

# Keramische materialen, eigenschappen, materiaalsoorten en vervaardiging

**Citation for published version (APA):**

Metselaar, R. (1986). Keramische materialen, eigenschappen, materiaalsoorten en vervaardiging. In *Geavanceerde keramische materialen in de procesindustrie : symposium, 28 augustus 1986, Technische Universiteit Eindhoven* (blz. 2-13)

**Document status and date:**

Gepubliceerd: 01/01/1986

**Document Version:**

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

**Please check the document version of this publication:**

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

**General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

[www.tue.nl/taverne](http://www.tue.nl/taverne)

**Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

[openaccess@tue.nl](mailto:openaccess@tue.nl)

providing details and we will investigate your claim.

Keramische materialen, eigenschappen, materiaalsoorten en vervaardiging.

Prof.dr. R. Metselaar, Centrum voor Technische Keramiek, TH Eindhoven.

### Inleiding

De toepassing van keramische materialen in de procesindustrie is zeker niet nieuw. Met name spelen vuurvaste materialen reeds zeer lang een grote rol. Ook de toepassing van keramische deklagen, bijvoorbeeld email op ijzer, is van ouds bekend. Men maakt hierbij gebruik van de hoge smeltpunten en de chemische bestendigheid van deze materialen. De intrinsieke chemische en fysische eigenschappen van de meeste anorganische verbindingen zijn redelijk goed bekend. De huidige grote interesse voor keramische materialen wordt dan ook niet zo zeer veroorzaakt door de ontdekking van nieuwe verbindingen als wel door verbeteringen in de bereidingswijze van de uit deze verbindingen te maken materialen. Deze verbeteringen betreffen alle stappen in het vervaardigingsproces, van poederbereiding tot en met de nabewerking van het gesinterde produkt. Het is in dit kader niet mogelijk op al deze aspecten in te gaan. Enkele ontwikkelingen zullen kort worden aangeduid, terwijl het sinterproces en de betekenis daarvan voor de microstructuur en resulterende eigenschappen wat nader wordt besproken. We zullen in dit artikel ook niet ingaan op specifieke toepassingen van deze materialen. Deze zullen in afzonderlijke voordrachten aan de orde komen. Wel is het mogelijk enkele algemene toepassingen aan te geven die van belang zijn voor de procesindustrie. De karakteristieke eigenschappen waar het daarbij meestal om gaat zijn erosie- en corrosiebestendigheid, slijtvastheid, behoud van mechanische sterkte bij hoge temperatuur. De toepassingen die zijn gerealiseerd of op korte termijn worden verwacht betreffen: mechanische afdichtingen, spuitmonden, lagers, materialen voor maal- en mengapparatuur, snijgereedschappen, kranen, gasontstekingsapparatuur, persmatrijzen, onderdelen van gietmachines, warmtewisselaars voor zuivere gassen tot circa 1000°C. Binnen een termijn van circa 5 jaar verwacht men ook verbeterde branders, warmtewisselaars voor agressievere gassen tot 1200°C, onderdelen voor geothermische boorapparatuur, membranen voor gas- en vloeistofscheiding. Een rapport van het Japanse MITI vat de toepassingen van deze zogenaamde structurele keramiek als volgt samen:

- a) warmtebestendig, corrosiebestendig materiaal voor kolenliquefactie, kolenvergassing en geothermische ontwikkeling;
- b) lage wrijving, corrosiebestendig materiaal voor kolen en algemene transporten;
- c) microbestendig, corrosiebestendig materiaal voor riolering en drainage systemen.

Daarnaast zijn er ook in de functionele keramiek voor de procesindustrie belangrijke ontwikkelingen gaande. Als voorbeeld hiervan noem ik de grote activiteit op het gebied van de sensoren die, tezamen met de voortdurende vooruitgang in de elektrokeramiek en halfgeleiderttechnologie, tot verbetering van procesbeheersing zullen leiden.

Materiaalbereiding

In dit hoofdstuk wil ik kort ingaan op enkele van de belangrijkste stappen in het proces van poeder tot eindprodukt. Karakteristiek voor een keramisch materiaal is het sinterproces dat nodig is voor het verkrijgen van een verdicht materiaal uit een losgepakt poeder.

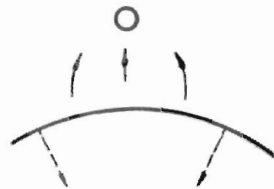
Tijdens het sinteren neemt het grensvlak vast-gas in grootte af, terwijl het oppervlak vast-vast toeneemt. De drijvende kracht voor dit proces is de afname in Gibbs energie

$$\Delta G = \gamma_p \Delta A_p + \gamma_{kg} \Delta A_{kg} \quad (1)$$

waarin  $\gamma_p$  en  $\gamma_{kg}$  de oppervlakte energie van porie en korrelgrens zijn en  $\Delta A_p$  en  $\Delta A_{kg}$  de verandering in oppervlak aangeven. Sintertheoriën gaan er van uit dat massa wordt getransporteerd van oppervlakken met een kleine kromtestraal naar die met een grotere kromtestraal. Alleen mechanismen waarbij materiaal wordt verwijderd vanuit de ruimte tussen de middelpunten van aangrenzende deeltjes d.w.z. korrelgrens- of volumediffusie leiden tot krimp (figuur 1).

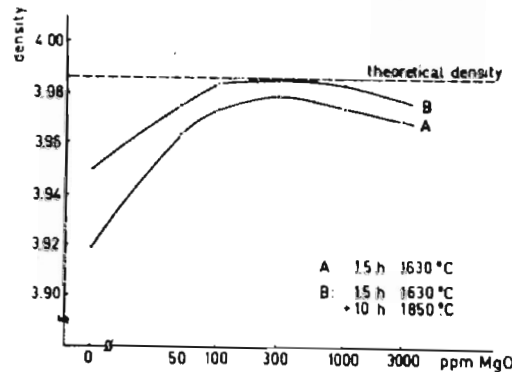


Figuur 1. Verdichtingsmechanisme voor een preparaat met poriën op de korrelgrenzen. De pijlen geven de richting van de diffunderende atomen aan.



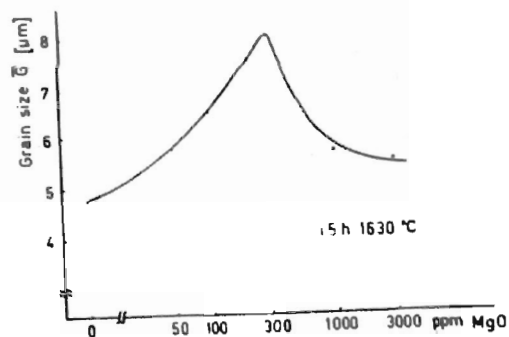
Figuur 2. Verdichtingsmechanisme voor een preparaat met poriën binnen de korrels. Getrokken pijlen geven de diffusierichting van de atomen aan, gestippelde pijlen de bewegingsrichting van de korrelgrens.

Reeds in 1957 werd door Burke gesuggereerd dat een hoge dichtheid (lage porositeit) alleen verkregen kan worden wanneer de poriën tijdens het gehele proces op de korrelgrens aanwezig blijven (1). Wanneer te snelle korrelgroei optreedt en de porie gescheiden wordt van de korrelgrens (figuur 2), wordt de diffusieweg te lang en wordt volledige verdichting vrijwel onmogelijk. Dit model leert ons dat we optimale verdichting kunnen verkrijgen door de volume diffusie  $D_{vol}$  groot te maken en de korrelgrensdiffusie  $D_{kg}$  klein. We kunnen  $D_{vol}$  beïnvloeden door beïnvloeding van de defectconcentraties. Zo neemt de zuurstofvacature concentratie en daarmee de zuurstofdiffusie toe door in een oxyde een metaalion met lagere waardigheid op te lossen, dus bijvoorbeeld BO in  $AO_2$ . Praktische voorbeelden zijn toevoeging van  $Y_2O_3$  aan  $CeO_2$  of van MgO aan  $Al_2O_3$ . Figuur 3 demonstreert de invloed op de sintersnelheid. Het maximum in de kromme ligt juist bij de oplosbaarheidsgrens van MgO.



Figuur 3. Invloed van MgO toevoeging op de dichtheid van  $Al_2O_3$  na een gegeven sinterbehandeling (2).

De korrelgrensdiffusie  $D_{kg}$  kan op verschillende manieren worden beïnvloed. Verontreinigingen segregeren dikwijls aan korrelgrenzen en remmen daarbij vaak de korrelgrensbeweging via een beïnvloeding van  $D_{kg}$  (impurity drag). Tweede fase inclusies blokkeren de korrelgrensbeweging omdat een inclusie op de grens de grensvlakenergie verlaagt door vermindering van  $A_{kg}$ . Omdat de inclusies vrijwel onbeweeglijk zijn, kan de grens alleen maar verder bewegen door los te breken. Dit gebeurt wanneer de krommingsstraal van de grens een bepaalde waarde overschrijdt. Poriën kunnen we beschouwen als een mobiele tweede fase. De beweeglijkheid van poriën wordt bepaald door  $D_{vol}$ , door oppervlaktediffusie  $D_{opp}$ , of door gasfasediffusie  $D_{gas}$ . De grootste van deze drie coëfficiënten is bepalend. De onderlinge verhouding van deze diffusiecoëfficiënten kan beïnvloed worden door toevoegingen. Figuur 4 demonstreert de invloed van MgO op de korrelgroei van  $Al_2O_3$ . Hoewel er nog altijd meningsverschillen bestaan in de literatuur, is de meest recente verklaring de volgende. MgO is tot maximaal circa 300 ppm oplosbaar in  $Al_2O_3$ ; uit figuur 3 en 4 blijken de sintersnelheid en de korrelgroei tot deze grens toe te nemen. Dit wordt veroorzaakt door een toename van  $D_{opp}$ , waardoor de poriebeweeglijkheid toeneemt en de poriën op de bewegende korrelgrenzen blijven tot ze geëlimineerd zijn. Bij toevoeging van meer dan 300 ppm MgO worden  $MgAl_2O_4$  precipitaten gevormd die de korrelgroei remmen.



Figuur 4. Invloed van MgO op de gemiddelde korrelgrootte van  $Al_2O_3$  na 1,5 uur sinteren op  $1630^{\circ}C$  (2).

Bij het sinteren van niet-oxidische materialen zoals  $Si_3N_4$  en SiC gebruikt men toevoegingen die bij hoge temperatuur een vloeibare fase vormen.

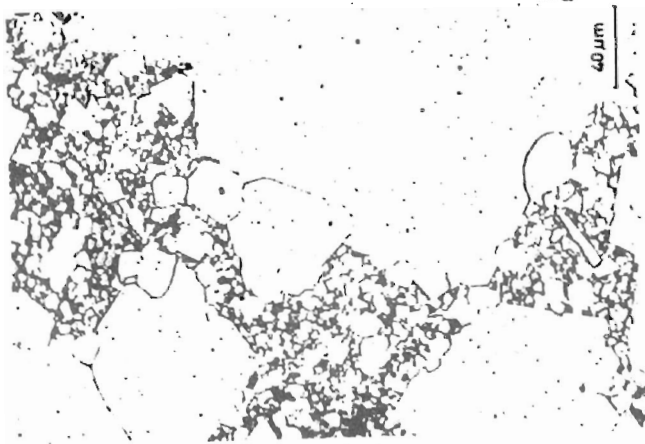
Hiermee vergroten we de verhouding  $\gamma_p/\gamma_{kg}$  in vgl. (1).

$Y_2O_3$  bijvoorbeeld vormt een eutectische smelt met de  $SiO_2$  oppervlaktehuid die op de  $Si_3N_4$  korrels aanwezig is. Via de vloeistoffase kan snelle migratie van atomen plaatsvinden van de krimpende naar de aangroeiende korrel.

De laatste jaren is, vooral door het werk van Lange c.s. een tweede belangrijk aspect van het sinterproces belicht namelijk het belang van de deeltjes rangschikking op de verdichting (3). Uit dit werk blijkt dat de verdichting van een poeder afhangt van het omringingsgetal van een porie. Wanneer dit omringingsgetal kleiner is dan een kritische waarde, is het porieoppervlak concaaf waardoor stoftransport in de richting van de porie plaatsvindt en de porie verdwijnt (wanneer de kinetiek dit toelaat). Is het omringingsgetal groter dan een kritische waarde dan is het porieoppervlak convex en krijgen we poriegroei. Hierdoor gaat ook de poriedistributie van een poeder een grote rol spelen. Een belangrijke consequentie van deze modellen is dat er deeltjesconfiguraties bestaan die tot stabiele poriën leiden. Dit betekent dat in zulke gevallen de restporositeit niet alleen om kinetische redenen niet verdwijnt (grote diffusieafstand tot de korrelgrenzen, zie figuur 2), maar ook energetisch stabiel is.

Beschouwen we nu een niet-homogeen poeder. Een dergelijke inhomogeniteit kan in een zuiver poeder leiden tot verschillen in verdichtingssnelheid.

Stel we hebben een gebiedje met een grotere groene dichtheid omringd door een gebied met lagere dichtheid. Het middelste gebied sintert nu sneller dan het omringende gebied. In het dichtere gebied kunnen de korrelgrenzen nu ook gaan lopen voordat dit in het omringende gebied gebeurt en krijgen we inhomogene korrelgroei (figuur 5).



Figuur 5. Inhomogene korrelgroei: een gebied met grote korrels omringd door vele kleine korrels.

Dit soort problemen kunnen zich ook voordoen in poeders met agglomeraten van poederdeeltjes. Het omringingsgetal van een deeltje of porie is omgekeerd evenredig met de dichtheid. Dit betekent dat inhomogeniteiten niet alleen tot inhomogene korrelgroei kunnen leiden maar ook tot inhomogene verdichting. We zien in figuur 5 ook duidelijk de restporositeit in de grote korrels die veroorzaakt wordt door een te snelle korrelgroei. Een extreem voorbeeld van het sinteren van poeders met grote lokale dichtheidsverschillen doet zich voor wanneer we composietmaterialen willen amekn, bijvoorbeeld door SiC whiskers in een  $Al_2O_3$  matrix in te bedden. De 100% dichte carbidevezel verhindert nu de krimp van het omringende gebied. Om de hierbij ontstane krachten te overwinnen past men uniaxiaal of isostatisch heetpersen toe.

#### Poederbereiding

De verkregen inzichten in het verdichtingsproces hebben geleid tot een beter inzicht in de eisen die aan de uitgangspoeders gesteld moeten worden. De belangrijkste eisen zijn:

- a) de poeders moeten een hoge zuiverheid hebben;
- b) de korrelgrootte moet zeer klein zijn, met een beheerste korrelgrootte verdeling.

Eis b) houdt ook in dat de poeders vrij van agglomeraten moeten zijn. Om dit doel te bereiken worden de laatste tijd vooral nat-chemische methoden bestudeerd (4). Via colloïd-chemische methodes kan men vrijwel ideale poeders maken. Een groot probleem is daarbij dat bij het drogen weer zeer snel agglomeraten ontstaan. Om deze reden zoekt men naar vormgevingsmethoden die slurry's als uitgangsmateriaal kunnen gebruiken. Voorbeelden hiervan zijn slibgieten en drukgieten. De allernieuwste methode is een combinatie van spuitgieten en vriesdrogen. Voor de productie van niet-oxidische poeders worden ook technieken gebruikt die uitgaan van de gasfase. Zo wordt  $Si_3N_4$  gemaakt door thermische ontlading van  $Si(NH)_2$ . Op laboratoriumschaal probeert men ook poeders te maken door een gasreactie in een plasma of een laserbundel, bijvoorbeeld  $SiCl_4 + NH_3$ .

#### Microstructuur en eigenschappen

De eigenschappen van een gesinterd materiaal worden zeer sterk bepaald door de microstructuur d.w.z. korrelgrootte- en verdeling, porositeit, aard en plaats van 2e fasen e.d. In figuur 6 is getracht schematisch weer te geven op welke wijze de eigenschappen samenhangen met de microstructuur. Een analogo schema is door Jonker en Stuijts gebruikt om deze relaties aan te geven voor elektro- en magnetokeramische materialen (5). We zullen eerst enkele algemene verbanden aangeven. De mechanische sterkte wordt beperkt door de grootte van de microscheuren. Dit betekent dat we een materiaal met minimale porositeit, kleine korrelgrootte en weinig 2e fase nodig hebben. Om een hoge sterkte ook bij hoge temperatuur te krijgen mag een 2e fase afkomstig van sinterhulpmiddelen niet als glasfase aanwezig zijn omdat anders visceuze vloeï op kan treden. Beheersing van de microstructuur is mogelijk via de poederbereiding, vormgeving en het sinteren. We bespraken reeds de mogelijkheid sinterhulpmiddelen te gebruiken. Additieven die een vloeibare fase veroorzaken zullen bij het afkoelen zeer vaak een tweede fase achter laten. Door geschikte keus van toevoegingen en eventuele warmtebehandeling kan men deze 2e fase in kristallijne vorm verkrijgen. Zo levert toevoeging van MgO aan  $Si_3N_4$  wel goede sinterbaarheid maar is de resulterende 2e fase altijd glasvormig. Neemt men daarentegen  $Y_2O_3 + Al_2O_3$  als toevoeging dan ontstaat bij afkoelen wel een glasfase, maar deze is door een warmtebehandeling over te voeren in een kristallijne fase.

Zeer hoge dichtheden kan men enerzijds bereiken door geschikte korrelgroei-remmers te gebruiken, anderzijds ook door speciale sintertechnieken. Hiervan noemen we uniaxiaal heetpersen en isostatisch heetpersen. De uitwendige druk levert hierbij een extra drijvende kracht voor het sinterproces.

In het schema, figuur 6 zijn enkele speciale voorbeelden vermeld. Kijken we eerst naar enkele toepassingen van SiC. Dit materiaal heeft sterke covalente bindingen, een hoge elektrische- en warmtegeleidbaarheid en is chemisch inert. Hoewel het bij hoge temperatuur niet stabiel is in lucht kan het in gesinterde vorm toch tot zeker 1600°C worden gebruikt door vorming van een afsluitende SiO<sub>2</sub> laag op het oppervlak. Deze eigenschap, tezamen met de goede elektrische geleiding, maakt dat SiC veel wordt toegepast als elektrisch verhittings-element in ovens. De zeer goede warmtegeleidbaarheid maakt het ook aantrekkelijk als substraatmateriaal voor de halfgeleiderindustrie. Dit leek echter onmogelijk omdat een goed substraat een elektrische isolator dient te zijn. Zeer recent is men er in geslaagd ook deze laatste eis te realiseren. Door toevoeging van enkele procenten BeO bij het sinteren van SiC ontstaat namelijk een segregatie aan de korrelgrenzen. Deze segregatielaag heeft een hoge elektrische weerstand en omhult de korrels. We hebben dus goed geleidende korrels omgeven door een isolerende laag; het elektrisch equivalent hiervan is een serieschakeling van lage en hoge weerstanden waarbij de korrelgrenslaagjes de totale weerstand bepalen.

SiC heeft een zeer hoog smeltpunt en is in zuivere vorm niet sinterbaar tot hoge relatieve dichtheid. Door speciale bereidingsmethoden kan men uiterst fijne poeders maken, die echter altijd een oppervlaktelaag van SiO<sub>2</sub> vertonen. Men voegt nu 1-2 gew.% koolstof toe om deze oxidehuid te reduceren en 0,5-1 % B of Al dat als sinterhulpmiddel dienst doet. Eén van de verklaringen is dat het B de D<sub>opp</sub> en D<sub>gas</sub> verlaagt t.o.v. D<sub>vol</sub> en D<sub>kg</sub>. Het resultaat is een materiaal met zeer goede hoge-temperatuursterkte en met zeer goede corrosiebestendigheid. Het dicht gesinterde materiaal wordt in toenemende mate gebruikt voor afdichtingsringen en pompen in de procesindustrie. Als voorbeeld van een oxidisch materiaal beschouwen we Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Door toevoeging van MgO als sinterhulpmiddel dat sterk segregiert aan de korrelgrenzen verkrijgt men materiaal met porositeit minder dan 0,01%. Dit materiaal verstrooit zichtbaar licht zo weinig dat het doorschijnend is.

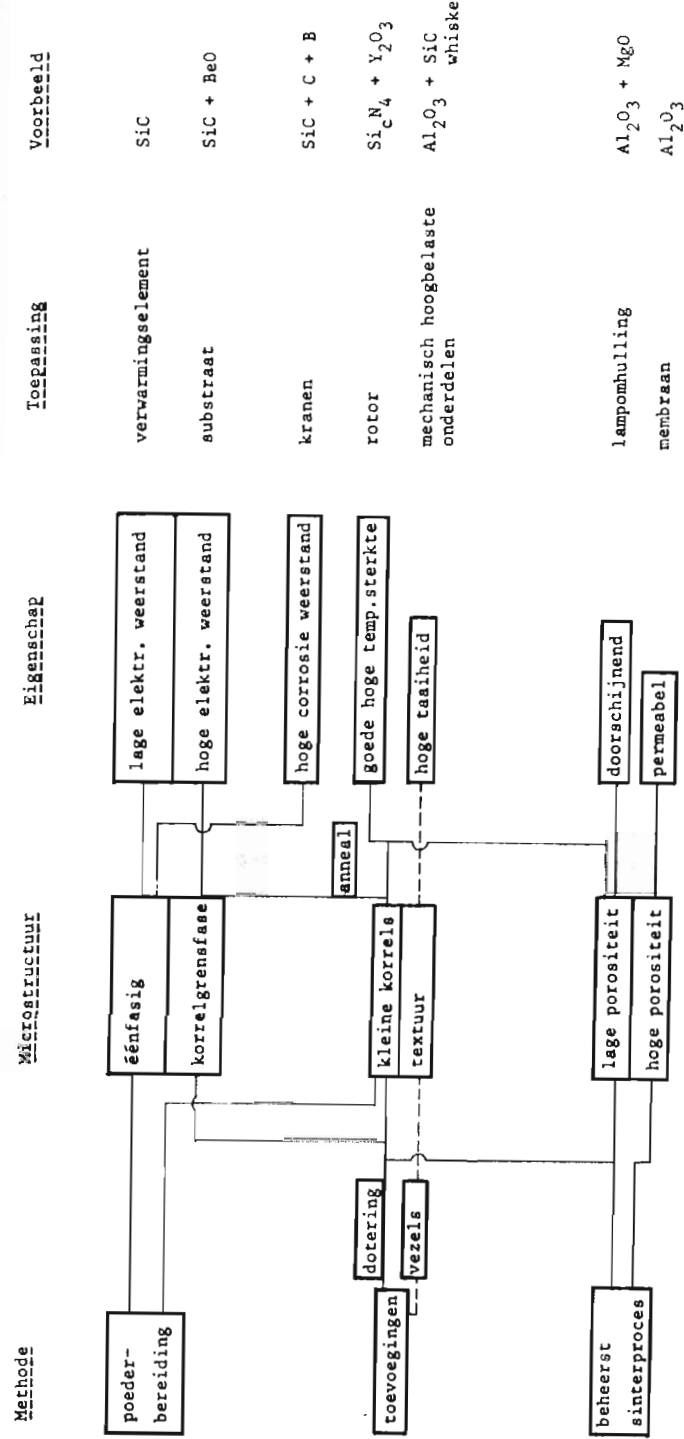
Als zodanig wordt het toegepast als lampomhullingsmateriaal voor hoge druk Na lampen. Ook vele ander oxiden kunnen als sinterhulpmiddel worden toegepast. Neemt men bijvoorbeeld CaO dan verkrijgt men ook doorschijnend Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Echter blijkt de nu ontstane segregatielaag op de korrelgrenzen veel sneller met Na te reageren dan bij het MgO gedoteerde materiaal. We zien ook hieruit hoe sterk de relatie microstructuur-eigenschappen is. Door geschikte procesvoering kan men van Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ook membranen maken d.w.z. materialen met een beheerste porositeit en uniforme poriegrootteverdeling. Bereiding via de gelmethode maakt het mogelijk de hiervoor benodigde homogene en vrijwel monodisperse uitgangspoeders te maken.

Figuur 6 beoogt zeker niet volledig te zijn; het is slechts een poging enige ordening te brengen in de vele betrekkingen tussen producteigenschappen en bereidingswijzen.

In de hierna volgende voordracht van Dr. Ziegler zal in meer detail worden ingegaan op de relatie tussen microstructuur en mechanische eigenschappen van Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, waarbij zowel fasesamenstelling, porositeit, korrelgrootte en textuur aan de orde komen.

Referenties

1. Burke, J.E. - J. Am. Ceram. Soc. 40, 80 (1957).
2. Peelen, J.G.J. - Alumina: sintering and optical properties, dissertatie Eindhoven (1977).
3. Lange, F.F. - Science of Ceramics 13 in J. de Physique 47, C1-205 (1986).
4. Johnson, D.W. Jr. - J. Am. Ceram. Soc. 60, 221 (1981); Am. Ceram. Soc. Bull. 64, 1597 (1985).
5. Jonker, G.H. en Stuijts, A.L. - Philips Techn. Tijdschrift 32, 89 (1971).



Figuur 6