

# Tygle wysokotemperaturowe stosowane w procesie otrzymywania przezroczystych materiałów ceramicznych

DR INŻ. MAGDALENA GIZOWSKA, DR INŻ. MARCIN OSUCHOWSKI,  
MGR INŻ. IRENA WITOSŁAWSKA, MGR BEATA MARCINIAK-MALISZEWSKA,  
MGR GUSTAW KONOPKA, DR HAB. INŻ. ADAM WITEK,  
DR INŻ. KRZYSZTOF PERKOWSKI  
INSTYTUT CERAMIKI I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH W WARSZAWIE

W Zakładzie Nanotechnologii Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych opracowano technologię wytwarzania przezroczystych, w zakresie widzialnym i podczerwieni, materiałów ceramicznych ze spinelu magnezowo-glinowego ( $MgAl_2O_4$ ) i granatu itrowo-glinowego ( $Y_3Al_5O_{12}$  – YAG).

Podczas wytwarzania przezroczystych materiałów ceramicznych obowiązują dużo ostrzejsze reżimy niż w technologii wzrostu kryształów. Dotyczy to zwłaszcza procesu spiekania. W przypadku spiekania materiałów ceramicznych nie istnieją mechanizmy fizyczne samooczyszczania się materiału, obecne np. w procesie wzrostu kryształu z fazy ciekłej, spowodowane różnicą równowagowej rozpuszczalności zanieczyszczeń w fazie stałej i ciekłej. Ceramika polikrystaliczna, nawet jeśli jest spiekana z udziałem fazy ciekłej, zatrzymuje zanieczyszczenia, w tym ostatnim przypadku na granicach ziaren lub w punktach potrójnych.

Opracowana w Zakładzie Nanotechnologii technologia wytwarzania przezroczystych materiałów ceramicznych wymaga prowadzenia dwuetapowego procesu spiekania. Zaleca się wstępne spiekanie w powietrzu w piecach z elementami grzejnymi z superkanthalu. Wstępnie spieczone elementy są poddawane procesowi spiekania w warunkach wysokiego ciśnienia (HIP – z ang. *Hot Isostatic Pressing*). Podczas wykonywania wstępnych prac, których celem było opracowanie warunków prowadzenia procesów spiekania, uzyskiwano w tych samych warunkach różny efekt przezroczystości dla finalnych kształtek. Efekt ten ilustruje fot. 1, na której przedstawiono kształtki z granatu itrowo-glinowego domieszkowanego neodymem ( $Nd_{0,03}Y_{0,9}7Al_5O_{12}$ ). Kształtki b, c, d po spiekaniu swobodnym nie różniły się wyglądem od kształtki a. Analiza EDS ujawniła obecność krzemu na obszarach zanieczyszczonych (nieprzezroczystych), podczas gdy obszary przezroczyste nie zawierały tego pierwiastka.

Badania te jednoznacznie wskazały jako źródło zanieczyszczeń stosowany w pierwszym etapie spiekania piec elektryczny. Zanieczyszczenia wynikały z korozji elementów grzejnych, których drobiny ze skorodowanej powierzchni w wysokiej temperaturze dyfundowały w przestrzeni komory pieca, osiadając m.in. na spiekanych kształtkach ceramicznych. Tego typu zjawisko często występuje w piecach kanthalowych i po dłuższej eksploatacji jest nie do uniknięcia.

## SŁOWA KLUCZOWE

tygle ceramiczne,  
ceramika  
zaawansowana,  
granica płynięcia,  
reologia

## KEYWORDS

ceramic crucibles,  
advanced ceramics,  
yield stress, rheology

## Magdalena Gizowska



Adiunkt w Zakładzie Nanotechnologii ICiMB. Absolwentka Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej. Obecnie zajmuje się projektowaniem ceramiki przezroczystej, ceramiki nienitlenkowej i nanoceramiki.

Posiada doświadczenie w projektowaniu kompozytów ceramika-metal o osnowie ceramicznej formowanych z mas lejnych, w tym materiałów kompozytowych z gradientem funkcjonalnym. Zajmowała się m.in. badaniami właściwości elektrokinetycznych cząstek ceramicznych i metalicznych oraz ich wpływem na właściwości reologiczne mas lejnych, projektowaniem ceramicznych tworzyw porowatych z gradientem wielkości porów, charakteryzacją właściwości mechanicznych i analizą mikrostruktury tworzyw ceramicznych a także nisko- oraz wysokotemperaturową analizą termiczną w zakresie od  $-120$  do  $2800^{\circ}C$ .  
[m.gizowska@icimb.pl](mailto:m.gizowska@icimb.pl)

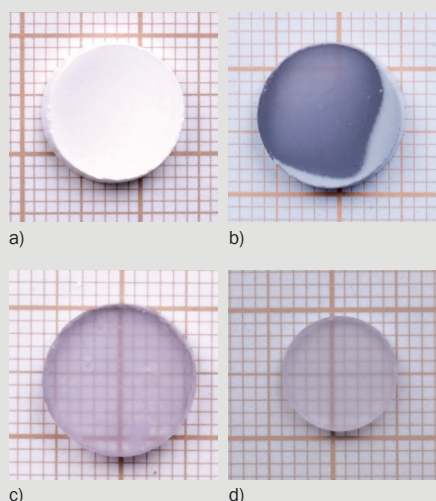
## STRESZCZENIE

W artykule przedstawiono opis metody otrzymywania tygli wysokotemperaturowych (do  $1800^{\circ}C$ ). Metoda została opracowana na potrzeby procesu otrzymywania materiałów superczystych o specjalnych zastosowaniach. Tygle otrzymywano z mas lejnych, które charakteryzowano pod względem ich właściwości reologicznych. Na podstawie pomiarów, korzystając z odpowiednich modeli opisujących odpowiedź ciała na przyłożone siły zewnętrzne, wyznaczono m.in.: granicę płynięcia ( $\tau_0$ ) i wskaźnik charakterystyczny płynięcia ( $n$ ).

## SUMMARY

### High temperature resistant ceramic crucibles for transparent ceramics fabrication

In the presented paper fabrication method of ceramic crucibles for special application (sintering of advanced ceramics) is presented. Crucibles were moulded in plaster moulds from ceramic slips. Suspensions of ceramic particles, used for moulding, were characterized in terms of their rheological properties. These properties were quantified by means of Bingham model (in plastic region) and Power law parameters (in shear rate region, where viscous response for applied shear appeared).



Fot. 1. Kształtki z granatu itrowo-glinowego domieszkowanego neodymem ( $\text{Nd}_{0,03}\text{Y}_{0,97}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ): a) po spiekaniu swobodnym z niewidocznymi zanieczyszczeniami na powierzchni i po procesie HIP, b) z widocznymi białymi, nieprzezroczystymi obszarami, c-d) kształtki spiekane bez zanieczyszczeń (niepolerowane)

Na tym etapie badań stwierdzono konieczność optymalizacji procesu spiekania poprzez zastosowanie odpowiednich tygli, gwarantujących osiągnięcie czystości materiału od postaci kształtek po procesie formowania do spieku. Tym samym konieczne było opracowanie metody otrzymywania tygli wysokotemperaturowych (do 1800°C) na potrzeby procesu otrzymywania materiałów superczystych o specjalnych zastosowaniach.

Prowadzenie procesów wysokotemperaturowych w tyglach z czystych materiałów ogranicza transport zanieczyszczeń na powierzchnię spiekanych materiałów ceramicznych o zastosowaniu specjalnym. Skład fazowy materiału na tygłe dobrano w ten sposób, aby był jak najbardziej zbliżony do materiału w nim spiekanego oraz aby miał wysoką odporność temperaturową. Tygłe formowano z mas lejnych w formach gipsowych. Masy lejne zostały scharakteryzowane pod względem ich wybranych właściwości reologicznych.

#### Charakterystyka materiałów

W przeprowadzonych badaniach stosowano następujące proszki: tlenek glinu (Nabalox NO 713-10, firmy Nabaltec, Niemcy) o średniej wielkości cząstek  $D_{50} = 0,8 \mu\text{m}$ ,  $S_{\text{BET}} = 7 \text{ m}^2/\text{g}$ , elektrokorund szlachetny o oznaczeniu EK150 (P.P.U.H. "KOS", Polska) o gęstości  $d = 3,95 \text{ g/cm}^3$  i granulacji 73-106  $\mu\text{m}$  oraz tlenek itru (z zapasów magazynowych ICiMB) o  $D_{50} = 1,1 \mu\text{m}$  (pomiar prowadzony przy pomocy analizatora wielkości cząstek i potencjału zeta – Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments). W zależności od materiału stosowano upłynniacz polimerowy (Dolapix CE64, firmy Zschimmer&Schwarz, Niemcy) lub układ upłynniających środków jonowych (cytrynian diamonu – cz.d.a, POCH Gliwice i kwas cytrynowy – cz.d.a, POCH Gliwice, w stosunku 3:2) oraz spoiwo (polialkohol winylowy), Mowiol 4-88,  $M_w = 31\,000$ , firmy Sigma-Aldrich lub Optapix, firmy Zschimmer&Schwarz, Niemcy) wprowadzane do zawiesiny w postaci 10%<sub>wag.</sub> roztworu wodnego.

W tabeli 1 zestawiono składy surowcowe wytypowanych do wykonania rodzajów tygli w zależności od wymaganej temperatury procesu spiekania. W celu przygotowania mas lejnych proszki wraz z odpowiednimi dodatkami mieszano w młynie planetarnym w naczyniach mielących z kulami z tlenku glinu. Formy gipsowe stosowane do otrzymywania tygli były przygotowane z zaczynu gipsowego o współczynniku wodno-gipsowym W/G = 0,65. W celu określenia optymalnych parametrów procesu przygotowania mas lejnych wykonano badania właściwości reologicznych.

Tabela 1. Skład surowcowy rodzajów tygli

Maksymalna temperatura pracy	Rodzaj tygla	Skład surowcowy
1500°C	Alund	Nabalox
1700°C	Alund + elektrokorund	67% <sub>wag.</sub> Nabalox + 33% <sub>wag.</sub> EK150
1800°C	Tygłe o stechiometrii YAG	47% <sub>wag.</sub> Nabalox + 57% <sub>wag.</sub> $\text{Y}_2\text{O}_3$ (ICiMB)

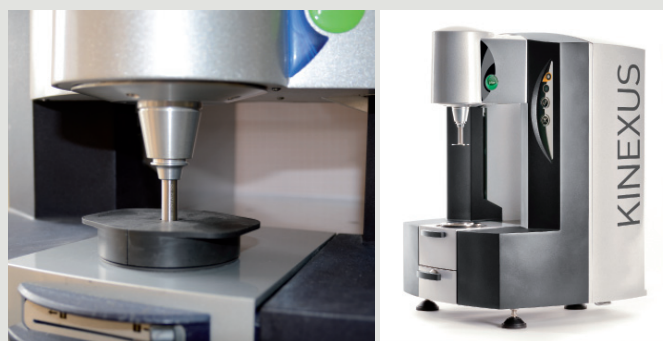
#### Właściwości reologiczne mas lejnych

Właściwości reologiczne mas lejnych scharakteryzowano przy zastosowaniu reometru rotacyjnego (Kinexus Pro, Malvern Instruments, Ltd., Anglia) pokazanego na fot. 2.

Pomiary wykonywano w układzie współosiowych cylindrów, w temperaturze 25°C. Przy pomocy urządzenia wykonywano pomiar lepkości dynamicznej w zakresie od 0,01 do 200  $\text{s}^{-1}$ , na podstawie których wyznaczono wybrane parametry reologiczne. Stosowany reometr daje możliwość prowadzenia pomiarów w dwóch trybach: przy kontrolowanej szybkości ścinania oraz w funkcji kontrolowanych naprężeń ścinających. Dostępne oprogramowanie pozwala na analizowanie wyników i dopasowanie ich do licznych dostępnych modeli reologicznych.

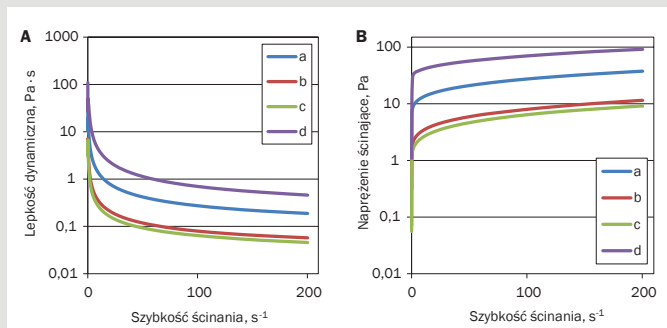
Wszystkie ciała rzeczywiste pod wpływem zewnętrznego naprężenia ulegają odkształceniom, które możemy podzielić na trzy podstawowe rodzaje odpowiedzi: sprężyste, plastyczne oraz lepkie (przepliw).

Odpowiedzi sprężysta oraz lepka stanowią skrajne przypadki odpowiedzi ciał doskonałych, między którymi występuje nieskończenie wiele odpowiedzi pośrednich. Jedną z typowych odpowiedzi pośrednich jest odpowiedź plastyczna, a jej zamieszczenie między głównymi typami odpowiedzi ma na celu wskazanie wspólnych elementów między wszystkimi typami reologicznych zachowań ciał rzeczywistych (rozpraszanie energii, stopień odkształcenia – zależny lub niezależny od czasu działania siły). Zamiast danego typu odpowiedzi można było zastosować ciała reprezentatywne, które mogą dawać dany typ odpowiedzi reologicznej. Z punktu widzenia reologii nie jest to jednak właściwe, gdyż rodzaj odpowiedzi ciała na odkształcenie zależy także od warunków badania. Ciała, które są sprężyste w pewnych warunkach [1-3], mogą płynąć, a także mogą wykazywać obydwie te cechy przy jeszcze innych warunkach pomiaru. Substancje o złożonej charakterystyce reologicznej noszą nazwę ciał lepkosprężystych, które pod wpływem sił zewnętrznych deformują się, rozpraszając pewną część energii, a także substancje sprężystolepkie, które pod wpływem bardzo małych odkształceń zachowują się jak ciała sprężyste. Granica pomiędzy tego typu



Fot. 2. Reometr rotacyjny Kinexus





Rys. 1. Lepkość dynamiczna w funkcji szybkości ścinania (A) oraz krzywe płynięcia (B) wyznaczone dla mas lejnych na bazie następujących proszków tlenku glinu: a) 55%<sub>obj.</sub>: (67%<sub>wag.</sub> Nabalox + 33%<sub>wag.</sub> EK150), b) 50%<sub>obj.</sub>: (67%<sub>wag.</sub> Nabalox + 33%<sub>wag.</sub> EK150), c) 48%<sub>obj.</sub>: (67%<sub>wag.</sub> Nabalox + 33%<sub>wag.</sub> EK150), d) 48%<sub>obj.</sub>: Nabalox.

substancjami nie jest ostra. Masy lejne będące zawiesiną cząstek stałych w medium ciekłym są przykładem cieczy o złożonej charakterystyce zachowania, zależnej m.in. od działających na nie sił zewnętrznych.

Badane zawiesiny, w zależności od przyłożonego naprężenia ścinającego, wykazują różne właściwości. Przy niskich naprężeniach przeważają właściwości sprężyste, natomiast powyżej granicy płynięcia wskutek zadanego naprężenia ścinającego dają odpowiedź lepka.

Wyznaczono granicę płynięcia ( $\tau_0$ ), która jest minimalną wartością naprężenia stycznego, powyżej którego badana zawiesina daje odpowiedź lepka na zadane naprężenie ścinające. Przy naprężeniach ścinających niższych od  $\tau_0$  zawiesina zachowuje się jak ciało sprężyste. Takie zachowanie się ciała jest opisane modelem Binghama:

$$\tau = \eta_p \dot{\gamma} + \tau_0 \quad (1)$$

gdzie:  $\tau$  – naprężenie styczne [Pa],  $\tau_0$  – granica płynięcia [Pa],  $\eta_p$  – lepkość plastyczna [Pa·s],  $\dot{\gamma}$  – szybkość ścinania [s<sup>-1</sup>].

W celu opisu właściwości cieczy w obszarze oddziaływań lepkich zastosowano model Ostwalda de Waele'a:

$$\tau = k \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

gdzie:  $\tau$  – naprężenie [Pa],  $k$  – współczynnik konsystencji [N·s<sup>n</sup>/m<sup>2</sup>],  $n$  – wskaźnik charakterystyczny płynięcia (bezwymiarowy), który dla płynów newtonowskich przybiera wartość  $n = 1$ , natomiast dla płynów nienewtonowskich, rozrzedzanych ścinaniem:  $n < 1$ .

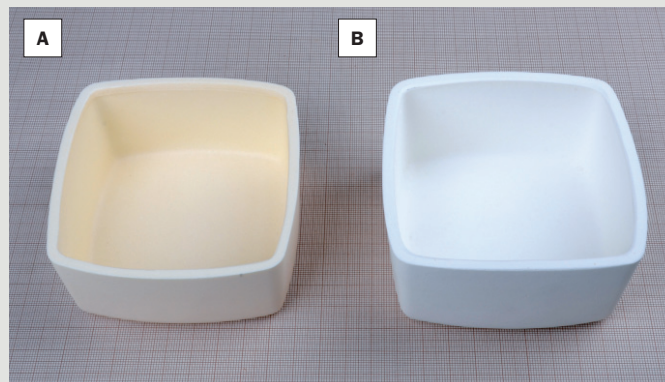
Tygle z mas lejnych formowano w formach gipsowych. Surowe odlewy następnie suszono w temperaturze pokojowej przez dobę, a następnie w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 45°C. Następnie, wyroby były spiekane w powietrzu. Temperatura spiekania została dobrana w zależności od materiału tygla.

#### Wyniki badań

Na rys. 1 przedstawiono lepkość dynamiczną i krzywe płynięcia mas lejnych przygotowanych z proszku tlenku glinu (Nabalox) oraz mas lejnych przygotowanych z mieszaniny proszku tlenku glinu (Nabalox) i elektrokorundu (EK150).

W tabeli 2 zestawiono wybrane parametry reologiczne wyznaczone na podstawie przeprowadzonych badań.

Masy lejne otrzymane z mieszaniny proszku Nabalox i elektrokorundu są stabilne (pod względem zachowania parametrów



Fot. 3. Tygły alundowe (z proszku Nabalox i elektrokorundu) o maksymalnej temperaturze pracy 1700°C: A – tygiel spieczony w temperaturze 1750°C; B – tygiel spieczony wstępnie w temperaturze 1600°C



Fot. 4. Tygiel alundowy (z proszku Nabalox) o maksymalnej temperaturze pracy 1500°C z wieczkiem z tego samego materiału



Fot. 5. Tygiel o stechiometrii YAG

użytkowych w ciągu kilku dni) w badanym zakresie stężeń 48-55%<sub>obj.</sub> W przypadku mas lejnych otrzymanych z proszku Nabalox, przy zastosowanym układzie środków upłynniających, stabilne masy lejne otrzymano przy stężeniu fazy stałej 48%<sub>obj.</sub> (78%<sub>wag.</sub>). Zawiesiny o wyższej zawartości proszku charakteryzowały się bardzo wysoką lepkością, co dyskwalifikowało je pod względem możliwości zastosowania do formowania.

Wszystkie zawiesiny, których lepkość dynamiczną zestawiono na rysunku 1A, są rozrzedzane ścinaniem. Ich lepkość spada wraz ze zwiększającą się szybkością ścinania. Zbadane masy lejne wykazywały wyraźną granicę płynięcia. W przypadku mas lejnych na

Tabela 2. Parametry reologiczne wyznaczone dla badanych mas lejnych o różnej zawartości fazy stałej (podanej w procentach objętościowych):  $\tau_0$  – granica płynięcia,  $\eta_0$  – lepkość przy naprężeniu odpowiadającemu granicy płynięcia,  $k$  – współczynnik konsystencji,  $n$  – wskaźnik charakterystyczny płynięcia

Skład surowcowy mas lejnych	$\tau_0$ [Pa]	$\eta_0$ [Pa·s]	$k$ [N·s <sup>n</sup> /m <sup>2</sup> ]	$n$ [-]
55%obj.: Nabalox + EK150	5,5	19,0	7,93	0,26
50%obj.: Nabalox + EK150	0,9	7,0	1,93	0,30
48%obj.: Nabalox + EK150	0,7	6,7	1,46	0,31
55%obj.: Nabalox*	-	-	-	-
50%obj.: Nabalox**	-	-	-	-
48%obj.: Nabalox	14,3	48,6	28,09	0,20

\*masa nieupłynniona

\*\*masa o konsystencji pasty, nienadająca się do formowania w formach gipsowych

bazie mieszaniny proszku mikronowego i elektrokorundu naprężenie ścinające potrzebne do rozerwania struktury będącej odpowiedzialną za odpowiedź sprężystą przy niskich szybkościach ścinających jest tym wyższe, im wyższe jest stężenie fazy stałej w masie lejnej (rys. 1B, tab. 2).

Masa otrzymana z proszku Nabalox (bez dodatku elektrokorundu) charakteryzowała się zarówno większą lepkością dynamiczną w całym zakresie szybkości ścinania (rys. 1A), jak również wyższym naprężeniem ścinającym odpowiadającym granicy płynięcia (rys. 1B, tab. 2). Większa lepkość i granica płynięcia mas lejnych zawierających drobniejsze cząstki (mikronowy proszek Nabalox) wynikają z dużej ilości kontaktów między ziarnami w zawiesinie. Zastąpienie części proszku materiałem o większym rozmiarze ziarna (elektrokorundem) powoduje zmniejszenie sumarycznej ilości ziaren w danej objętości, a zatem ilości kontaktów między nimi. Zmniejszenie ilości kontaktów między ziarnami (a więc także: tarcia między nimi podczas przepływu cieczy i oddziaływań przyciągających wynikających z oddziaływań van der Waalsa) powoduje m.in.: zmniejszenie lepkości.

Badania reologiczne były podstawą do wytypowania składu surowcowego mas lejnych, które zostały wykorzystane do formowania tygli. Tygły z alundu, otrzymane z proszku Nabalox otrzymywano z mas lejnych o stężeniu fazy stałej 48%<sub>obj.</sub>, tygły o składzie: 67%<sub>wag</sub> Nabalox + 33%<sub>wag</sub> EK150 formowano z mas zawierających 55%<sub>obj.</sub> fazy stałej. Masy lejne do formowania tygli o stechiometrii YAG zawierały 45%<sub>obj.</sub> mieszaniny proszków.

Na fot. 3-5 przedstawiono widok ogólny otrzymanych tygli.

### Podsumowanie

W pracy opracowano i scharakteryzowano masy lejne do formowania tygli wysokotemperaturowych o zastosowaniu do temperatury 1800°C. Tygły formowano z mas lejnych o najwyższych stężeniach fazy stałej możliwych do otrzymania przy zastosowanym składzie dodatków organicznych. Wysokie stężenie fazy stałej w zawieszynie gwarantuje wysokie wstępne zagęszczenie proszku, co później przekłada się na parametry użytkowe spieczonych elementów.

W przypadku tygli z tlenku glinu korzystny jest dodatek proszku o większym uziarnieniu (w niniejszej pracy zastosowano elektrokorund). Dodatek takiego proszku obniża lepkość zawieszyny, ułatwiając tym samym odpowietrzenie gęstwy oraz umożliwia lepsze wypełnienie detali formy. Dodatkowo, elektrokorund powoduje zwiększenie odporności temperaturowej elementów o co najmniej 200°C.

Tygły w trakcie eksploatacji w wysokich temperaturach nie tracą parametrów użytkowych, nie zaobserwowano ich deformacji.

Praca została wykonana w ramach projektu rozwojowego NCBiR Nr NR08-0006-10/2010 *Opracowanie technologii wytwarzania ceramicznych materiałów optycznych i laserowych, nowej generacji.*

### LITERATURA

Barnes H.A. (1999), *The yield stress-a review or 'παντα ραι'everything flows?*, J. Non-Newton. Fluid, 81 133

Dziubiński M., Kiljański T., Sęk J. (2009), *Podstawy reologii i reometrii płynów*, Politechnika Łódzka, Łódź

Kembłowski Z. (1973), *Reometria płynów nienuetonowskich*, WNT, Warszawa



Szanowni Państwo – Profesorowie, Doktorzy, Doktoranci

Zachęcamy do nadsyłania publikacji. Także w języku angielskim.

Publikacja u nas to 4 pkt. w ocenie MNiSW oraz obecność w następujących bazach: BazEkon, Index Copernicus oraz BazTech. Artykuły po opublikowaniu są również dostępne w portalu informacji technicznej [www.sigma-not.pl](http://www.sigma-not.pl) i na stronie [www.szklo-ceramika.pl](http://www.szklo-ceramika.pl).

Szczegółowe informacje nt. przyjmowanych do druku tekstów znajdą Państwo w zakładce „Dla Autorów” na stronie [www.szklo-ceramika.pl](http://www.szklo-ceramika.pl).

Z wyrazami szacunku,  
Redakcja SiC