Исследование микроструктуры керамики различных производителей, используемой для защиты термопар из драгоценных металлов

Плясункова Л.А. ФГУП «ОНПП «Технология»
Улановский А.А., ООО «ОТК»
Шкарупа И.Л., ФГУП «ОНПП «Технология»

Термометрия с помощью термопар на основе драгоценных металлов, в условиях непрерывного роста цен на платину и родий, требует надежной защиты термоэлектродов термопар в агрессивных высокотемпературных средах. Высокий рабочий ресурс термопреобразователя является важнейшим условием его конкурентоспособности.

Важнейшими характеристиками керамики для защиты термопар являются однородность структуры, размер зерна, отсутствие пор и трещин(газоплотность), остатков связующих материалов, температурная стойкость. Состав, теплофизические и электротехнические свойства керамики нормируются международными стандартами МЭК 672-1—80, МЭК 672-3—84, в России - межгосударственным стандартом ГОСТ 20419-83, Для защиты термопар используется керамика на основе Al_2O_3 типов С530; С610; С795; С799, а также керамика, производимая под различными торговыми марками, но соответствующая одному из указанных типов, например особо плотная керамика марок RAPAL100 или Alsint 99,7 (С799), Phythagoras (С610), Sillimantin 60(С530).

Сравнительные характеристики керамики различных типов приведены в табл.1 (данные производителей):

Свойство	**Ед.изм**	**Тип керамики**				
		С530	С610	С795	С799	Rapal100
Содержание Al_2O_3	%	78	62	95	99,7	99,7
Удельная плотность	г/см3	2,5	2,7	3,68	3,82	≥3,85
Пористость	%	8-12	0	0	0	0
Твердость по Моосу	ед.	6	8	9	9	9
Модуль упругости	ГПа	-	100	280	300	380
Прочность на изгиб	МПа	30	120	280	300	300
Коэф.линейного расширения (20…1000°С)	10^{-6}/°С	4-7	5-7	7-9	7-9	9
Теплопроводность (30…100°С)	Вт/м К	1,4-2	4-6	16-28	19-30	19-30
Сопротивление термоударам		Очень хорошее	Средне хорошее	Среднее	Среднее	Среднее
Предельная величина термоудара	К	350	150	140	150	150
Максимальная рабочая температура	°С	1500	1500	1550	1650	1700
Диэлектрическая прочность	кВ\мм	-	17	15	17	20
Химическая стойкость		Удовлетв.	Хорошая	Хорошая	Очень хорошая	Очень хорошая

Из таблицы видно, что пористая керамика выдерживает максимальный термоудар, но не способна защитить внутренний объем чехла от химического воздействия окружающей среды. Из газоплотной керамики наиболее устойчива к термоударам муллитокорундовая керамика С610, состоящая из смеси оксидов Al_2O_3 и SiO_2. С увеличением содержания Al_2O_3 увеличиваются прочностные характеристики керамики, теплопроводность и максимальная рабочая температура, химическая стойкость, но уменьшается стойкость к термоударам. Именно поэтому стандартный чехол термопреобразователя с термопарой из драгоценных металлов выполняется двойным (рис.1).

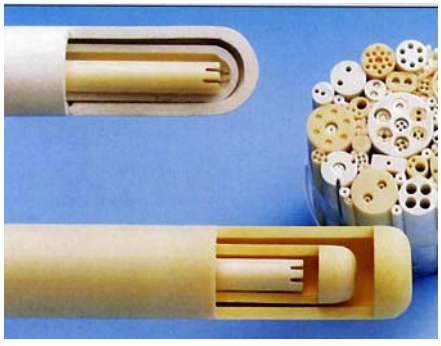


Рис.1 Керамическая защитная арматура термоэлектрического преобразователя.

Наружный чехол выполняется из газоплотной или пористой керамики, стойкой к термоударам, а внутренний чехол - из газоплотной керамики с высоким содержанием Al_2O_3. При рабочих температурах выше 1500°С приходится использовать керамику с максимальным содержанием Al_2O_3 и плотности, которая требует особо бережного обращения в рабочих условиях эксплуатации. Вообще очень важно правильно применять типы керамики в зависимости от условий ее применения. Далеко не всегда самая дорогая керамика обеспечит необходимый ресурс работы.

Целью настоящего исследования являлся анализ структуры, фазового и элементного состава керамики различных производителей для определения их пригодности для защиты платинородиевых термопар. Микроструктурный анализ проводился с помощью сканирующего электронного микроскопа EVO-40 и системы рентгеноспектрального микроанализа QUANTAX. Для проведения исследования были отобраны образцы от ниже перечисленных изделий:

- производитель 1, керамика типа С799, чехол д.12,5х8,3 мм;
- производитель 2, керамика типа С799, чехол д.15х10 мм, керамика С610, чехол д.24х19 мм;
- производитель 3, керамика типа С795, чехол д.23х19 мм;
- производитель 4, керамика типа С795, чехол д.22х18, двухканальные трубки д.4х(2х0,8) и д.3х(2х0,8) мм.

Производители 1 и 2 иностранные, а 3 и 4 российские.

Перед началом исследования каждый образец механически разрушался, и на исследуемое сечение разлома наносился атомарный слой золота. Затем данное сечение облучалось пучком электронов микроскопа, и регистрировалась структура материала. Для сравнительного анализа использованы по три снимка разной степени увеличения.

Анализ керамики С799 (рис.2 а, б, в и 3 а, б, в), производители 1 и 2, соответственно.

Микроструктура образца на рис.2 (а, б, в) плотная, образована хорошо сформировавшимися зернами, размером от 5 до 15 мкм. Зерна достаточно равномерно распределены между собой в объеме образца (рис.2а). Для образца характерно наличие внутризеренной пористости. Поры округлой формы размером 0,5-2 мкм (рис.2б, 2в), поры округлые. Наблюдается от одной до нескольких пор в одном зерне. Измерение физических параметров керамики дало следующие результаты:

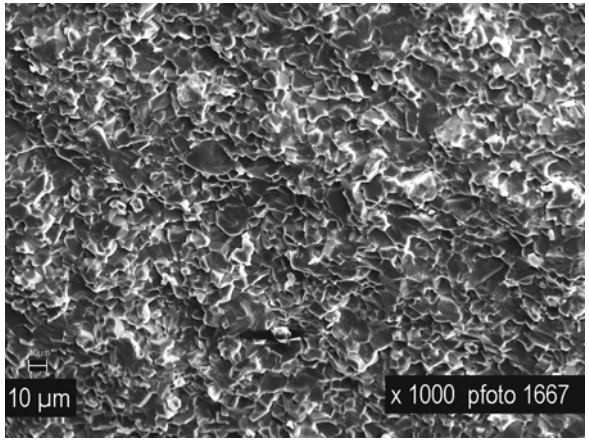
- кажущаяся плотность 3,918 г/см^3 (заявляемое производителем значение не менее 3,85);
- открытая пористость 0,4% (заявляется производителем 0%);
- водопоглощение 0,09% (заявляется производителем не более 0,2%);
- микротвердость по Виккерсу HV=15890 МПа (заявляется 17000-23000 МПа).

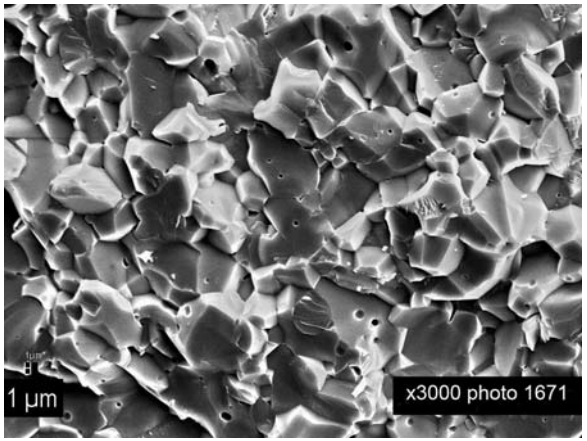
Рентгено-фазовый анализ образца показал, что единственной составляющей керамики является оксид алюминия Al_2O_3 модификации корунд. Таким образом, все свойства керамики очень близки к значениям, заявленным производителем. Отсутствует межзеренная пористость, структура однородна. Керамика очень хорошего качества.

Отличительной особенностью данной керамики является контроль производителя за составом и фазовой структурой материала, обеспечиваемый высокой технологией производства. Однородная структура зерен, отсутствие межзеренной пористости, включений других фаз и остатков связующих соединений очень важно для обеспечения внутри объема защитного чехла постоянной окислительной (или хотя бы нейтральной) атмосферы, в которой материал термоэлектродов термопары подвергается наименьшим воздействиям.

Микроструктурный анализ образца второго производителя керамики С799 также показал, что зерна материала однородны по размеру и форме (рис. 3а, 3б). Границы зерен четко выражены. Зерна хорошо контактируют друг с другом, образуя агрегаты. Однако по границам агрегатов располагаются поры извилистой формы. Морфология их неопределенная. Также наблюдается внутризеренная пористость (рис.3в). Рентгеноспектральный микроанализ показал, что основными элементами образца являются алюминий и кислород. В качестве примесей присутствуют также Mg, Ca, Si и Ti на уровне до 1,4 мас.% (половина из них – Mg). Т.е. заявляемый производителем тип керамики С799 не содержит необходимых 99,7% оксида алюминия, содержит следы связующих материалов в виде оксидов. Тем не менее, керамика также хорошего качества.

Анализ керамики С610 (рис.4 а,б,в) показал, что микроструктура образца пористая, хотя керамика газоплотна. Поры равномерно распределены в объеме образца (рис.4б), размер пор составляет 5-10 мкм. Морфологию зерен определить не представляется возможным, т.к. зерна хорошо контактируют друг с другом, и разрушение образца носит транскристаллитный характер, т.е. по телу спекшихся зерен (рис.4в). Основными элементами образца являются Al, O, Si. Рентгеноспектральный.





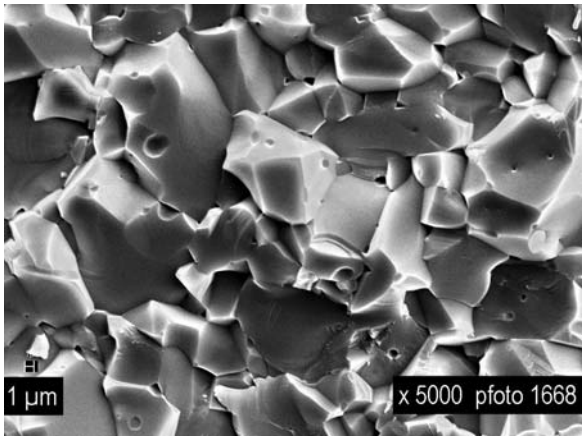
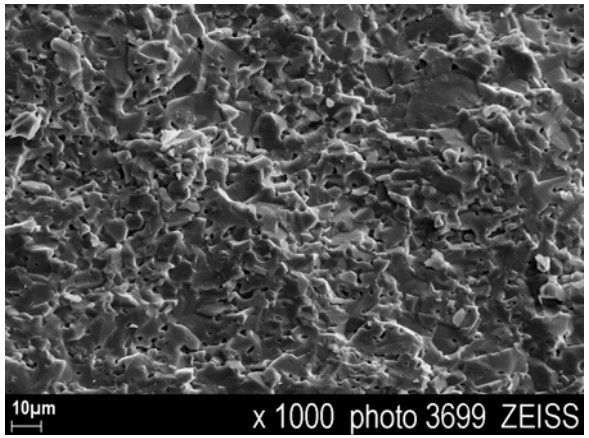
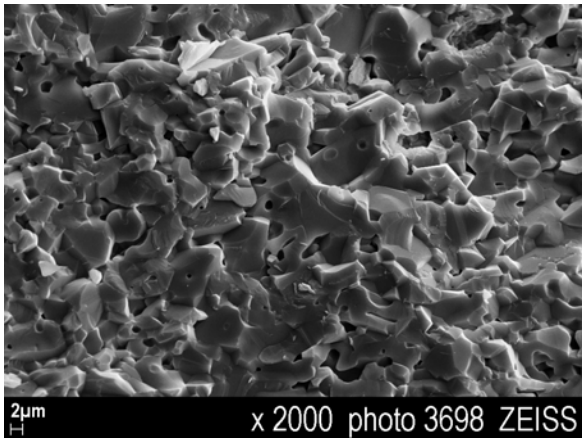


Рис.2а, 2б, 2в. Микроструктура стенки чехла д.12,5х8,3 мм (керамика типа С799) при увеличении 1000:1; 3000:1 и 5000:1





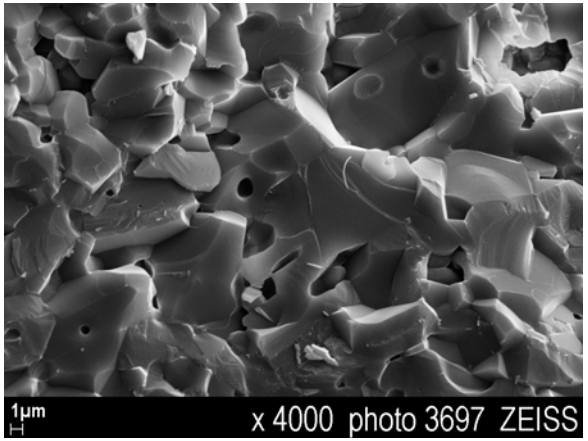
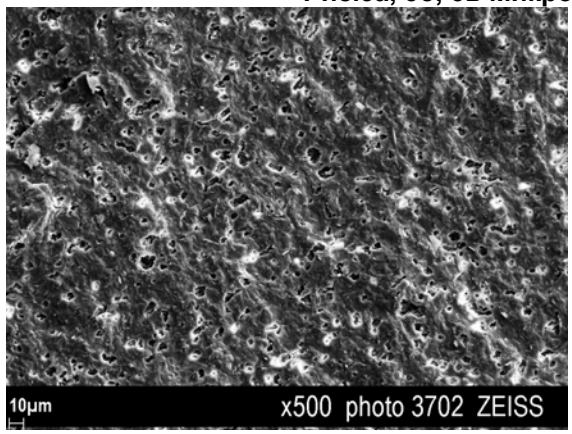
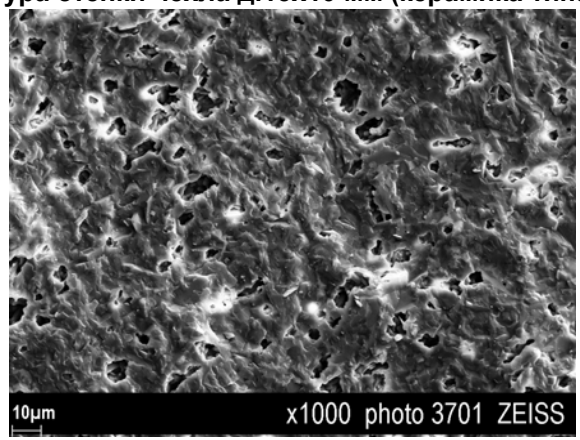


Рис.3а, 3б, 3в Микроструктура стенки чехла д.15х10 мм (керамика типа С799) при разном увеличении





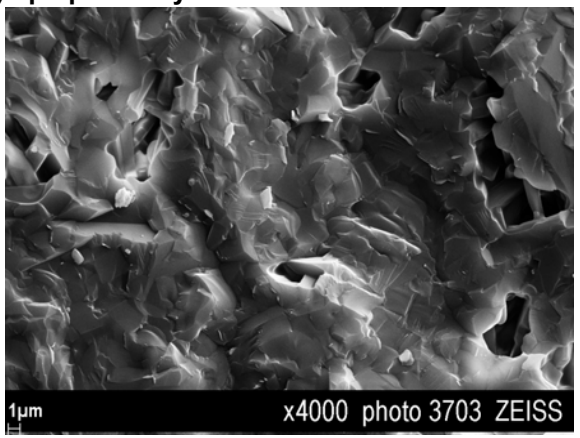
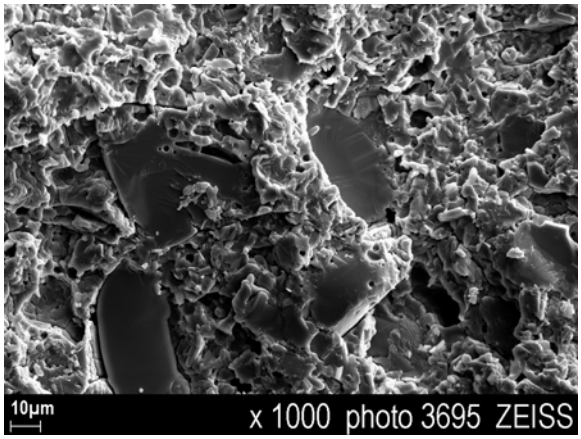
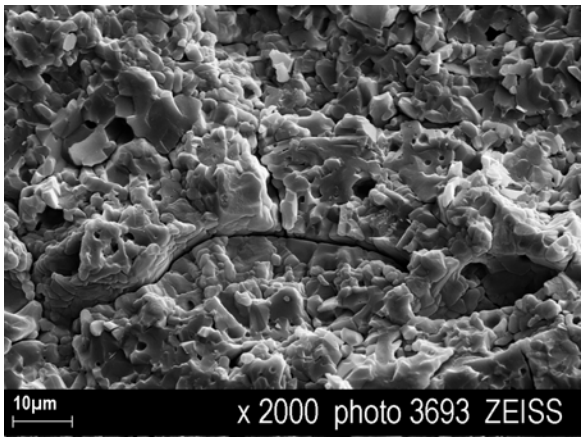


Рис. 4а, 4б, 4в Микроструктура стенки чехла д.24х19 мм (керамика типа С610) при разном увеличении

микроанализ образца выявил также наличие щелочных металлов (K-до 1%, Ca-0,1%), а также Mg и Ti. Увеличение пористости повышает устойчивость чехла к термоударам, главное при этом – равномерность распределения пор по объему керамики. Но наличие щелочных добавок не позволяет рекомендовать использование данного материала в длительном контакте с драгоценными металлами термопары

К сожалению, микроструктура промышленной керамики производителей 3 и 4 значительно отличается от керамики производителей 1 и 2. На рис.5 а,б,в образца керамики типа С795 3-его производителя видно, что микроструктура образца неоднородна по размеру и морфологии зерен. Размер мелких зерен составляет 3-6 мкм, а размер крупных зерен достигает 20-60 мкм. Морфология мелких зерен призматическая и неопределенная, крупные зерна имеют обломочную форму. Мелкие зерна вероятнее всего образуют агрегаты.





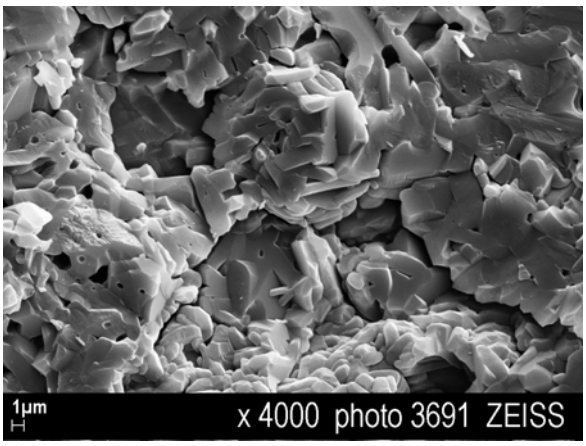
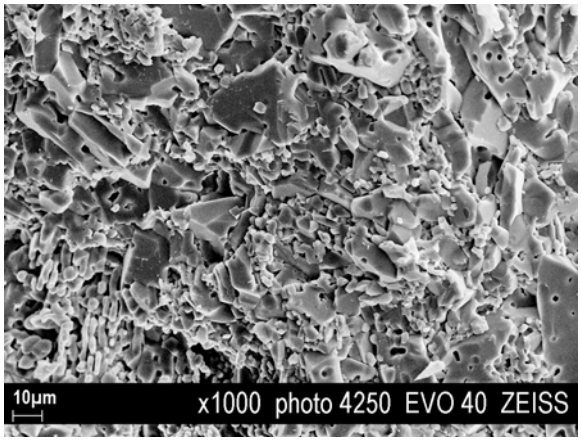
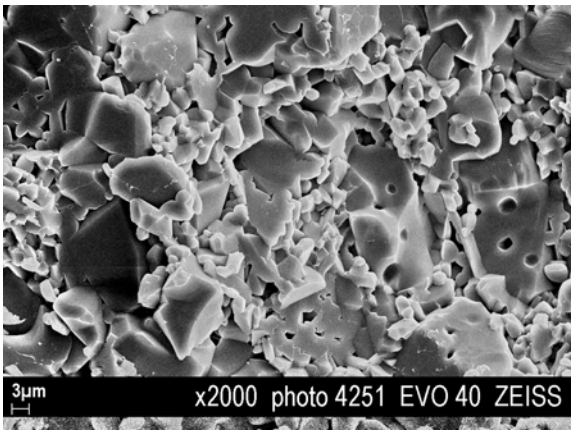


Рис.5а, 5б, 5в. Микроструктура стенки чехла д.23х19 мм при разном увеличении (керамика типа С795, производитель 3).





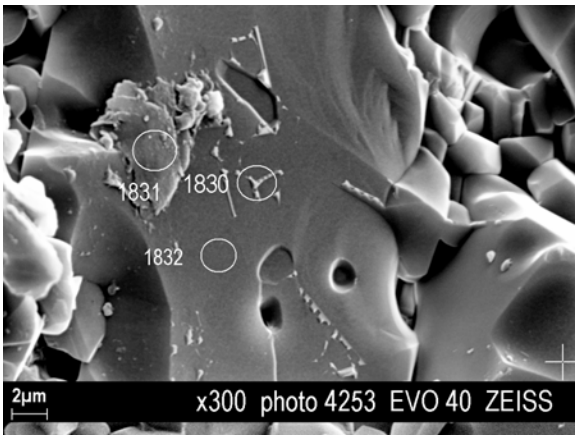


Рис. 6а, 6б, 6в Микроструктура стенки чехла д.22х18 мм при разном увеличении (керамика типа С795 производитель 4).

Все группы зерен содержат внутризеренную пористость. В образце наблюдаются микротрещины, проходящие как по границам агрегатов, так и пересекая их. Основным элементом является оксид алюминия не менее 95 мас.%. Содержание примесей других оксидов на уровне 1%. Чистая корундовая керамика, но с резко неоднородной микроструктурой, включая микротрещины, которые в условиях эксплуатации при термоударах будут только расти.

Керамика производителя 4 также типа С795. Микроструктура образца представляет собой сочетание двух групп зерен – крупных, размером ~10-20 и мелких, размером ~2-6 мкм (рис.6а). Мелкие зерна достаточно равномерно распределены между крупными зернами. Крупные зерна содержат большое количество пор сферической формы, размером 1-2 мкм (рис.6б, 6в). Зерна имеют четко выраженные границы. Присутствуют поры между зернами. Отмечается наличие фаз другой структуры. На рис.6в выделены области, в которых сделан микроанализ. Это внутризеренная фаза (спектр 1830), фаза неопределенной морфологии (спектр 1831) и зерно (спектр 1832). Состав зерна – это чистый оксид алюминия без примесей. Внутризеренная фаза (1830) содержит основу оксид алюминия (>90%), но имеет в своем составе Na_2O (3,24%), SiO_2 (4,45%), TiO_2(0,39%). Фаза неопределенной морфологии (1831), кроме оксида алюминия, содержит SiO_2 (8,66%) и MgO (3,91%). Присутствие этих соединений характерно для керамики данного типа.

Большой интерес представляет исследование микроструктуры и состава двухканальных корундовых трубок производителя 4. Они находятся непосредственно в контакте с термоэлектродами термопары, и могут воздействовать на материал термоэлектродов при высоких температурах.

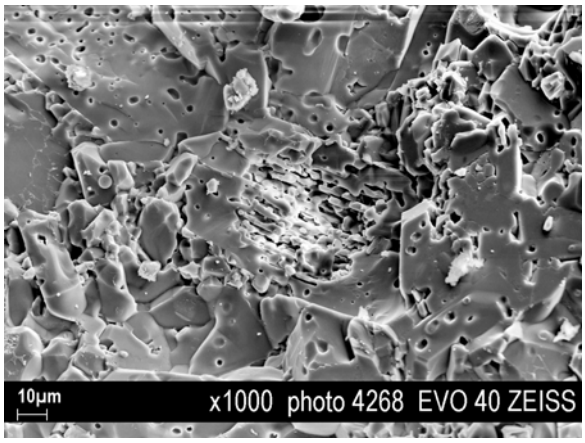
Анализ трубки д.4х(2х0.8) мм показал, что микроструктура образца отличается большим разбросом размера зерен, от 10 до 50 мкм и от 100 до 300 мкм (рис.7а). Зерна содержат очень большое количество внутризеренных пор, размером ~1-10 мкм. Преимущественная морфология зерен призматическая. В образце наблюдаются зоны неоднородности микроструктуры в виде скопления частиц неопределенной формы (рис.7б). На рис.7в и 7г показаны зоны спекания мелких зерен. Микроанализ показал, что, как в более крупных зернах, так и в мелких основной фазой является Al_2O_3. Однако в крупных зернах присутствует TiO_2 (1,27%), а в мелких Na_2O (1,38%).

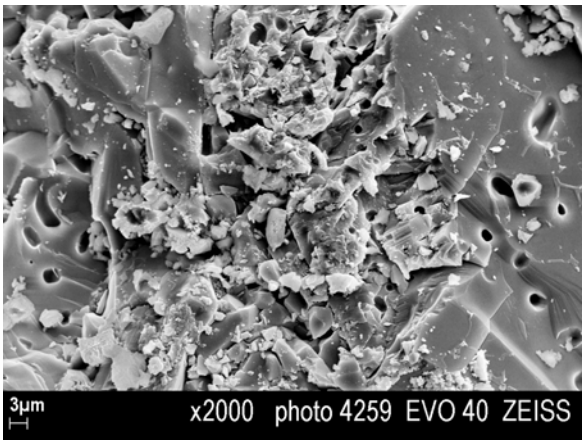
Микроструктура двухканальной трубки д.3х(2х0.8) мм плотная, представляет собой сочетание хорошо сформировавшихся зерен, размером ~5-20 мкм (рис. 8а и 8б). В зернах отсутствует пористость. На поверхности отдельных зерен установлено наличие другой фазы (рис. 8в и 8г), состав которой был определен с помощью рентгеноспектрального микроанализа (зона1848). В составе этой фазы кроме основного элемента состава зерна – Al_2O_3 присутствует Na_2O в количестве до 6,3 мас.%. В зоне скола зерен этой фазы не наблюдается (чистый оксид алюминия).

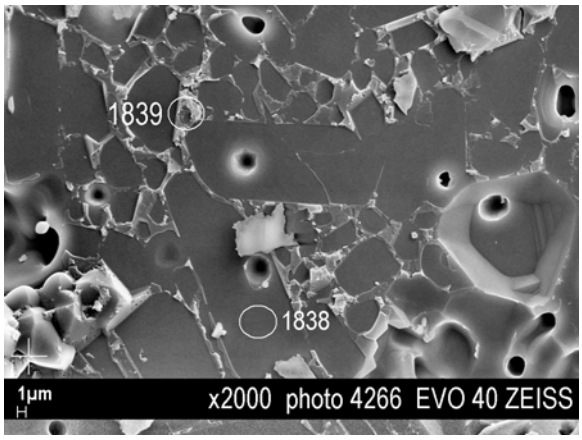
Таким образом, характерным признаком керамики производителей 3 и 4 является неоднородность микроструктуры, наличие остаточных фаз состава, отличного от состава основного зерна. При высоких температурах неоднородность структуры может вызывать появление (или рост имеющихся) микротрещин, что нарушает газоплотность керамики, а при термокачках вызывает разрушение защитного чехла. Наличие остатков щелочного оксида Na_2O, особенно в электроизолирующих трубках, увеличивает вероятность образования стеклофазы в керамике, снижает предельную рабочую температуру, ухудшает электрофизические свойства (увеличиваются токи утечки). Кроме того, щелочные добавки при повышенных температурах снижают окислительный потенциал газовой среды внутри чехла и делают ее восстановительной, что ведет к ускоренной коррозии и разрушению термоэлектродов термопары по границам зерен металла.

В условиях непрерывного роста цен на драгоценные металлы, очень важно использовать для изготовления термопреобразователей только высококачественную керамику, стоимость которой в любом случае не превышает 10-20% стоимости всего изделия. По одному небольшому исследованию нельзя, конечно, делать окончательные выводы, однако опыт эксплуатации термопреобразователей с платинородиевыми чехлами однозначно доказывает преимущества керамики иностранного производства, технология производства которой находится на качественно другой ступени развития, в т.ч. даже в области соблюдения геометрических размеров и кривизны изделий.

Результаты исследования структуры и фазового состава керамических материалов позволяют нам рекомендовать потребителю лучшие образцы керамических чехлов и трубок для защиты термопар в рабочих условиях, а также для решения многих других технологических задач, где очень важны химическая инертность, стойкость к термоударам и механическая прочность материала при высоких температурах.







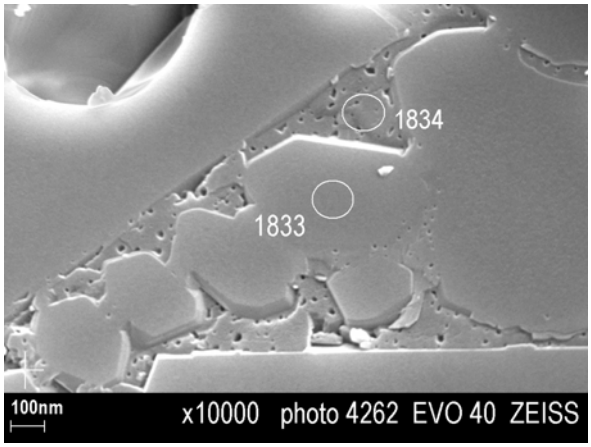
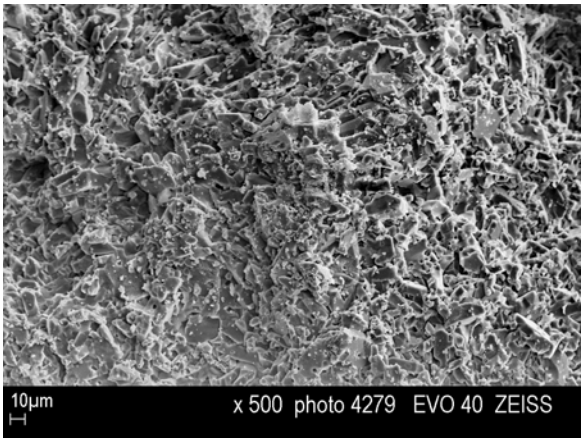
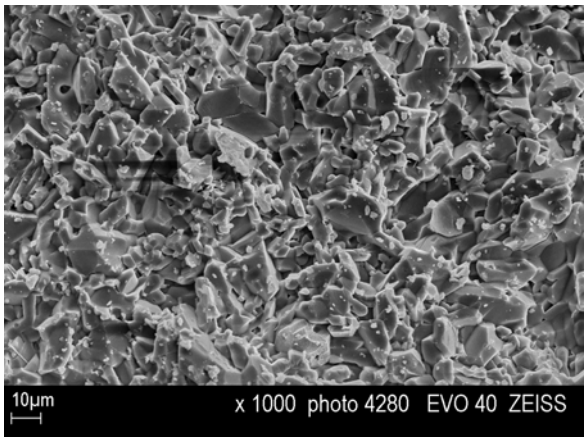
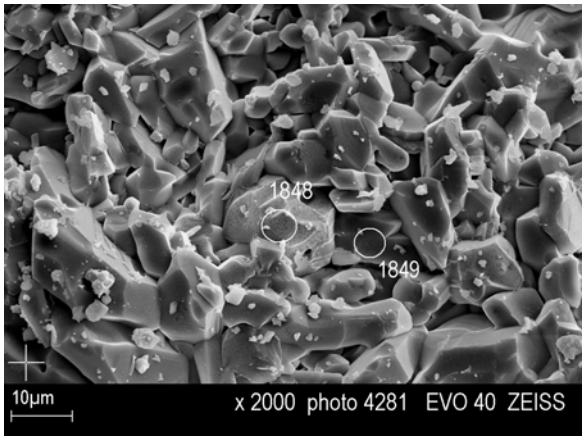


Рис. 7 а, б, в, г. Микроструктура двухканальной трубки д.4 мм производителя 4 при разном увеличении.







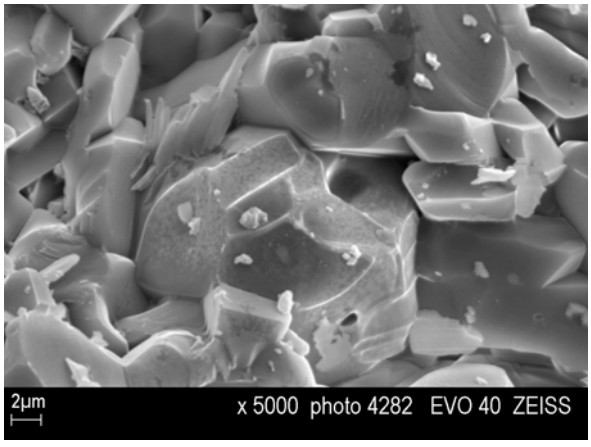


Рис.8 а, б, в, г. Микроструктура двухканальной трубки д.3 мм производителя 4 при разном увеличении.