

Wechselwirkung von calciumstabilisiertem kubischen ZrO_2 mit SiO_2 -haltigen Mörteln bei hohen Temperaturen

Von Jürgen Weichert, Bochum

(Mitteilung aus dem Lehrstuhl für Kristallographie am Institut für Mineralogie der Ruhr-Universität Bochum)

(Eingegangen am 17. Dezember 1980)

Calciumstabilisiertes kubisches ZrO_2 (Ca-VSZ) wurde mit zwei handelsüblichen, SiO_2 -haltigen, hochtemperaturfesten Mörteln Temperaturen bis $1600^\circ C$ ausgesetzt. Beide Mörtel verursachten Entmischungsvorgänge im Ca-VSZ und polymorphe Umwandlungen des hierdurch entstabilisierten ZrO_2 . Die de-

struktive Auswirkung dieses Vorganges auf das Gefüge von Ca-VSZ-Rohren wurde untersucht. Mörtel auf der Basis calciumhaltiger, SiO_2 -freier Aluminatmassen erwiesen sich hingegen bei Hochtemperaturversuchen als chemisch kompatibel mit Ca-VSZ.

Interaction of calcium stabilized cubic ZrO_2 with SiO_2 containing mortars at high temperatures

Mixtures of calcium stabilized cubic zirconia (Ca-VSZ) and two commercial, SiO_2 -rich, high temperature resistant mortars were exposed to temperatures of $1600^\circ C$. Both mortars caused decomposition processes in Ca-VSZ and provoked polymorphic phase transitions of the thereby destabilized ZrO_2 . The destructive

effect of this process on the microstructure of Ca-VSZ tubes was examined. Mortars based on calcium enriched, SiO_2 -free alumina masses, on the contrary, proved to have no destabilizing effect on Ca-VSZ, even at high temperatures.

Interaction de ZrO_2 cubique stabilisé par du calcium avec des ciments renfermant SiO_2 à hautes températures

La zircone cubique stabilisée par le calcium (Ca-VSZ), au contact de deux ciments réfractaires commerciaux renfermant SiO_2 , a été portée à des températures allant jusqu'à $1600^\circ C$. Ces deux mortiers provoquent des phénomènes de démixtion dans cette zircone et de transformations polymorphes dans ZrO_2 ainsi

déstabilisé. L'effet destructeur de ce phénomène sur la texture des tubes de cette zircone est étudié. Des ciments à base de mélanges d'aluminates de calcium exempts de SiO_2 se révèlent, par contre, chimiquement compatibles avec cette zircone lors d'essais à hautes températures.

1. Einleitung

Gasdicht gesinterte, polykristalline Körper aus kubisch stabilisierten ZrO_2 -CaO-Mischkristallen (Ca-VSZ) können wegen ihrer festkörperelektrolytischen Eigenschaften zur direkten Sauerstoffpartialdruckmessung bei hohen Temperaturen verwendet werden (Rickert [1]). Einem länger andauernden Einsatz – z. B. in Glaswannen zur Verbrennungsoptimierung und Verminderung der Schadgasemission – stehen bisher mangelnde Hochtemperaturfestigkeit und geringe Temperaturwechselbeständigkeit des Sondenmaterials (Ca-VSZ) entgegen.

Konkrete Schadensfälle an Meßsonden, die in Flachglaswannen bis $1600^\circ C$ im Einsatz waren, ließen vermuten, daß konstruktiv notwendige Mörteldichtungen und -halterungen (Bild 1) an der Bruchbildung beteiligt waren. Die Zerstörung der Ca-VSZ-Meßrohre hängt unmittelbar mit den Volumenänderungen bei polymorphen Umwandlungen von nicht stabilisiertem ZrO_2 zusammen. Oberhalb $1000^\circ C$ (Duwez [2]) wandelt sich die bei Raumtemperatur stabile monokline Form des nicht stabilisierten ZrO_2 in eine tetragonale Hochtemperaturmodifikation um. Dabei kontrahiert das Zellvolumen der

Kristallstruktur um etwa 10 %. Das bedeutet im Gefügevolumen polykristalliner Körper eine Kontraktion um etwa 4 % (Filatov [3]). Dieser Vorgang führt über Mikrorißbildung zur Zerstörung und schließt die Anwendbarkeit unstabilisierter ZrO_2 -Keramik bei hohen Temperaturen über $1000^\circ C$ weitgehend aus. Oberhalb $2200^\circ C$ ist eine zweite Hochtemperaturmodifikation stabil, die im kubischen Fluorit-Typ kristallisiert (Smith [4]).

Unstabilisiertes ZrO_2 kann auch durch Abschrecken auf Raumtemperatur weder tetragonal noch kubisch metastabil erhalten bleiben. Die kubische

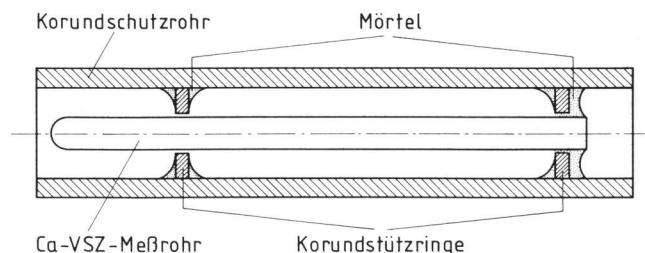


Bild 1. Schematische Darstellung der Sondenkonstruktion.

Tabelle 1. Kenndaten von Ca-VSZ

chemische Analyse (Herstellerangaben, Massengehalt in %)			
ZrO ₂	> 89,8	SiO ₂	0,5
HfO ₂	2,0	Fe ₂ O ₃	0,2
CaO	5,5	TiO ₂	0,2
MgO	1,0	Na ₂ O	< 0,1
Al ₂ O ₃	0,7		

weitere Kenndaten:Gitterkonstante $a_0 = 0,5114 \pm 0,0001$ nmmittlere Teilchengröße 39 ± 13 μ m

Stabilisierungsgrad 99 % (Massengehalt) kub. Ca-VSZ

Tabelle 3. Ergebnisse der Einbettungsversuche an kompaktem Rohmaterial

Zusatz	Stabilisierungsgrad nach Versuchsende = Anteil kub. Ca-VSZ als Massengehalt in %	mittlere Teilchengröße nach Versuchsende in μ m
kein	> 99	44 ± 14
SiO ₂ + Na ₂ SiF ₆	74,5	kub.: 47 ± 14 mkl.: 6 ± 2
α -Al ₂ O ₃ + SiO ₂	45,5	kub.: 41 ± 15 mkl.: 4 ± 2

Modifikation kann jedoch durch Mischkristallbildung (z. B. mit den strukturell verwandten Oxiden CaO, MgO oder Y₂O₃, Weber [5]) stabilisiert werden. Abkühlung auf Raumtemperatur und Wiedererwärmung auf Temperaturen deutlich über 1000 °C sind ohne Umwandlung möglich.

2. Experimente

Das Ca-VSZ-Ausgangsmaterial – Rohre mit einem Durchmesser von 6 und einer Wanddicke von 1,5 mm (Friedrichsfeld GmbH, Mannheim) – ist in Tabelle 1 charakterisiert.

Es wurden zwei handelsübliche Mörtel verwendet:

a) Hauptkomponenten: SiO₂ und Na₂SiF₆ (Fritzke GmbH, Düsseldorf);

b) Hauptkomponenten: Al₂O₃ und SiO₂ (Fa. Künzer, Hohenlimburg).

Für Thermoanalysen (Mettler Thermoanalysator Nr. 48, DTA, DTG) wurde durch Zerschlagen und Mahlen im BC-Mörser gewonnenes Pulver des Ca-VSZ jeweils im Verhältnis 4 : 1 mit den Mörteln vermischt und in Platintiegeln folgenden Bedingungen ausgesetzt:

Temperaturintervall: 25 bis 1600 °C

Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit: 6 K/min

Probenmenge: 200 mg

Atmosphäre: Luft

Referenz: 200 mg α -Al₂O₃

Die Temperaturanzeige ist nach der Versuchsserie mit Gold, Nickel und Palladium sowie einem ternären Silicatstandard geeicht worden. Dabei betrug die Reproduzierbarkeit der Tangentenauswertung ± 4 K.

Die röntgenografischen Untersuchungen erfolgten nach der Guinier-Methode (AEG-Kamera, Cu-K α -Strahlung), die Reproduzierbarkeit der Gitterkonstante lag bei ± 2 ‰.

Der Stabilisierungsgrad, d. h. der Anteil an kubischem Ca-VSZ im Gefüge, wurde quantitativ nach der polymorphen Methode von Garvie [6] ermittelt (Philips Pulverdiffraktometer, Cu-K α -Strahlung, $27^\circ < 2\theta < 33^\circ$), Reproduzierbarkeit ± 3 % (Massengehalt). Tabelle 2 faßt die Ergebnisse zusammen.

Zur Feststellung von Gefügeänderungen in kompaktem Material wurden Ca-VSZ-Rohre an der Außenseite in Mörtel eingebettet, bis zu sechs Tagen Temperaturen von 1600 °C ausgesetzt und anschließend an Luft abgeschreckt (Tabelle 3).

3. Diskussion

Ca-VSZ-Proben ohne Mörtelzusatz haben die einmalige Temperaturwechselbehandlung bis 1600 °C ohne wesentliche Gefügeänderung vollstabilisiert überstanden. Demgegenüber wirkten beide Mörtel destabilisierend (Tabellen 2 und 3). Die monokline

Tabelle 2. Ergebnisse der DTA-Untersuchungen an pulverförmigem Material

Zusatz	Umwandlungsintervall tet.-mkl. ZrO ₂ bei Abkühlung	Stabilisierungsgrad nach Versuchsende = Anteil kub. Ca-VSZ als Massengehalt in %	röntgenografischer Phasenbestand nach Versuchsende
kein	–	> 99	kub. Ca-VSZ
SiO ₂ + Na ₂ SiF ₆	1020 bis 1000 °C	< 1	mkl. ZrO ₂ ZrSiO ₄ Cristobalit
α -Al ₂ O ₃ + SiO ₂	880 bis 870 °C	< 1	mkl. ZrO ₂ Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ MgAl ₂ O ₄

ZrO_2 -Phase (dunkle Partie, Bild 2) tritt bevorzugt am Kontaktbereich zwischen Sonde und Einbettungsmasse auf.

Chemische Analysen partiell destabilisierter Ca-VSZ-Rohre wiesen einen gegenüber dem Ausgangsmaterial geringeren Calciumgehalt auf. Durch Calciumverlust kubischer $CaO-ZrO_2$ -Mischkristalle aus den mit Mörtel in Kontakt stehenden Bereichen bei hohen Temperaturen kann die kubische Fluorit-Struktur beim Temperaturwechsel nicht länger erhalten bleiben. Beim Abkühlen zeigen sich die den Calciumverlust indirekt anzeigenden Umwandlungen von der kubischen über die tetragonale zur monoklinen (kub.-tet.-mkl.) Form des ZrO_2 als deutlich ausgeprägte exotherme Effekte.

Bei einer partiellen Destabilisierung (Bild 2) bauen sich durch Volumenvergrößerung von Teilchen bei der Umwandlung tet.-mkl. in einem sich bei der Abkühlung kontrahierenden Körper aus überwiegend weiterhin kubisch stabilisierten Körnern mechanische Spannungen auf. Durch das unterschiedliche thermische Verhalten (Wärmeleitfähigkeit und -dehnung) der im Gefüge nebeneinander vorliegenden ZrO_2 -Polymorphe (Lynch [7]) verstärken sich die mechanischen Spannungen weiter, bis sie bei fehlender nennenswerter Plastizität nur durch Riß- und Bruchbildung abgebaut werden können.

Deutlich zu erkennen (Bild 2) ist die unterschiedliche Korngröße im kubischen und destabilisierten Gebiet (Tabelle 3). Als Folge der Entmischung zerspringen die großen kubischen Körner bei der Abkühlung in viele kleine monokline, wobei durch Oberflächenvergrößerung der weitere Destabilisierungsprozeß beschleunigt wird. Bei gekreuzten Polarisatoren löschen im Dünnschliff monokline Bereiche, die zu einem kubischen Ausgangskorn gehörten, nahezu gemeinsam aus; d. h. die Umwandlungen kub.-tet.-mkl. erfolgen topotaktisch und pseudomorph.

Die entsprechenden Phasendiagramme im System Ca-VSZ-Mörtel (z. B. Sorrell [8]) zeigen, daß bei Temperaturen bis $1600^\circ C$ Teilschmelzbildungen zu erwarten sind. Schmelzpunktniedrigend wirken sich zusätzlich Verunreinigungen im Ca-VSZ-Ausgangsmaterial aus (siehe Tabelle 1, besonders Fe_2O_3 und SiO_2). Nach Kyoden [9] führt bereits 1 % SiO_2 bei $1500^\circ C$ in Ca-VSZ zu einer Destabilisierung um 50 %.

Die Teilschmelzbildungen bei hohen Temperaturen in den Korngrenzen des Ca-VSZ am Mörtelkontakt begünstigen als mobile Phase das Auswandern von Calcium aus dem Mischkristall in den Mörtel. Dort reagiert es beim Abkühlen zur kristallinen oder glasig erstarrten Phase. Röntgenografisch nachweisbare kristalline Reaktionsprodukte sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die Glasphase läßt sich im Rasterelektronenmikroskop (REM) an Korngrenzen in Form weißer schlierenförmiger Häutchen nachweisen, die teilweise skelettartige Stege bilden.

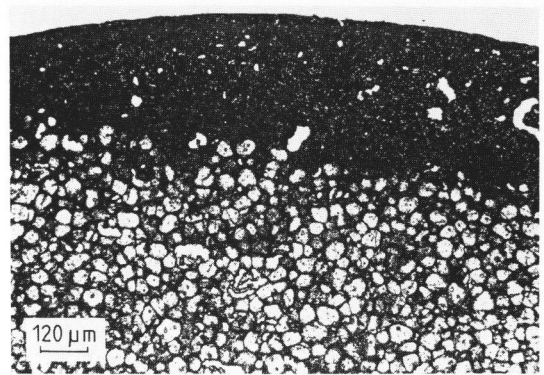


Bild 2. Ca-VSZ-Rohr, eingebettet in $SiO_2 + Na_2SiF_6$ -Mörtel (Wärmebehandlung 6 h bei $1600^\circ C$), partiell destabilisiertes Gefüge nach Abschrecken auf Raumtemperatur, Durchlicht, parallele Polarisatoren.

Da die Calciumaktivität im Sondenmaterial größer ist als die im calciumfreien Mörtel, wirkt ein Calciumkonzentrationsgradient als zusätzliche Antriebskraft bei der Entmischung. Mehrere Aufheizzyklen führen dazu, daß neu gebildete intergranulare Schmelzphase in die bei den vorausgehenden Zyklen gebildeten Risse läuft und sich dadurch auch innere Bereiche des Rohres destabilisieren. Im Endeffekt sind tiefgreifende Gefügestörungen die Folge.

Kann man konstruktiv nicht auf Mörtel verzichten, so müssen hinsichtlich ihrer Kompatibilität mit Ca-VSZ folgende Bedingungen gestellt werden:

1. Im System Ca-VSZ-Komponenten des Mörtels darf es keine niedrigschmelzenden Eutektika geben, um bei Betriebstemperaturen Teilschmelzbildungen zu verhindern bzw. die Aktivierungsenergie für die Calciumdiffusion nicht zu erniedrigen.
2. Der Mörtel soll fest an der Ca-VSZ-Meßsonde und am Schutzrohr haften.
3. Bei Betriebstemperaturen dürfen keine chemischen Reaktionen des Mörtels mit Calcium aus dem Ca-VSZ auftreten.
4. Die Calciumgehalte im Ca-VSZ und Mörtel müssen nahezu gleich sein, um Calciumkonzentrationsgradienten zu vermeiden.
5. Wärmeleitung und -dehnung des Mörtels müssen an die des Ca-VSZ angepaßt sein, um ein Zerdrücken oder Zerreißen der Sonde zu verhindern.

Nach eigenen Versuchsreihen unter den genannten Bedingungen sind mit Mörteln auf der Basis calciumangereicherter Al_2O_3 -Massen (CA-25, Hauptkomponenten: $\alpha-Al_2O_3$ und $CaAl_2O_4$, Alcoa, Frankfurt) keine Destabilisierungen aufgetreten. Brown [10] weist darauf hin, daß mit Y_2O_3 teilstabilisiertes ZrO_2 (Y-PSZ) weniger bruchgefährdet ist. Hohe Mikrorißdichten und die erschwerte Diffusion des Stabilisators machen diesen Werkstoff besser geeignet für Hochtemperatureinsätze als Ca-VSZ. Jedoch

kann man unter bestimmten Voraussetzungen und bei Wahl geeigneter Mörtel auch mit dem billigeren Ca-VSZ arbeiten.

Der Autor dankt Herrn Prof. Dr. O. W. Flörke für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine aufmerksame wissenschaftliche Betreuung bei der Ausführung. Der Dank gilt weiterhin

Herrn Dr. G. Oelschlegel für seine wissenschaftliche, Fräulein Regina Orzechowski und Herrn D. Dettmar für ihre praktische Unterstützung sowie Herrn Dr. G. Heimke für die Bereitstellung von Probenmaterial.

Der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie (HVG), Frankfurt (Main), und der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (AIF), Köln, sei für die Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung dieser Arbeit gedankt.

4. Literatur

- [1] Rickert, H.: Feste Ionenleiter – Grundlagen und Anwendungen. *Angew. Chem.* **90** (1978) S. 38–48.
- [2] Duwez, P.; Odell, F. und Brown, F. H. jr.: Stabilization of zirconia with calcia and magnesia. *J. Amer. ceram. Soc.* **35** (1952) S. 107–113. [Ref. *Glastechn. Ber.* **29** (1956) S. 256.]
- [3] Filatov, S. K. und Frank-Kamenetskij, V. A.: Hochtemperaturdiffraktometrie von Pulvermaterialien auf ZrO_2 -Basis. *Krist. u. Techn.* **2** (1967) S. 577–590.
- [4] Smith, D. K. und Cline, C. F.: Verification of existence of cubic zirconia at high temperature. *J. Amer. ceram. Soc.* **45** (1962) S. 249–250.
- [5] Weber, B. C.: An annotated bibliography of research on the structural and physical properties of zirconia. Tech. rep. 64-205 ARL. 1964.
- [6] Garvie, R. C. und Nicholson, P. S.: Phase analysis in zirconia systems. *J. Amer. ceram. Soc.* **55** (1972) S. 303–305.
- [7] Lynch, J. F.; Ruderer, C. G. und Duckworth, W. H.: Engineering properties of selected ceramic materials. Columbus, Ohio: Amer. ceram. Soc. 1966. [Ref. *Glastechn. Ber.* **41** (1968) S. 28.]
- [8] Sorrell, C. A. und Sorrell, C. C.: Subsolidus equilibria and stabilization of tetragonal ZrO_2 in the system ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 . *J. Amer. ceram. Soc.* **60** (1977) S. 495–499.
- [9] Kyoden, H.; Yasutoshi, N. und Kanemaru, K.: Effect of some additives on decomposition of stabilized zirconia. *Taikabutsu* **257** (1979) S. 281–285.
- [10] Brown, J. T. und Hoskins, J. W.: Continuous oxygen measurement without sampling in glass tank combustion atmospheres. *Silic. ind.* **44** (1979) S. 147–155. 82R0322