

УДК 666.762

СВОЙСТВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МУЛЛИТА

С.С. Стрельникова, Н.Т. Андрианов, А.С. Анохин

Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Москва, Россия

Аннотация

Работа посвящена разработке термостойких защитных покрытий на карбидкремниевые нагреватели. Синтезированные покрытия состоят из тонкодисперсного муллита, полученного золь-гель методом, и зернистого SiC. Использовали один из вариантов золь-гель метода, что позволило получить высокодисперсные, активные к спеканию порошки муллита на основе водных растворов неорганических солей алюминия и кремнеземсодержащего компонента («белой сажи» – БС) с поливиниловым спиртом в качестве гелеобразователя. Проанализировано влияние температуры синтеза муллита и температуры вжигания покрытия на его свойства. Установлена зависимость количества карбида кремния на свойства материала. Изучены свойства и поведение высокотемпературных защитных покрытий после термоциклирования.

Ключевые слова:

муллитовая керамика ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), золь-гель метод, муллитовые золь-гель порошки, высокотемпературные защитные покрытия.

PROPERTIES OF HIGH-TEMPERATURE CERAMICS COATINGS BASED ON MULLITE

S.S. Strelnikova, N.T. Andrianov, A.S. Anokhin

A.A.Baikov Institute of Metallurgy and Material Science of the RAS, Moscow, Russia

Abstract

The work is dedicated to development of thermostable protective coatings on SiC substrates. They consist of granular SiC and fine mullite powder ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) prepared by sol-gel techniques. In recent times to receive active in sintering powder commonly used chemical methods, including sol-gel technology. Using sol-gel method we have produced fine, active for sintered powder mullite from aqueous solutions of inorganic salts of aluminium and technical product ("white carbon black" – BS) fine SiO_2 , applying a polyvinylalcohol. The effect of temperature of synthesis of a mullite and of temperature of heating of coatings was studied. The influence of quantity of SiC on properties of material was established. The work was to study properties of high-temperature protective coatings after thermocycling.

Keywords:

mullite ceramics ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), sol-gel technology, mullite sol-gel powders, thermostable protective coatings.

Эксплуатационная надежность конструкционных материалов на основе неоксидных соединений (карбида и нитрида кремния, углерода и др.) в значительной степени может быть повышена за счет создания функциональных покрытий, защищающих поверхность эксплуатируемого материала от воздействия различных агрессивных факторов, в первую очередь, от высокотемпературного окисления.

Особое место в технике высоких температур занимает карбид кремния (SiC) и керамика на его основе, в частности карбидкремниевые нагреватели, температура и продолжительность службы которых существенно зависят от их способности противостоять окислению. Использование композиционных материалов на основе SiC в окислительных условиях ограничивается возможностью окисления углерода при температурах выше

400°C. Образующиеся газы CO и CO₂ способствуют дальнейшему окислению материала, что приводит к катастрофической потере прочности изделий, поэтому температура службы большинства типов электронагревателей обычно не превышает 1300°C [1].

Одним из возможных способов решения этой проблемы является создание на поверхности из карбида кремния плотного и прочного покрытия, предотвращающего или уменьшающего процесс окисления.

Другой задачей при разработке состава и технологии покрытия является решение проблемы стойкости покрытий при термоциклировании, которое сопровождается реальными условиями службы. Функциональные покрытия должны соответствовать определенным требованиям – высокая температура плавления, стойкость к окислительной атмосфере и водяным парам, низкая теплопроводность, значения ТКЛР, близкие к ТКЛР карбида кремния. В наибольшей степени этим требованиям отвечают материалы, доминирующими кристаллическими фазами в которых являются муллит, муллит–SiC и некоторые другие составы.

Главное превосходство муллитовой керамики перед остальными материалами заключается в ее хорошей механической прочности как при высоких, так и при низких температурах и близости коэффициентов термического расширения с карбидом кремния. Использование подложек и покрытий с близкими ТКЛР минимизирует термические напряжения, получаемые в результате периодических повышений температур, что уменьшает возможности расслаивания и нарушения целостности покрытия.

При синтезе порошков муллита использовали один из вариантов золь-гель метода, что позволило получить высокодисперсные, активные к спеканию порошки муллита на основе водных растворов неорганических солей алюминия (кристаллогидрата алюминия Al(NO₃)₃·9H₂O) и высокодисперсного кремнезема («белой сажи» – БС-120) с поливиниловым спиртом (ПВС) в качестве гелеобразователя [2, 3]. На первом этапе работы температура синтеза муллита составляла 1100 и 1200°C с выдержкой при конечной температуре 2 ч. Полученные порошки муллита представляли собой агрегаты со средним размером 80 мкм в первом случае и 48 мкм во втором. Для уменьшения усадки и различия в термическом расширении подложки и покрытия в муллит вводили различный по зернистости порошок карбида кремния, а именно SiC M14 (10-14 мкм), SiC M50 (45-50 мкм), SiC F150 (70-150 мкм). В каждом случае соотношение муллит:SiC составляло 50:50, 60:40, 70:30, 80:20. Образцы обжигали при температуре 1500°C с выдержкой при конечной температуре 2 ч. Поскольку было выявлено, что увеличение крупности зерна способствует увеличению водопоглощения и уменьшению прочности материала, для дальнейшей работы были выбраны составы, содержащие карбид кремния марки M14, покрытия на основе которых не имели нарушений и точечных прогаров при температуре 1500°C и многократном термоциклировании [4].

На втором этапе работы температура синтеза порошков муллита была снижена до 1000 и 1100°C с выдержкой при конечной температуре 2 ч, а количество соотношений муллит:SiC, вводимого в муллит SiC M14 (10-14 мкм), увеличено и составляло 80:20, 85:15, 90:10. Для изучения влияния температуры обжига материала на качество покрытия образцы обжигали при температурах 1500 и 1550°C с выдержкой при конечной температуре 2 ч. Нанесение покрытий проводили по шликерно-обжиговой технологии. В качестве связующего использовали ПВС (5%) концентрацией жидкой фазы 50%. Покрытия наносили окунанием. Толщина покрытия составляла 1.0-1.5 мм.

Установлено, что порошки муллита, синтезированные при температуре 1100°C, представляют собой агрегаты с размером частиц от менее 1 до 90 мкм, а порошки муллита, синтезированные при температуре 1000°C, агрегаты с размером частиц от менее 1 до 70 мкм.

Образцы с содержанием муллит:SiC 80:20 имеют наименьшее водопоглощение и наибольшую прочность независимо от температуры синтеза муллита. При повышении содержания муллита в смеси наблюдается увеличение водопоглощения до 25.72% и уменьшение прочности до 24.8 МПа. С увеличением температуры обжига образцов с 1500 до 1550°C также отмечено уменьшение водопоглощения и увеличение прочности материала (рис.1, 2). Образцы, полученные из карбида кремния и муллита, синтезированного при 1000°C, обозначены как муллит 1, синтезированного при 1100°C, как муллит 2.

Образцы, обожженные при температуре 1550°C и содержащие муллит, синтезированный при температуре 1100°C, имеют минимальное водопоглощение (13.22%) и максимальную прочность (79.6 МПа).

Выявлена тенденция уменьшения водопоглощения и увеличения прочности композиционного материала с уменьшением количества SiC при его содержании от 50 до 20%, однако при дальнейшем уменьшении количества SiC до 10% картина меняется на противоположную. Таким образом, состав с содержанием 80% муллита и 20% SiC является своего рода точкой экстремума, а у керамики такого состава наблюдается наименьшее водопоглощение и наибольшая прочность. Температура синтеза 1100°C также является своего рода точкой экстремума, так как у образцов, содержащих муллит, синтезированный при данной температуре, наблюдается минимальное водопоглощение при незначительном снижении прочности.

Проведенные исследования позволили разработать составы термостойких композиционных материалов, которые могут быть использованы в качестве покрытий на карбидкремниевые нагреватели. В состав разработанных материалов входят высокодисперсный порошок муллита, полученный золь-гель методом, и зернистый SiC. Оптимальным является состав на основе муллита, синтезированного при температуре 1100°C, с содержанием 80% муллита и 20% SiC. В результате проведенных исследований установлена общая зависимость уменьшения термостойкости с увеличением температуры обжига покрытия до 1500°C. Хорошую термическую стойкость показали образцы всех составов.

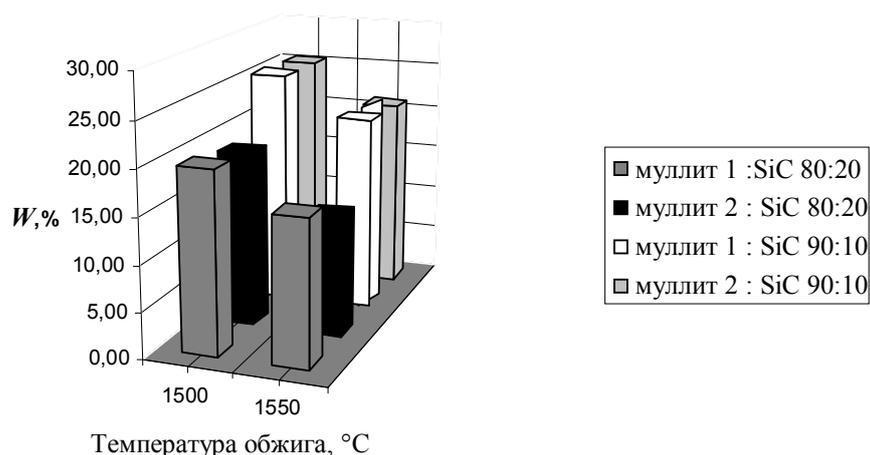


Рис.1. Влияние температуры обжига покрытия на водопоглощение

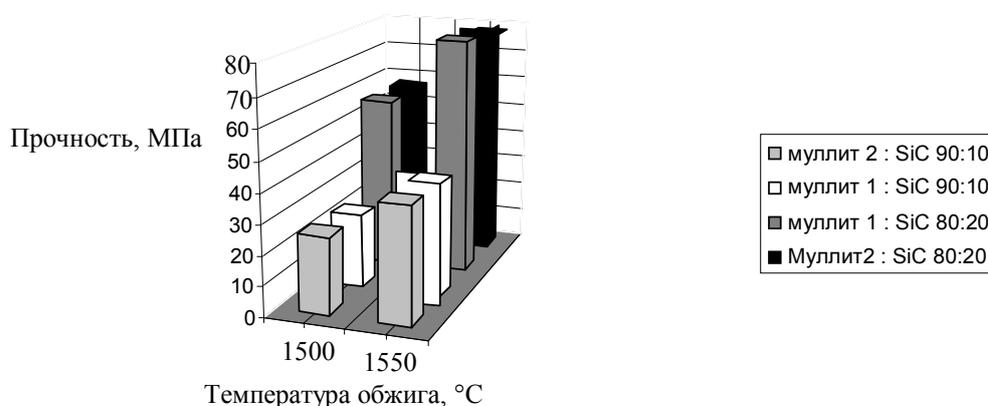


Рис.2. Влияние температуры обжига покрытия на прочность

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы П-20 по направлению «Фундаментальные основы ресурсосберегающих технологий создания металлов, сплавов, композитов и керамики с повышенными свойствами».

Литература

1. Защитные покрытия для керамоматричных композитов типа C/SiC (обзор) / П.Д. Саркисов, Н.В.Попович, Л.А.Орлова, Ю.Е.Ананьева // Стекло и керамика. 2008. № 10. С. 44-49.
2. Андрианов Н.Т. Золь-гель метод в технологии оксидных материалов // Стекло и керамика. 2003. № 10. С. 17-22.
3. Стрельникова С.С. Особенности спекания муллитовой керамики из золь-гель порошков с добавкой оксида иттрия // Перспективные материалы. 2011. Специальный выпуск (11). Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества. С. 336-341.
4. Стрельникова С.С., Андрианов Н.Т., Коробец А.П. Синтез композиционных покрытий на основе муллита // Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества: тез. докл. VIII междунар. науч. конф. (Иваново, 24-27 июня 2014 г.). Иваново, 2014. С. 180.

Сведения об авторах

Стрельникова Светлана Сергеевна,

к.т.н., Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, г.Москва, Россия, solntsev@pran.ru

Андрианов Николай Трофимович,

к.т.н., Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, г.Москва, Россия

Анохин Александр Сергеевич,

к.т.н., Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, г.Москва, Россия,
alexanderanokhin@yahoo.com

Strelnikova Svetlana Sergeevna,

PhD (Engineering), A.A.Baikov Institute of Metallurgy and Material Science of the RAS, Moscow, Russia,
soltsev@pran.ru

Andrianov Nikolai Trofimovich,

PhD (Engineering), A.A.Baikov Institute of Metallurgy and Material Science of the RAS, Moscow, Russia;

Anokhin Alexander Sergeevich,

PhD (Engineering), A.A.Baikov Institute of Metallurgy and Material Science of the RAS, Moscow, Russia,
alexanderanokhin@yahoo.com