Si verbindt men de reeds aanwezige SiC deeltjes en krijgt men een relatief dichte (> 90%) SiC-structuur. Si_3N_4 kan men op analoge wijze maken door Si_3N_4 -poeder met silicium geïnfiltreerd te nitreren bij hoge temperatuur en druk. Men noemt deze materialen "reaction bounded".

Basiseigenschappen

Op grond van hun kristalstructuur en chemische samenstelling zijn technische keramische materialen gekenmerkt door de volgende basiseigenschappen:

- lage dichtheid;
- hoog smeltpunt;
- hoge hardheid;
- goede corrosiebestendigheid;
- grote slijtvastheid;
- grote stijfheid en compressiesterkte,
- goede kruipweerstand;
- lage thermische uitzetting;
- lage ductiliteit;
- brede variatie in thermische geleiding.

In tabel 3 worden een aantal eigenschappen van belangrijke keramische materialen weergegeven in vergelijking met die van metalen en kunststoffen.

Op basis van bovengenoemde eigenschappen kunnen de volgende voor- en nadelen van technische keramiek in vergelijking met andere constructiematerialen worden genoemd.

Voordelen:

- Toepassingen bij hogere temperaturen dan die bij metalen of superlege-

Eigenschappen, fabricage en toepassingen van technische keramiek

Tabel 3: Karakteristieke eigenschappen van enkele keramieken, metalen en kunststoffen

Materiaal	Dichtheid (g/cm ³)	Smelt- of ontledings- temperatuur (°C)	E-modulus (20°) (GPa)	Thermische uitzettings- coëfficiënt (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Buigsterkte (20°) (MPa)
B ₄ C	2,5	2430	460	4,0	300
BeO	3,1	2840	310	3,2	200-300
SiC	3,2	2400	300-500	5,0	400
Si ₃ N ₄	3,2	1900	300	4,0	1000
SiO ₂	2,2	1950	70	0,1	100
AlN	3,3	2227	350	4,5	350
Al ₂ O ₃	3,9	2350	400	8,0	400
ZrO ₂	5,8	2715	100-200	10,0	500
WC	15,7	2867	690	5,2-7,3	1400
diamant	3,5	>3900	-	1,3	-
Mg	1,7	923	44	27	200
Al	2,7	930	70	24	100-200
Fe	7,9	1812	200	12	200-300
Ag	10,4	1234	72	19	150-300
W	19,4	3650	360	4,5	2800-4000
PS	1,1	70	3	60-80	30-70
PE	0,0	120	1-2	110-160	20-30
PMMA	1,2	60-90	2-3	50-90	50-80
PTFE	2,2	290	3-5	100	15-30
PVC	1,4	amorf	2-3	50	40-60
POM	1,4	165	2-4	130	70-80
PC	1,2	amorf	2-3	70	60-70

Verklaring.	PS	= polystyreen
	PE	= polyethyleen
	PMMA	= polymethylmetacrylaat (perspex)
	PTFE	= polyetrafluorethyleen (teflon)
	PVC	= polyvinylchloride (hard)
	POM	= polyoxymethyleen (polyacetaat)

ringen gebruikelijk zijn.

- Langere levensduur bij toepassingen waarbij materiaalslijtage optreedt.
- Lagere soortelijke massa voor toepassingen bij hogere snelheden of toerentallen in vergelijking met metalen.
- Unieke combinaties van eigenschappen zijn mogelijk, zoals bijvoorbeeld AlN met een hoge thermische en een lage elektrische geleidbaarheid.

Nadelen:

- Brosheid (geringe ductiliteit), hetgeen in het algemeen leidt tot catastrofaal bezwijken.
- Statistisch gedrag van mechanische sterkte, gebaseerd op verdeling van defecten in de microstructuur en Weibull-statistiek.
- Eigenschappen en gedrag worden door defecten en onzuiverheden bepaald.
- Tijdsafhankelijke eigenschappen, zoals langzame scheurgroei en kruip, kunnen een belangrijke rol spelen
- Er zijn relatief weinig (betrouwbare) materiaalgegevens bekend; standaardisatie is noodzakelijk en er is behoefte aan databanken.

Opmerking:

Voor meer uitgebreide informatie inzake de fysische, thermische en mechanische eigenschappen van technische keramiek zij verwezen naar: Handbook of Properties of Technical and Engineering Ceramics, van R. Morrell

De auteur P.J. van Tilborg is verbonden aan het Nationaal Keramisch Atelier, Service Unit Materialen van Energieonderzoek Centrum Nederland