

Schnitt durch einen keramischen Kugelhahn

# Manche mögen heißen Dampf

## Hydrothermalbeständige Keramik für hochbeanspruchte Apparaturen und Armaturen

Korrosionsschutz ist in Chemieanlagen Thema Nummer 1, wenn es um die Langlebigkeit von Armaturen und Apparaten geht. Keramikwerkstoffe aus aluminiumverstärktem Zirkonoxid verlängern dank ihrer guten mechanischen Eigenschaften Standzeiten und Wartungsintervalle und helfen dem Betreiber Geld zu sparen.

GERHARD WÖTTING, WALTER MARTIN,  
HEINZ ALBERT

● Heißdampf oder überkritisch heißes Wasser läßt Pumpen, Dichtungssysteme oder Armaturen und andere Regeleinrichtungen korrodieren und verkürzt deren Lebensdauer in der Chemieanlage. Die neue ATZ-Hochleistungskeramik verfügt über hohe Härte, Abrieb-, Korrosions- und Temperaturbeständigkeit und ermöglicht es, Maschinen und Apparaturen auch unter intensiveren Bedingungen zu betreiben. Komponenten leben länger, die Wartungsintervalle werden länger und für den Betreiber wird der Prozess wirtschaftlicher. Besonders beansprucht werden Armaturen und Ventile, die daher oft mit keramischen Werkstoffen ausgekleidet sind. So sind bei Kugelventilen mit keramischen Sitzen die in druckbelasteten Systemen auf die Kugel wirkenden Kräfte nicht zu

unterschätzen und erfordern ein enormes Drehmoment für deren Verstellung. Deshalb müssen diese Systeme sehr robust ausgeführt werden und es sind Keramiken mit hoher Festigkeit gefragt, um diese im Eingriff der Schaltwelle nicht zu beschädigen. Außerdem ist eine hohe Überdeckung der Dichtflächen zwischen der „Auf-Zu-Stellung“ der Ventile notwendig, damit diese langfristig betriebssicher funktionieren. Störungen dabei führen schnell zu Schädigung durch Undichtigkeiten. Dabei ist es häufig unklar, ob es sich um reinen Strömungverschleiß, Abrasion, Korrosion, hydrothermale Effekte oder auch Kavitation

G. Wötting ist Mitarbeiter, W. Martin ist GF der FCT-Hartbearbeitungs GmbH, Sonneberg, H. Albert ist Mitarbeiter der Cera System Verschleißschutz GmbH, Hermsdorf.  
Tel. +49 (0) 36 75 / 4 27 05 - 1 14

tion handelt (oder auch deren Überlagerungen), die Folge ist jedoch in jedem Fall ein Ausfall der Armatur nach kurzer Zeit.

### Verschleißschutz durch Keramik

Um für die jeweiligen Systembedingungen einen Verschleißschutz durch Einsatz von Keramik zu erreichen, ist es notwendig, aus der Vielzahl keramischer Werkstoffe und Qualitäten mit einer jeweils spezifischen Kombination von Eigenschaften, den geeignetsten Werkstoff auszuwählen – am besten in enger Absprache mit den Herstellern. Aus der Vielzahl von Varianten heben sich vier dichte Keramiken heraus, die in den meisten Fällen das gestellte Problem lösen können:

- Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),
- teilstabilisiertes Zirkonoxid ( $\text{ZrO}_2$  bzw. TZP),
- Siliziumcarbid ( $\text{SiC/S-SiC}$ )
- Siliziumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ).

Prinzipiell kombinieren all diese Werkstoffe Eigenschaften, die sie für Einsätze in abrasions- und korrosionsbeständigen Apparaturen und Armaturen qualifizieren. Als besonders günstig zeigt sich hierfür das mit Yttrium teilstabilisierte Zirkonoxid „Y-TZP“ (s. Abb. 1).

Die Kombination von sehr hoher Festigkeit und Zähigkeit macht diesen Werkstoff besonders geeignet für stoßende oder schlagende Beanspruchungen. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Wärmedehnung und der E-Modul denen des Stahl ähnlich sind, was eine Verbindung beider Werkstoffe erleichtert, da sich in thermisch beanspruchten Konstruktionen kaum kritische Spannungen bilden.

Neben dem reinen Zirkonoxidwerkstoff Y-TZP haben in den letzten Jahren solche an Bedeutung gewonnen, die einen höheren Aluminiumoxidgehalt von 20 bis 30 Gewichtsprozent aufweisen und als ATZ-Werkstoffe gemäß der englischen Bezeichnung „Alumina toughened Zirconia“, also aluminiumoxidverstärkte Zirkonoxide bezeichnet

Bilder: CeraSystem



So sieht ein durch Kavitation geschädigtes keramisches Sitzelement eines Kugelventils aus.

werden. Diese Werkstoffe haben das Potenzial zu einer nochmals höheren Festigkeit bei Raumtemperatur als das Y-TZP, bei allerdings etwas reduzierter Bruchzähigkeit. Über erfolgreiche Einsätze dieses Werkstoffes für Umformwerkzeuge, z.B. für Rohrziehdorne, wurde bereits berichtet.

### Y-TZP-Keramik: ein Alleskönner?

Die Eigenschaften des Y-TZP werden durch eine gezielte Einstellung der kristallographischen Phasen und der Korngröße der Keramik erreicht. Bei Raumtemperatur weist das Zirkonoxid normalerweise die monokline Modifikation auf, die sich beim Sintern bei rund 1100 °C in die tetragonale Kristallstruktur umwandelt: Dadurch vermindert sich das Volumen um vier bis sechs Volumenprozent. Ohne Zusätze wie z.B. Yttriumoxid wäre die Struktur des gesinterten Körpers instabil und würde beim Abkühlen wieder in die voluminösere monokline Kristallstruktur zurückfallen. Der Einbau von Yttrium-Ionen in den Zirkonoxidkristall ermöglicht jedoch, die tetragonale Modifikation als metastabile Phase im Werkstoff bei Raumtemperatur zu erhalten.

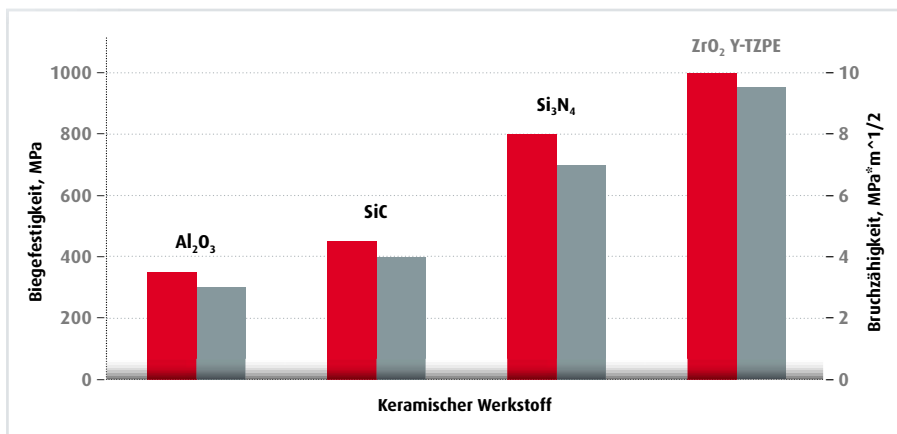


Abb. 1: Vergleich der RT-Festigkeit und Bruchzähigkeit der vier wichtigsten Hochleistungskeramiken

## AUF EINEN BLICK

## Wasserdampfrest im Autoklaven

In der Grafik wird die Festigkeit verschiedener kommerzieller keramischer Werkstoffe im Ausgangszustand und nach der Autoklavierung bei 200 °C nach 100 Stunden verglichen (Daten: FhG-IKTS). Wie ersichtlich werden das Aluminiumoxid als auch das Siliciumcarbid (S-SiC) durch die Hydrothermal-Behandlung relativ wenig geschädigt, wobei in diesem Fall das S-SiC sogar bei 250 °C autoklaviert wurde. Das so genannte Flüssigphasen-gesinterte LPS-Siliciumcarbid, ein zweiphasiger Werkstoff mit einer kontinuierlichen amorphen oder teilkristallinen Korngrenzphase ähnlich dem Siliziumnitrid, wird dagegen deutlich geschädigt. Gleiches geschieht auch mit den beiden in diesen Vergleich einbezogenen Siliziumnitrid-Varianten mit unterschiedlichen Additivsystemen. Die stärkste Schädigung tritt allerdings beim Y-TZPE ein (der Zirkonoxid-Variante mit etwa 0,25 Gewichtsprozent Aluminiumoxid), das in der Festigkeits-Zähigkeits-Rangfolge in Abb.1 den Spitzenplatz einnahm. Nach dem Test liegen hiervon nur noch Bruchstücke und „Schlamm“ vor, trotz der empfohlenen 0,25 Gewichtsprozent Aluminiumoxid ist die Beständigkeitsgrenze deutlich überschritten.

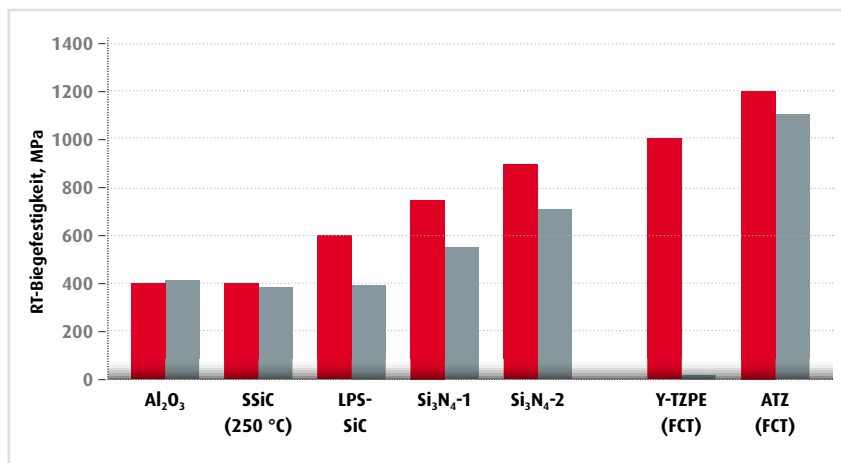


Abb. 2: Ausgangs- und Restfestigkeit verschiedener keramischer Hochleistungs-Werkstoffe nach Auslagerung in Wasserdampf im Autoklaven bei 200 °C, 100 h

Unglücklicherweise sind diese Y-TZP-Keramiken aber nicht beständig in Wasserdampf-atmosphäre, wobei der Degradationsprozess, oberhalb von etwa 150 °C an Geschwindigkeit zunimmt. Vermutlich löst der Wasserdampf die stabilisierenden Ionen aus dem Kristall heraus, wodurch die tetragonale Phase instabil wird und beginnt, an der Oberfläche unter

Volumenzunahme in die monokline Phase umzuwandeln. Erste Anzeichen dafür können schon bei der Sterilisation chirurgischer Instrumente bei 135 °C beobachtet werden.

Dieses ungünstige Verhalten des Y-TZP hat die Werkstoffforschung genauer untersucht und herausgefunden, dass zwei Faktoren diese Reaktion einschränken und die Hydrother-

malbeständigkeit des Werkstoffes verbessern können: Man erhöht den Aluminiumoxidgehalt im Ausgangspulver und arbeitet mit einem Sinterprozess, der ein möglichst geringes Kornwachstum mit nahezu vollständiger Verdichtung verbindet. Besonders feinkörnige und dichte Gefüge können durch das Sinter-Hipen (heißisostatisches Pressen) oder Nach-Hipen erzielt werden, was auch die Festigkeit der Werkstoffe nochmals deutlich steigert. Tests haben gezeigt, dass eine Erhöhung des Aluminiumoxidgehaltes auf etwa 0,2 bis 0,3 Gewichtsprozent wie im Werkstoff Y-TZPE, die Hydrothermalbeständigkeit auf 150 °C erhöht, was für medizinische Anwendungen und Implantate ausreicht, aber nicht für technische Anwendungen, wo z.B. in Pumpen, Armaturen und Ventilen der Ölindustrie, der Petrochemie oder der Energieerzeugung deutlich höhere Wasser- oder Wasserdampf-Temperaturen gefahren werden oder auftreten können.

Für diese Einsatzbereiche hat FCT-H den Zirkonoxid-Werkstoff ATZ entwickelt, der rund 20 Gewichtsprozent Aluminiumoxid enthält. Dadurch ist er hochbeständig und weist im Spektrum der betrachteten Werkstoffe (s. Abb. 2) auch nach der Hydrothermal-Bearbeitung noch die höchste Festigkeit auf. Grund dafür ist vermutlich, dass das zugesetzte Aluminiumoxid einerseits das Kornwachstum im Zirkonoxid-Basismaterial behindert, wodurch bereits ein sehr feinkörniger und bezüglich der tetragonal-monoklin-Umwandlung stabilerer Werkstoff resultiert. Daneben scheint das Aluminiumoxid aber auch die Eindiffusion von Hydroxyl-Ionen zu behindern, den vermutlich für die Destabilisierung verantwortlichen Wasserbestandteilen. Diese Vermutung wird auch durch die gute Beständigkeit des monolithischen Aluminiumoxid-Werkstoffes (neben dem S-SiC) unterstrichen. Neben dem ATZ sind somit auch das Aluminiumoxid sowie das S-SiC geeignet für Einsätze unter hydrothermalen Bedingungen, bieten aber nicht die Festigkeit des ATZ und erfordern deshalb bei hohen mechanischen Beanspruchungen wesentlich größere Bauformen.

Fazit: Mit dem ATZ-Werkstoff, insbesondere in der gehipten Variante, steht ein hochfester und zäher Werkstoff zur Verfügung, der auch unter Hydrothermal-Bedingungen bis mindestens 200 °C beständig ist. Er ist schlagfest, hoch abriebbeständig und beweist auch in Kavitationstests hohe Widerstandsfähigkeit. Damit ist er prädestiniert, in Apparaturen und Armaturen mit keramischen Komponenten die beschriebenen Schädigungen zu vermindern oder sogar vollständig zu verhindern und Betriebssicherheit zu gewährleisten. ●

## PROCESS PLUS

Magazin ● Lesen Sie mehr über Apparatebau im großen Special in der nächsten PROCESS.

Online ● Auf [process.de](http://process.de) finden Sie mehr zum Beitrag über InfoClick 2547270

Events ● Treffen Sie FCT-H auf der Hannover Messe (04.-08.04.2011): Halle 5, Stand E 32.  
Seminartipp: Technische Keramik in der Praxis (Vortragsveranstaltung und Diskussion), Veranstalter: Verband der Keramischen Industrie.  
Termine: 24. Mai 2011 in Köln, 25. Mai 2011 in Mannheim, 8. Juni 2011 in München.