MATERIAŁY CERAMICZNE /CERAMIC MATERIALS/, (2008), 184-186

Własności wyrobów wysokoglinowych infiltrowanych węglikiem krzemu metodą CVD

Ewa Drygalska, Jerzy Piech, Edward Walasek, Wojciech Piekarczyk, Tomasz Kruszec

Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Technologii Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych
e-mail: walasek@agh.edu.pl, ewa.drygalska@agh.edu.pl

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań właściwości tworzyw wysoko glinowych modyfikowanych węglikiem krzemu, otrzymywanym metodą chemicznej krystalizacji z fazy gazowej (CVD).

Infiltracja metodą CVD pozwoliła na poprawę parametrów mikrostruktury tworzyw wysoko glinowych, przejawiającą się głównie poprzez zmniejszenie udziału objętościowego porów otwartych, a także ich średnicy. Konsekwencją tych zmian jest poprawa właściwości użytkowych materiałów, a w szczególności wytrzymałości mechanicznej i modułu sprężystości.

Słowa kluczowe: wyroby ogniotrwałe, SiC, infiltracja, właściwości mechaniczne, porowatość

PROPERTIES OF HIGH ALUMINIA BRICKS INFILTRATED WITH SILICON CARBIDE BY USING CVD

This work contains the results of studies on high aluminia bricks properties modified by CVD deposited silicon carbide SiC. CVD-inflitration improved microstructure parameters of high aluminia refractories, mostly by the reduction of a shared volume and diameter of the apparent pores. As a result, improvement of the mechanical properties has been observed especially flexural strenght and Youngs modulus.

Keywords: Refractories, SiC, infiltration, mechanical properties, porosity

Wprowadzenie

Substancje nietlenkowe takie jak: węgiel, węgliki, azotki czy borki od dawna uważane są za nieodzowne składniki wielu tworzyw ogniotrwałych. Najbardziej znanymi i szeroko stosowanymi są tworzywa ogniotrwałe zawierające w swym składzie SiC i/lub C [1-4].

Wysoka ogniotrwałość tych składników, brak ich zwilżalności przez żużle i metale, wysokie przewodnictwo cieplne i niski współczynnik rozszerzalności termicznej pozwalają na otrzymanie z ich udziałem tworzyw ogniotrwałych o wysokich parametrach jakościowych i znacznie wyższej trwałości eksploatacyjnej.

W technologii produkcji tych tworzyw kładzie się duży nacisk na zwiększenie ich zwartości oraz minimalizację wymiarów porów otwartych w celu poprawy odporności na utlenianie składników nietlenkowych.

Ograniczenie utlenialności nietlenkowych składników tworzyw ogniotrwałych można osiągnąć impregnując je węglikiem krzemu. Węglik krzemu z jednej strony stanowi wtedy wysokoogniotrwały składnik tych tworzyw, a z drugiej strony – zmniejsza udział objętościowy oraz wymiary porów otwartych.

Efektywną metodą impregnacji węglikiem krzemu jest chemiczne jego osadzanie z fazy gazowej - CVD. Stosując tą technikę, można z fazy gazowej osadzić na powierzchni i w porach otwartych wysokoogniotrwałe substancje o wiązaniach kowalencyjnych i jonowych, to jest: węglików, borków, azotków a także tlenków [5-8].

Ważną cechą tej metody jest również możliwość otrzymywania syntetyzowanych związków w postaci różnorodnych form, takich jak: cienkie warstwy monokrystaliczne, bezpostaciowe i grubokrystaliczne, powłoki ochronne, pojedyncze kryształy czy też proszki, co pozwala na otrzymywanie tworzyw ogniotrwałych nowej jakości, znajdujących zastosowanie w wielu dziedzinach techniki [9-12].

W niniejszej pracy przedstawiono badania nad modyfikacją mikrostruktury poprzez impregnację węglikiem krzemu przemysłowych wyrobów wysokoglinowych wytwarzanych przez jednego z krajowych producentów materiałów ogniotrwałych. Wyroby te przeznaczone są do pracy w warunkach znaczących statycznych i dynamicznych obciążeń mechanicznych, np. w cyklonowych wymiennikach ciepła, piecach szybowych czy strefach studzenia pieców obrotowych.

Przygotowanie próbek i metodyka badań

W pracy poddano badaniom trzy gatunki przemysłowych wyrobów wysokoglinowych o zawartości ok. 60% Al_2O_3, których charakterystykę przedstawiono w Tabeli 1. Wyroby, których symbol zawiera na końcu tylko literę A wyprodukowane zostały w oparciu syntetyczną palonkę wysokoglinową, natomiast wyroby pozostałe w oparciu o koncentraty naturalnych andaluzytów.

Tab. 1. Charakterystyka podstawowych własności stosowanych wyrobów wysokoglinowych

Gatunek:	Zawartość składników [% wag]					Własności		
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	Na_2O+K_2O	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	Ogniotrw. p. obciąż. [$T_{0,6}$]	OWT 850°C/woda
Al60-A	60,5	37	1,3	0,6	0,3	40	1620	40
Al60-KA	60,5	37	1,3	0,6	0,3	35	1650	50
Al60-KB	61	36	1,2	0,7	0,4	40	1600	50

Badania przeprowadzano na 5-ciu próbkach z każdego rodzaju materiału. Próbki w kształcie prostopadłościanów o wymiarach 5 x 5 x 45 mm wycinano z wyrobów w sposób losowy. Proces infiltracji próbek węglikiem krzemu przeprowadzono metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej w ogrzewanym oporowo obrotowym reaktorze CVD. Jako reagent stosowano mieszaninę obojętnych gazów Ar + H_2, którą nasycano parami metylotrójchlorosilanu CH_3SiCl_3 (MTS), stanowiącego substrat chemiczny w tym procesie [5,6]. Tworzenie się węglika krzemu polegało na rozkładzie CH_3SiCl_3 w fazie gazowej. Produktami tego rozkładu są głównie $SiCl_4$ i CH_4. Końcowy produkt powstaje w wyniku reakcji: $SiCl_4^{(g)} + CH_4^{(g)} = SiC^{(s)} + 4HCl^{(g)}$

Parametry prowadzonego procesu CVD przedstawiono w Tabeli 2.

Tab. 2. Warunki procesu infiltracji CVD

Parametry procesu CVD				
Temperatura [K]	Przepływ [sccm]		Ciśnienie [hPa]	Czas [h]
1363	Ar+50%H_2 Ar	30 40	1013	2

Obecność powstałego SiC potwierdzono rentgenograficznie, stosując aparat firmy Philips oraz badając mikrostrukturę metodami mikroskopii skaningowej przy użyciu mikroskopu JSM-5400. Wpływ procesu impregnacji na własności badanych próbek określono oznaczając ich zwartość za pomocą takich wskaźników jak:

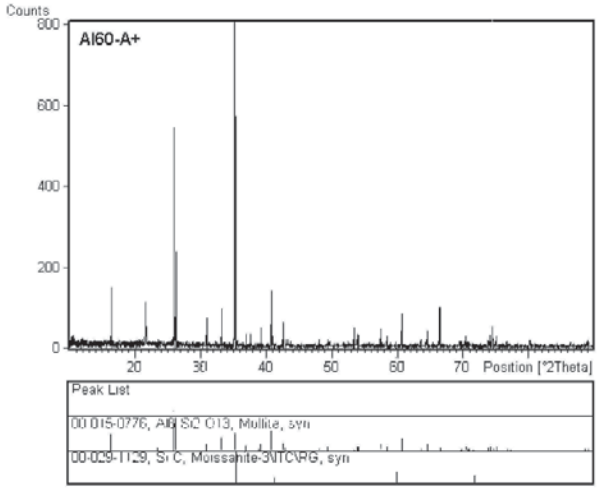
– porowatość otwarta i gęstość pozorna, które oznaczono zgodnie z normą PNEN 993-1,
– prędkość przechodzenia fali ultradźwiękowej w materiale, którą obliczono na podstawie pomiarów czasu jej przejścia, przy użyciu próbnika MT – 541 dla częstotliwości fali 0,5 MHz,
– rozkład wielkości porów, określony metodą porozymetrii rtęciowej, stosując aparat Carlo Erba.

Ponadto określono wpływ impregnacji węglikiem krzemu na własności mechaniczne tworzywa wyrobów, tj. wytrzymałość mechaniczną na zginanie i moduł sprężystości, które oznaczono metodą trójpunktową przy użyciu aparatu Zwick.

Wyniki prędkości rozchodzenia się fali jak i wytrzymałości na zginanie oraz modułu sprężystości analizowano stosując metody statystyczne.

Wyniki badań i podsumowanie

Identyfikacja fazowa infiltrowanych materiałów przeprowadzona metodą dyfrakcyjnej rentgenowskiej analizy fazowej oraz mikroskopii skaningowej wykazała obecność ß-SiC o strukturze regularnej i charakterystycznym pokroju sferolitycznym (Rys. 1 i Rys. 2a).



Rys. 1. Dyfraktogram próbki wyrobu Al60-A impregnowanego węglikiem krzemu

Występowanie węglika krzemu w wyrobach potwierdziły również wyniki analizy chemicznej przeprowadzonej w różnych punktach przełamu próbek metodą EDS, jak również analiza rozkładu pierwiastków w linii (Rys. 2).

Tab. 3. Wpływ impregnacji na zwartość badanych materiałów

Oznaczenie próbek	Gęstość pozorna [g/cm³]	Porowatość otwarta [%]	Prędkość fali ultradźwiękowej		Mediana z rozkładu średnicy porów [D_{50}]
			prędkość średnia [m/s]	odchylenie standard. [m/s]	
Al60-A -	2,50	21,1	3606,0	52,5	20,4
Al60-A +	2,59	15,1	3828,9	53,7	9,7
Al60-KA -	2,55	19,0	3596,0	67,1	19,9
Al60 KA +	2,58	14,6	3663,2	53,7	11,9
Al60-KB -	2,50	22,1	4317,7	66,4	23,7
Al60-KB +	2,72	15,1	4709,5	44,9	12,2

-/+) - wyrób przed / po infiltracji

Wyniki badań metodą ultradźwiękową zmian mikrostruktury infiltrowanych materiałów oraz wyniki pomiarów ich porowatości wykazały, że spośród badanych tworzyw najlepszy efekt zagęszczenia uzyskano dla wyrobów Al60-KAB (Tab. 3).

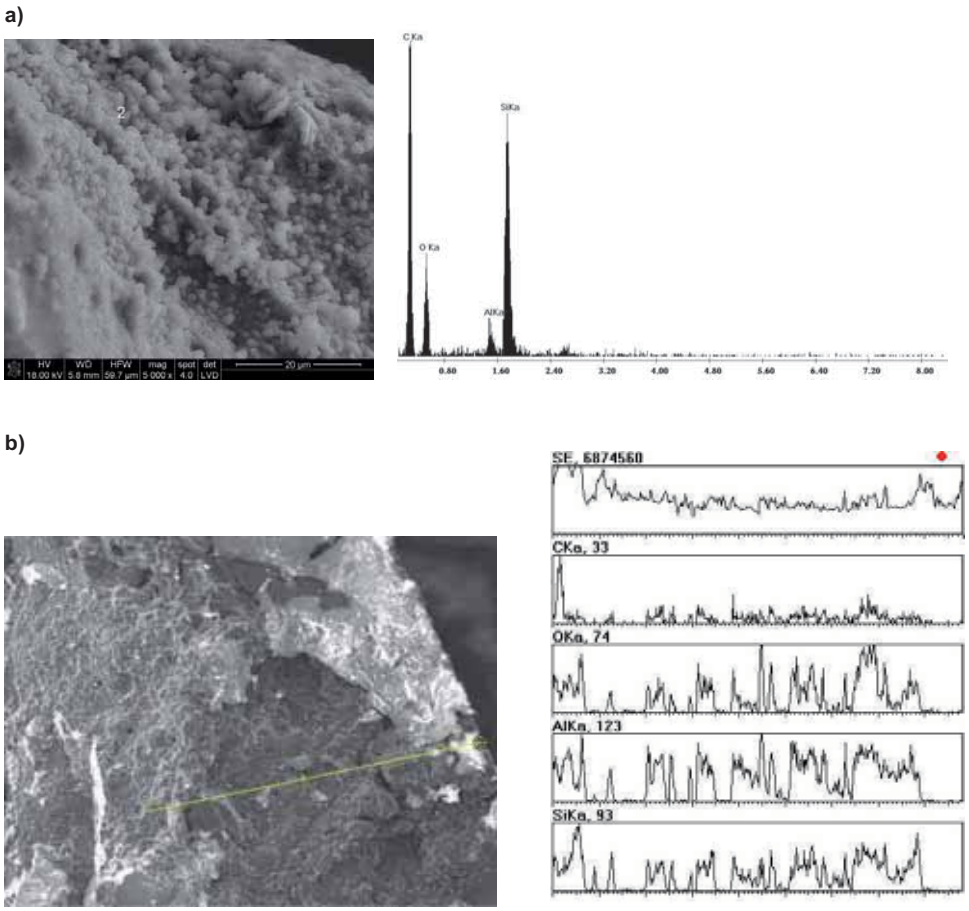
Potwierdzeniem tych obserwacji są badania udziału objętościowego i rozkładu wielkości porów otwartych oznaczonych metodą porozymetrii rtęciowej (Rys. 3).

Przyczyną mniejszego zagęszczenia wyrobów Al60-KA i Al60-A prawdopodobnie może być ich trawienie przez

wodór obecny w układzie podczas procesu infiltracji, a także stosunkowo krótki czas osadzania SiC (2 godziny). Konsekwencją wprowadzenia SiC jest zmniejszenie porowatości otwartej wyrobów oraz wzrost ich wytrzymałości mechanicznej na zginanie i modułu sprężystości (Tab. 4).

Reasumując można stwierdzić, że w zaproponowanych warunkach procesu CVD tworzy się w porach otwartych badanych materiałów ogniotrwałych węglik krzemu, ale dla większej wydajności procesu konieczna jest optymalizacja warunków CVD poprzez dobór czasu osadzania, temperatury i udziału wodoru w układzie reakcyjnym.

Praca finansowana z działalności statutowej Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH nr 11.11.160.603.

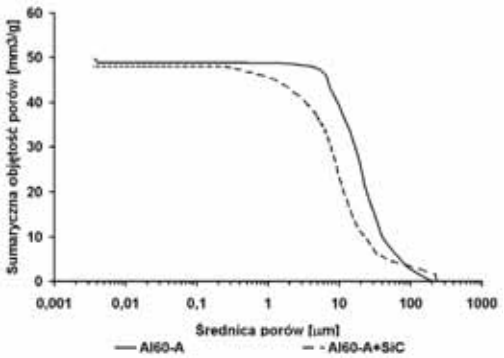


Rys. 2. Wyniki badań wyrobu AL60-A w mikroskopie skaningowym: a) metodą EDS, b) obraz SEM wraz z analizą liniową rozkładu pierwiastków

Tab. 4. Wpływ impregnacji na własności mechaniczne

	Wytrzymałość na zginanie		Moduł sprężystości	
	Wartość średnia $\sigma_{śr}$ [MPa]	Odchylenie standardowe S [MPa]	Wartość średnia E [GPa]	Odchylenie standardowe S [GPa]
Al60-A -	17,7	2,8	30,3	0,9
Al60-A +	13,2	1,4	33,2	0,9
AL60-KA -	11,7	1,1	30,3	1,1
Al60-KA +	12,1	1,3	31,4	0,9
AL60-KB -	13,5	2,0	43,5	1,9
Al60-KB+	18,1	1,9	47,5	1,0

-/+ – wyrób przed / po infiltracji



Rys. 3. Wpływ impregnacji SiC na porowatość wyrobu Al60-A

Literatura

[1] Yamaguchi A.: Taikabutsu Overseas, 14 (1984), 14-18.
[2] Viera W., Rand B.: Proc. UNITECR Congress New Orleans, Louisiana USA, (1997) 851-860.
[3] Rymom Lipiński T.: Stahl und Eisen, 109 (1989), 788 -792.
[4] Rymon Lipiński T., Wolf P.: Steel research, 64 (1993) 123-127.
[5] Jonas S., Ptak W., Sadowski W., Walasek E.: J. Electrochem. Soc, 142 (1995) 2357-2362.
[6] Jonas S., Ptak W., Sadowski W., Walasek E.: Ad. Sci. Technology, 38 (1995) 771-778.
[7] Jonas S., Walasek E., Bigaj A., Kluska S.: Ceramika 54 (1997) 189-195.
[8] Person H.: Handbook of Chem. Vapour Deposition (CVD), Principles,Technology and Aplications. N. Jersey (1992).
[9] Jonas S., Kluska S., Walasek E.: Ceramika, LIII (2001) 121-130.
[10] Gruszczyński J., Jonas S., Walasek E., Sadowiski W., Stahl und Eisen. Special Issue (1994) 89-92.
[11] Gruszczyński J., Jonas S., Walasek E., Bigaj A., Kluska S., Wajler C.: VII Międzynarodowa Konferencja Hutnicza, Ustroń 1997, 159.
[12] Drygalska E., Piech J., Kluska S., Walasek E.: Ceramika,103 (2008) 551-557.

♦