

КЕРАМІЧНІ КОРДІЄРИТВМІСНІ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНІ ЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ

© Гивлюд М.М., Вахула О.М., Топилко Н.І., 2005

Вивчено процеси синтезу кордієритвмісних керамічних матеріалів. Показано можливість їх використання як захисні високотемпературні покриття.

The processes of synthesis cordierite-contentive ceramic materials is studied. The possibility of their usage as protective high temperature coatings is noted.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. У зв'язку з розширенням температурного інтервалу експлуатації конструкційних матеріалів і виробів виникає гостра проблема створення нових видів захисних керамічних покриттів. Їх надійність і довговічність залежить від фазового складу, структури, а також від процесів зрідання в умовах формування і експлуатації, за рахунок чого в матеріалі можуть виникати значні термічні напруження. Наявність останніх значно знижує термостійкість матеріалів.

Покращати термічні властивості керамічних матеріалів можливо формуванням фазового складу і такої структури, компоненти якої мали б мінімальне значення зрідуючих напруг під час нагрівання в широкому інтервалі температур.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Термічні властивості захисних керамічних покриттів визначаються структурними і фазовими переходами під час їх синтезу і довготривалої експлуатації за високих температур. Поліфункціональні захисні покриття на основі оксидних наповнювачів і полісилоксанів є технологічними і широко використовуються у світовій практиці [1–4]. Однак вказані матеріали мають низьку термостійкість внаслідок гетерофазної будови і значний вміст в них кристобаліту.

Мета роботи. Полягає у створенні нових складів малозсідаючих керамічних матеріалів і встановленні можливості використання їх як високотемпературні захисні покриття.

Методи досліджень і матеріали. Для досліджень використовували оксидні наповнювачі (оксиди магнію, алюмінію і силіцію) і поліметилфенілсилоксаний лак як зв'язку. Фазовий склад і структуру отриманих матеріалів вивчали методами фізико-хімічного аналізу (рентгенофазовий, електронна мікроскопія), а ТКЛР – дилатометричним способом.

Результати досліджень. Малозсідаючі термо- і жаростійкі керамічні матеріали можна отримати, використовуючи як зв'язку силіційорганічні сполуки, які мають суттєві переваги перед іншими за рахунок утворення під час термоокисної деструкції високоактивного дисперсного діоксиду силіцію, який може взаємодіяти з оксидними наповнювачами і утворювати нові силікатні фази. Важливою умовою синтезу термостійкого захисного матеріалу є максимальний вміст в ньому фаз з низьким значенням термічного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР) і армуючого ниткоподібних кристалів. Такими компонентами можуть бути кордієрит і муліт.

Вихідні складі композицій для захисних керамічних покриттів вибирали із умови отримання матеріалу, відповідно стехіометричного кордієриту. Згідно з діаграмою стану системи $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ під час нагрівання в покритті можливий синтез вказаних фаз. Для зменшення собівартості покриття, частину діоксиду силіцію вводили у вигляді тонкомеленого кварцового піску, а решта – у вигляді силіційорганічного лаку (за сухим залишком). Склади вихідних композицій подано в табл. 1.

Склади вихідних композицій, мас. %

№ з/п	Назва компонента				
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	КО-921	КО-08
1	13,7	34,9	43,0	–	19,7
2	13,7	34,9	43,0	19,7	–

Як силіційорганічну зв'язку використовували поліметилфенілсилоксанові лаки марки КО-08 і КО-921, які відрізняються тільки ступенем розгалуження органічних радикалів.

Вихідні композиції для захисних покриттів готували сумісним подрібненням компонентів у кульових млинах. Під час механохімічного оброблення компонентів проходить диспергація наповнювача з одночасним прививанням до їх поверхні фрагментів силіційорганічної зв'язки (5,3–6,2 мас. %) з одержанням седиментаційностійких суспензій.

За допомогою комплексу фізико-хімічних методів аналізу вивчено процеси взаємодії між компонентами. Встановлено, що під час нагрівання композицій в інтервалі температур 573–1173 К відбуваються процеси термоокисної деструкції поліметилфенілсилоксану з утворенням високоактивного діоксиду силіцію, який служить скелетом захисного шару покриття. Підвищення температури до 1573 К супроводжується взаємодією між компонентами з утворенням кордієриту ($d/n = 0,3027; 0,338$ нм), муліту ($d/n = 0,169; 0,255; 0,342; 0,540$ нм), силікатів магнію ($d/n = 0,228; 0,245$ нм), магнезійної шпінелі ($d/n = 0,243$ нм). У складі матеріалу залишаються непрореаговані частинки корунду і діоксиду кремнію. Подальше нагрівання до 1673 К супроводжується інтенсивним ростом дифракційних максимумів кордієриту і муліту, при значному зменшенні інтенсивності рефлексів діоксиду силіцію і корунду, а також стабільності рефлексів клиноенстатиту ($d/n = 0,159; 0,237; 0,313$ нм).

Мікроструктура вказує, що отриманий матеріал є щільноспеченим виробом із кордієриту, армованого ниткоподібними кристалами муліта. На поверхні досліджуваного матеріалу виявлено значну кількість кристалів муліту під час нагрівання до температури 1573 К.

Розроблені матеріали на основі малозсідаючих керамічних фаз можна використовувати як захисні покриття для конструкційних матеріалів, які працюють в умовах високих і знакомінних температур.

Важливою умовою формування надійного захисного шару має значення ТКЛР за рахунок можливості створення адгезійного контакту на межі покриття–підкладка. Наявність у складі вихідних композицій поліметилфенілсилоксанового компонента під час нагрівання приводить до зсідання матеріалу (табл. 2).

Таблиця 2

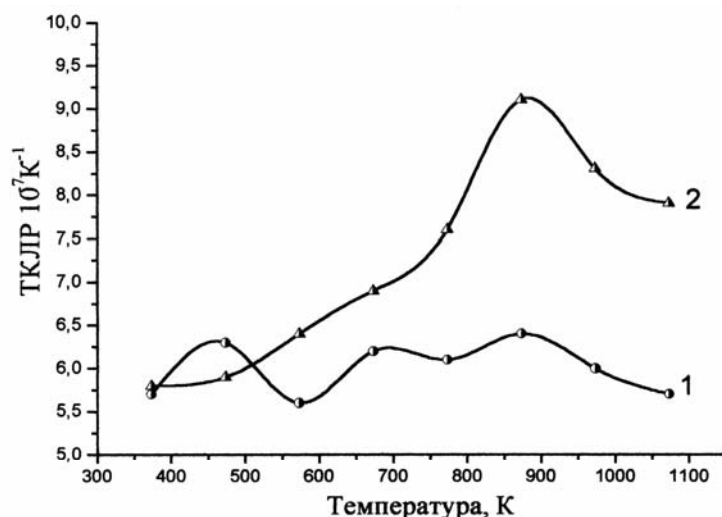
Лінійне зсідання покриттів під час нагрівання

№ з/п	Зсідання покриттів в інтервалі температур, %			
	373–473	473–573	573–1073	373–1273
1	0,38	1,14	1,73	3,23
2	0,22	0,68	1,60	2,50

З табл. 2 бачимо, що максимальне зсідання зразків відбувається в температурному інтервалі термоокисної деструкції зв'язки (573–1073 К). Нагрівання покриттів до 1473 К практично не впливає на його зсідання за рахунок утворення матрично-оксидного матеріалу.

Визначення ТКЛР покриттів проводили дилатометричним методом на матеріалах, попередньо випалених при 1073 і 1273 К (див. рисунок). Згідно з цими даними ТКЛР покриття, термообробленого при 1073 К, практично не міняється (крива 1). Підвищення температури випалу до 1273 К характерне наявністю екстремуму на кривій залежності ТКЛР (крива 2) при 873 К, характерному для модифікаційного переходу $\beta\text{-SiO}_2 \rightarrow \alpha\text{-SiO}_2$.

Залежність ТКЛР покриття під час нагрівання



Залежність ТКЛР покриття під час нагрівання:

1 – попередньо випаленого при 1073 К; 2 – попередньо випаленого при 1273 К

Висновки. Дослідженнями встановлено можливість синтезу під час нагрівання до 1350 °С наповнених оксидами магнію і алюмінію поліметилфенілсилоксанів кордієритомулітової фази з низьким значенням ТКЛР, за рахунок чого отриманий матеріал має високий показник термічної стійкості. Розроблені матеріали можна використовувати як високотемпературні керамічні захисні покриття для конструкційних матеріалів у широкому інтервалі температур.

1. Гивлюд М.М., Пона М.Г., Вахула О.М. Хімічна стійкість захисних композиційних покриттів до дії агресивного середовища // Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка". – 2003. – № 488. – С. 352–355. 2. Гивлюд М.М., Вахула О.М., Топилко Н.І. Вплив температури нагрівання на процеси масопереносу в зоні контакту покриття-підкладка // Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка". – 2004. – № 497. – С. 131–134. 3. Гивлюд М.М., Семеген Р.І., Топилко Н.І. Високотемпературні захисні керамічні покриття // Міжнар. наук.-техн. конф. "Технологія і застосування вогнетривів і технічної кераміки в промисловості". – Харків, 2004. – С. 67–68. 4. Гивлюд М.М., Вахула О.М., Пона М.Г. Жаростійкі покриття для конструкційних матеріалів // Міжнар. наук.-техн. конф. "Технологія і застосування вогнетривів і технічної кераміки в промисловості". – Харків, 2004. – С. 69–70.