



УДК 542.943:620.18

© 2012

А. Д. Панасюк, И. А. Подчерняева, А. П. Уманский,
В. И. Дыбков, В. П. Коновал, В. А. Лавренко

Кинетические особенности изотермического и неизотермического высокотемпературного окисления композита системы $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$

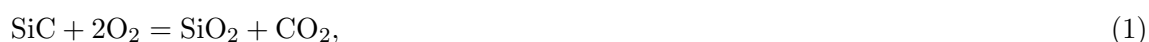
(Представлено академиком НАН Украины С. А. Фирстовым)

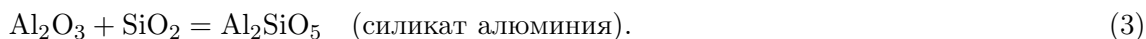
С помощью методов термогравиметрии, дифференциального термического анализа, а также рентгенофазового, петрографического и рентгеноспектрального анализов исследовано неизотермическое высокотемпературное окисление на воздухе (до 1600 °С) керамики системы $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$. При изотермическом окислении (1350 °С) выделены кинетические температурные участки линейного и параболического окисления. При температуре 1000–1500 °С установлено образование силиката алюминия Al_2SiO_5 в верхнем слое окалины.

В ряду композиционных материалов, работающих в условиях экстремальных нагрузок и температур, чрезвычайно перспективной является керамика системы $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$, обладающая высоким уровнем триботехнических, физико-механических и коррозионных свойств [1]. Материалы указанной системы эффективно используются также в виде порошков для нанесения газотермических покрытий. В частности, детонационное покрытие на стали из композиционного порошка на основе системы $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ обеспечивает в четыре раза более высокую износостойкость по сравнению с традиционным покрытием из твердого сплава ВК-15 [2].

Высокий уровень физико-механических свойств керамики системы $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ позволяет использовать ее в виде монолитных композитов антифрикционного назначения: уплотнительных элементов для нефтеперекачивающих насосов, деталей высоконагруженных узлов трения, стенок нагревательных котлов, уменьшающих потери тепла, огнеупорных кирпичей, а в горной промышленности — для изготовления колец, через которые движется порода.

Высокотемпературное окисление на воздухе керамики системы $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ сопровождается следующими последовательными реакциями:





Целью настоящей работы является исследование прироста массы на единицу поверхности образцов и тепловыделения при их высокотемпературном окислении на воздухе при атмосферном давлении, а также изменений состава и структуры поверхности для керамики системы $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$.

Методика и материалы. Исходные керамические образцы размером $10 \times 10 \times 10$ мм получали методом порошковой металлургии. При этом образцы подвергали специальной механической обработке с целью удаления наружного дефектного слоя. Образцы с пористостью 2–3% окисляли на воздухе при их постепенном нагреве до температуры 1600°C ; прирост массы и тепловые эффекты взаимодействия фиксировали в соответствующих температурных интервалах TG- и ДТА-методами.

Перед началом опыта (подачей воздуха) стеклянную систему установки откачивали, затем очищали от адсорбированных газов продуванием аргона при атмосферном давлении. Образцы керамики подвергали окислению на воздухе в изотермических условиях, в частности, в течение двух часов при температуре 1350°C , автоматически фиксируя величину прироста массы на единицу площади поверхности образца, а также в неизотермических условиях при скорости нагрева образца 28 град/мин. Оба вида исследований проводили на дериватографе французской фирмы Setaram.

Металлографические, микроструктурные и рентгеноспектральные исследования как исходной, так и окисленных в лабораторных условиях поверхностей проводили с использованием прибора САМЕВАХ SX-50. Рентгенофазовый анализ продуктов окисления проводили на дифрактометре ДРОН-3 (Cu K_α -излучение).

Образование силиката алюминия Al_2SiO_5 на поверхности окисленных образцов идентифицировали петрографически при использовании минералогического микроскопа МИН-7 и набора стандартных иммерсионных жидкостей с известными коэффициентами преломления. Для силикатной фазы Al_2SiO_5 ромбической сингонии с массовым содержанием 62% Al_2O_3 и 37,1% SiO_2 коэффициенты преломления составляли $n_p = 1,659$, $n_g = 1,680$ и $n_m = 1,660$.

Результаты исследования и их обсуждение. Исходную кинетическую зависимость при температуре 1350°C в координатах: $\Delta m/S$ — прирост массы керамического образца на единицу площади его поверхности; τ — время, приведенное на рис. 1, а, можно разделить на три области. Как видно из рис. 1, б, начальная область этой зависимости (от 0 до ~ 40 мин) является линейной $\Delta m/S = k_l \tau$ с константой $k_l = 4,4 \cdot 10^{-2}$ мг/(см² · мин) = $7,4 \cdot 10^{-6}$ кг/(м² · с). Далее следует переходная область (~ 40 – 80 мин), а за нею (~ 80 – 200 мин) — параболическая $(\Delta m/S)^2 = 2k_p \tau$ с $k_p = 5,04 \cdot 10^{-2}$ мг²/(см⁴ · мин) = $8,3 \cdot 10^{-8}$ кг²/(м⁴ · с) (см. в на рис. 1). Такая зависимость является типичной в случае, когда в начальный период времени (при малой толщине слоя химического соединения) общая скорость взаимодействия фаз ограничивается скоростью реакции на их границе раздела, а затем по мере утолщения слоя лимитирующей становится скорость диффузии реагирующих частиц сквозь его объем [3].

Результаты неизотермического окисления того же образца до 1600°C при скорости нагрева 20 град/мин (рис. 2) подтверждают исключительно высокую устойчивость к окислению образца исследуемой керамики $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ (суммарное значение величины $\Delta m/S = 8,9$ мг/см²).

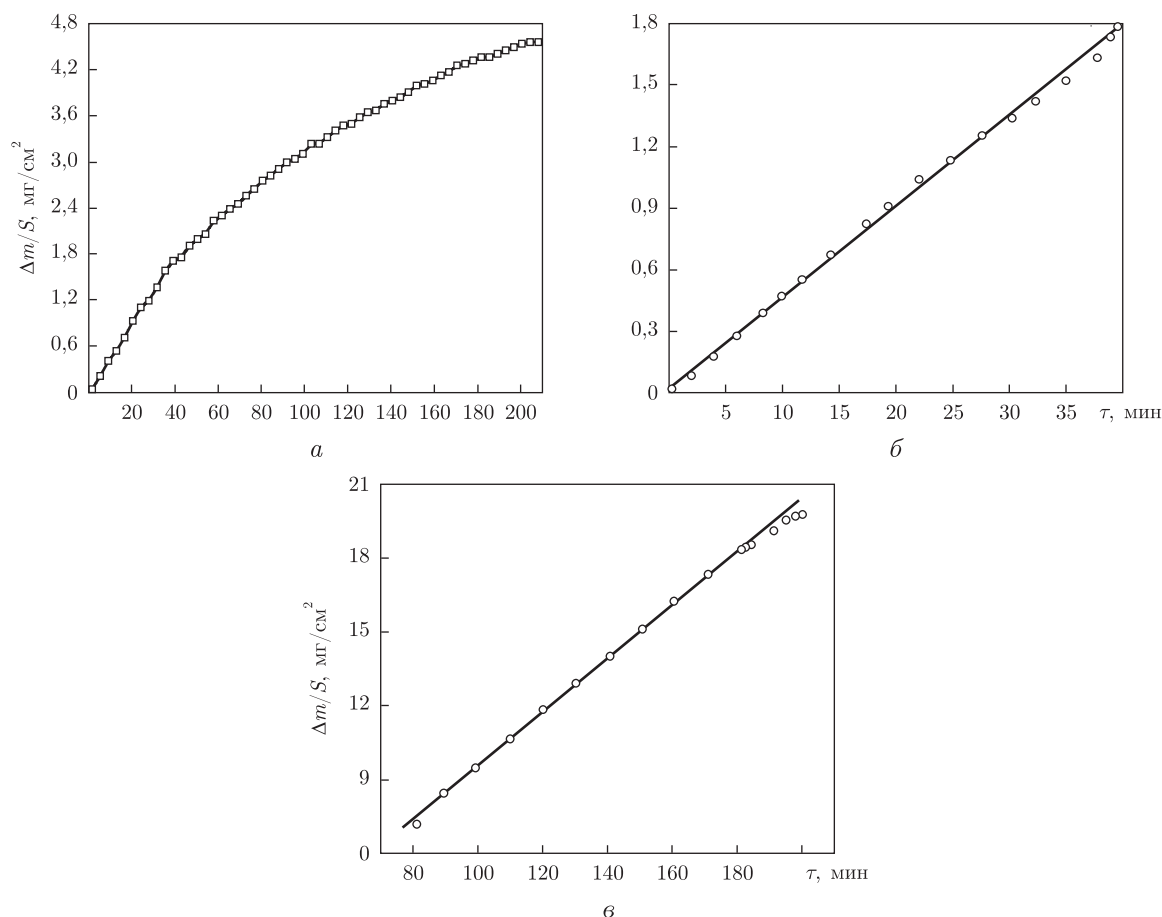


Рис. 1. Кинетические зависимости, полученные при изотермическом окислении на воздухе керамики системы $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ при 1350°C : а — общий вид кривой окисления; б — начальная линейная скорость окисления образца; в — конечная параболическая зависимость скорости окисления образца

При этом данные ТГ- и ДТА-анализа (см. рис. 2) однозначно свидетельствуют о двух различных механизмах процесса: при температуре от 500 до 900°C один механизм процесса окисления и максимальная скорость реакции окисления при 760°C (первый пик ДТА на соответствующей кривой); при температуре от 900 до 1600°C с другой максимальной скоростью реакции окисления при 1500°C (второй пик ДТА).

С помощью рентгеноспектрального и петрографического анализов окалина на образцах, окисленных в изотермических условиях при 760 и 1500°C , установлено, что окисление здесь осуществляется по реакциям (1) с образованием α -кристобалита (3); в результате последней образуется силикат алюминия. При этом поверхностная пленка на окисленном до 1500°C образце состоит из четырех фаз: оксидов $\alpha\text{-SiO}_2$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 и силиката алюминия Al_2SiO_5 (структура силлиманита ромбической сингонии). Распределение элементов O, Si, Al и Zr в образующейся оксидной пленке показано на рис. 3.

В результате высокотемпературного окисления на поверхности образцов керамики системы $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ формируется композиционный материал на основе силиката алюминия Al_2SiO_5 , образующийся по реакциям (1) и (3). Кроме Al_2SiO_5 , в окалине в меньшем количестве присутствуют оксиды $\alpha\text{-SiO}_2$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и ZrO_2 . Такой композиционный мате-

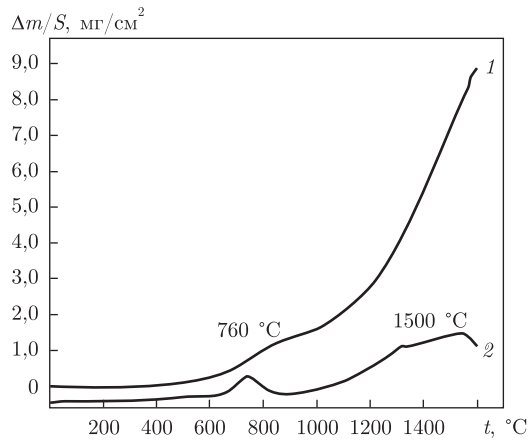


Рис. 2. TG- (1) и DTA-кривые (2) неизотермического (до 1600 °С) окисления на воздухе керамики системы $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$

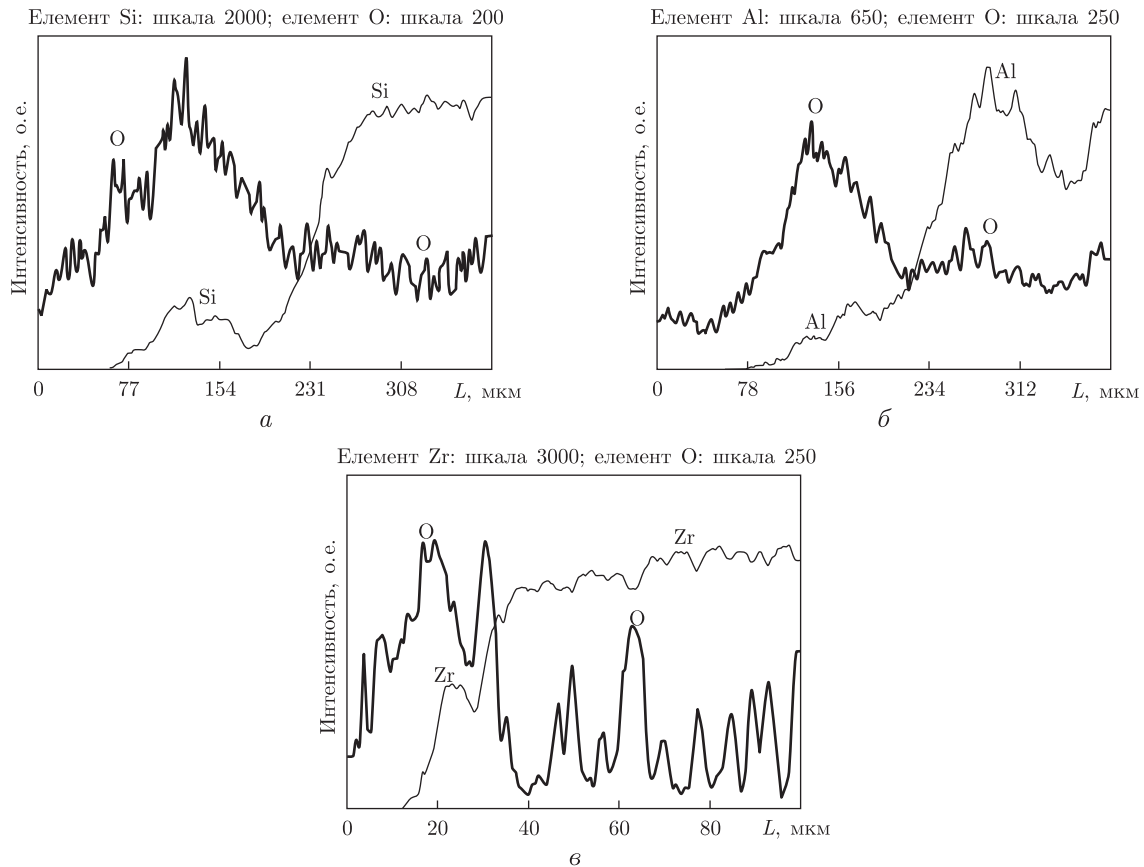


Рис. 3. Распределение элементов в оксидной пленке, образующейся при окислении керамики системы $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$: а – Si, O; б – Al, O; в – Zr, O

риал имеет характерную самоармированную структуру. Структуры подобного типа обладают повышенным уровнем физико-механических свойств. В частности, образующиеся при высокотемпературной коррозии оксидные и силикатные фазы выполняют роль барьера,

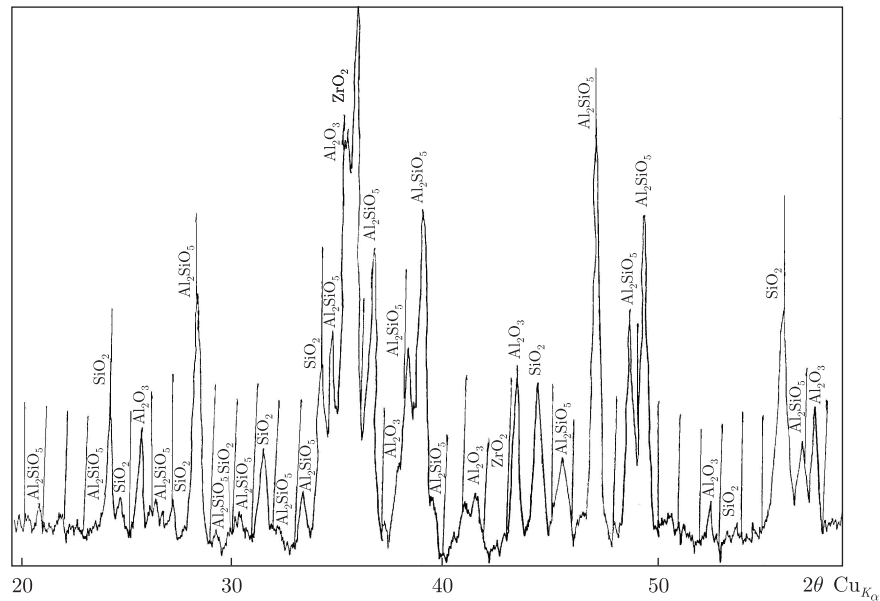


Рис. 4. Дифрактограмма окисленной при 1600 °С поверхности образца системы SiC–Al₂O₃–ZrO₂

препятствующего диффузии кислорода в глубь образца. Следовательно, образование на поверхности окисленного композита защитного слоя силиката алюминия обеспечивает его высокую устойчивость к высокотемпературной коррозии.

Наружный защитный слой окалины толщиной ~180 мкм (без пор и трещин) имеет самоармированную тонкодисперсную дискретную структуру, характерную как для муллитов, так и для оксида алюминия. Именно такая структура образуется при нагреве на воздухе композита SiC–Al₂O₃–ZrO₂ до 1500 °С в результате диффузии реагентов из объема материала к поверхности с образованием силиката алюминия по реакциям (1) и (3). Это согласуется с данными РФА и МРСА.

Характер распределения элементов (Al, Si, Zr, O) в поперечном сечении окисленного образца (см. рис. 3) подтверждает формирование многослойной структуры окалины с тремя характерными слоями, отличающимися составом. Наружный слой толщиной ~180 мкм характеризуется повышенным содержанием Al и наименьшим — Zr, по сравнению с нижележащими слоями. При этом совпадение концентрационных пиков Al, O и Si указывает на наличие в слое фазы силиката алюминия, что подтверждается РФА поверхности (рис. 4).

Таким образом, при высокотемпературном окислении композиционной керамики системы SiC–Al₂O₃–ZrO₂ в среде воздуха при температуре до 1600 °С образуется трехслойная окалина без трещин с изменяющимся по глубине составом и структурой.

Наружный защитный слой окалины толщиной ~180 мкм, состоящий из силиката алюминия Al₂SiO₅ и имеющий тонкодисперсную дискретную волокнистую структуру, обладает высокой коррозионной стойкостью и способствует повышению уровня служебных характеристик исследованной керамики.

1. Panasyuk A. D., Neshpor I. P., Umansky A. P. The influence of phases on the structure formation and properties of SiC-based ceramics // High Temp. and Mater. Sci. – 1995. – **34**. – P. 1–6.
2. Шиниковский И. В., Щербаков В. И., Петров А. Л. Лазерный синтез огнеупорной керамики из порошков Al и ZrO₂ // Физика и химия обработки материалов. – 2001. – № 3. – С. 45–48.

3. Dybkov V. I. Reaction diffusion and solid state chemical kinetics. – Zürich: Trans. Tech. Publ., 2010. – 334 p.

*Институт проблем материаловедения
им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 31.05.2012

**А. Д. Панасюк, І. О. Подчерняєва, О. П. Уманський, В. І. Дибков,
В. П. Коновал, В. О. Лавренко**

**Кінетичні особливості ізотермічного і неізотермічного
високотемпературного окиснення композита системи
SiC–Al₂O₃–ZrO₂**

За допомогою методів термогравіметрії, диференціального термічного аналізу, а також рентгенофазового, петрографічного та рентгеноспектрального аналізів досліджено неізотермічне високотемпературне окиснення на повітрі (до 1600 °C) кераміки системи SiC–Al₂O₃–ZrO₂. При ізотермічному окисненні (1350 °C) виділено кінетичні температурні ділянки лінійного та параболічного окиснення. При температурах 1000–1500 °C встановлено утворення силікату алюмінію Al₂SiO₅ у верхньому шарі окалини.

**A. D. Panasyuk, I. A. Podchernyaeva, A. P. Umanskyi, V. I. Dybkov,
V. P. Konoval, V. A. Lavrenko**

**Kinetic peculiarities of isothermal and non-isothermal high-temperature
oxidation of SiC–Al₂O₃–ZrO₂ composite**

With the use of thermogravimetry, TG, DTA, XRD petrographic, and EPMA methods, the non-isothermal high-temperature oxidation in air (up to 1600 °C) of SiC–Al₂O₃–ZrO₂ ceramics has been studied. At 1350 °C, the linear and parabolic sections of oxidation kinetics have been observed. At 1000–1500 °C, it has been established that, in the upper scale layer, the formation of Al₂SiO₅ aluminum silicate occurs.