

И.Ю. ШУТЕЕВА, Г.Д. СЕМЧЕНКО, докт. техн. наук; *Л.В.РУДЕНКО, М.А. КУЩЕНКО*, аспирант, НТУ «ХПИ», *И.Ю. ШУТЕЕВА*

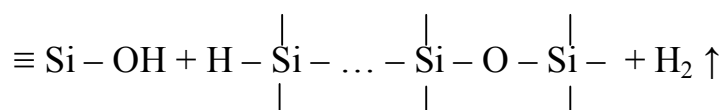
ВЛИЯНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ГРАФИТОВЫХ ИЗДЕЛИЙ, ПРОПИТАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ КОМПОЗИЦИЯМИ

Досліджено дію просочення золь-гель композиціями графітових виробів на їх властивості. Надано рекомендації для підвищення міцності та стійкості до окиснення.

The influence of impregnation of sol-gel composition into graphite items has been investigated and recommendations for increasing of strength and oxidation resistance have been given.

Как известно [1, 2], пропитка керамики конденсирующимися в процессе твердения и термообработки кремнийорганическими полимерными композициями позволяет значительно повысить прочность материала при поперечном изгибе. Однако, в процессе эксплуатации изделий с использованием полимеркерамических композиций разложение кремнийорганических полимеров при высоких температурах приводит к значительному изменению свойств материалов, не всегда в пользу их повышения.

Для упрочнения всех видов керамических материалов с повышенной пористостью, которые применяются в высокотемпературных конструкциях, можно использовать кремнийорганические полимеры, в т.ч. золи этилсиликатных композиций. При создании двухслойных покрытий на основе продуктов гидролиза этилсиликата создают промежуточный слой, который должен химически взаимодействовать с подложкой. Для лучшего взаимодействия желательно, чтобы поверхность подложки была покрыта гидрофобизатором ГКЖ-94 с активными связями $\equiv \text{Si} - \text{H}$. Тогда происходит достаточно прочная прививка покрытия по реакции:



Учитывая разработки [3], авторы поверхность графита гидрофобизировали ЛТ-5К катализатором (полиорганосилазановый раствор в

толуоле), что улучшало адгезию промежуточного слоя к поверхности графита.

Пленкообразующие свойства золи из этилсиликата приобретают в процессе лишь частичного гидролиза этилсиликата [3], скорость которого зависит от относительного содержания этилсиликата, воды и катализатора гидролиза [4]. Оптимальными пленкообразующими свойствами обладает комплексный раствор гидролизата ЭТС-32, для гидролиза которого использовали стехиометрическое количество воды и HNO_3 в качестве катализатора. При использовании больших количеств воды наблюдалось отслоение пленок. Количество кислоты HNO_3 влияет на адгезию покрытия (оптимальным является 0,015 – 0,05 моль/л).

Наличие сшитой пространственной сетки полисилоксановых связей приводит к упрочнению пропитанной золь-гель композициями пористой керамики, к уменьшению ее пористости. Процесс термоокислительной деструкции поликонденсированной композиции при нагревании в процессе обжига или эксплуатации материала протекает с отрывом органических радикалов [5] и выделением продуктов их окисления в виде органических веществ, CO и CO_2 [6]. Скорость окисления существенно зависит от доступности радикалов для молекул кислорода. Циклическая структура образовавшихся гелевых кластеров, сколлапсировавшаяся под воздействием стерических факторов (давление, температура) при нагревании, захватывает радикалы в полость гелевого кластера и таким образом экранирует их от кислорода, замедляя процесс окисления полимерной композиции или же совсем исключая его [7], что дает возможность сохранить радикалы ($-\text{CH}_3$) как источник компонентов для дальнейшего синтеза карбидов металлов и других бескислородных соединений.

Авторы [1] указывают, что от структуры пропитанной керамики также зависит скорость реакции термодеструкции кремнийорганического геля. Структура керамики может создавать дополнительные препятствия для диффузии молекул кислорода. Об этом свидетельствует уменьшение энергии активации деструкции поликонденсированной композиции при одновременном повышении температуры начала реакции окисления [1].

Данные о характере процессов окисления графитовой керамики, пропитанной золь-гель композициями на основе гидролизованного этилсиликата, отсутствуют. Получение этих данных представляет как практический, так и научный интерес.

Настоящая работа посвящена исследованию процессов деструкции золь-гель композиций и их влияние на свойства графитовой керамики, пропитанной золь-гель композицией.

Исходная золь-гель композиция состояла из раствора гидролизованного этилсиликата ЭТС-32 стехиометрическим и большим количеством воды. Пористость образцов графитовой керамики измеряли методом гидростатического взвешивания.

Термоокислительную деструкцию золь-гельных композиций и пропитанных образцов изучали на деривотографе системы Паулик, Паулик и Эрдей при скорости нагрева 10 град/мин. Такая скорость нагревания обеспечивает [4] сохранение в гелевом кластере радикалов ($-CH_3$) при термодеструкции гелей на основе гидролизованного этилсиликата. В качестве образцов для исследований использовали гели, образцы пропитанной графитовой керамики, раздробленные на кусочки размером менее 1 мм.

Потери массы при термообработке гелей на воздухе и в среде эндогаза представлены на рис. 1.

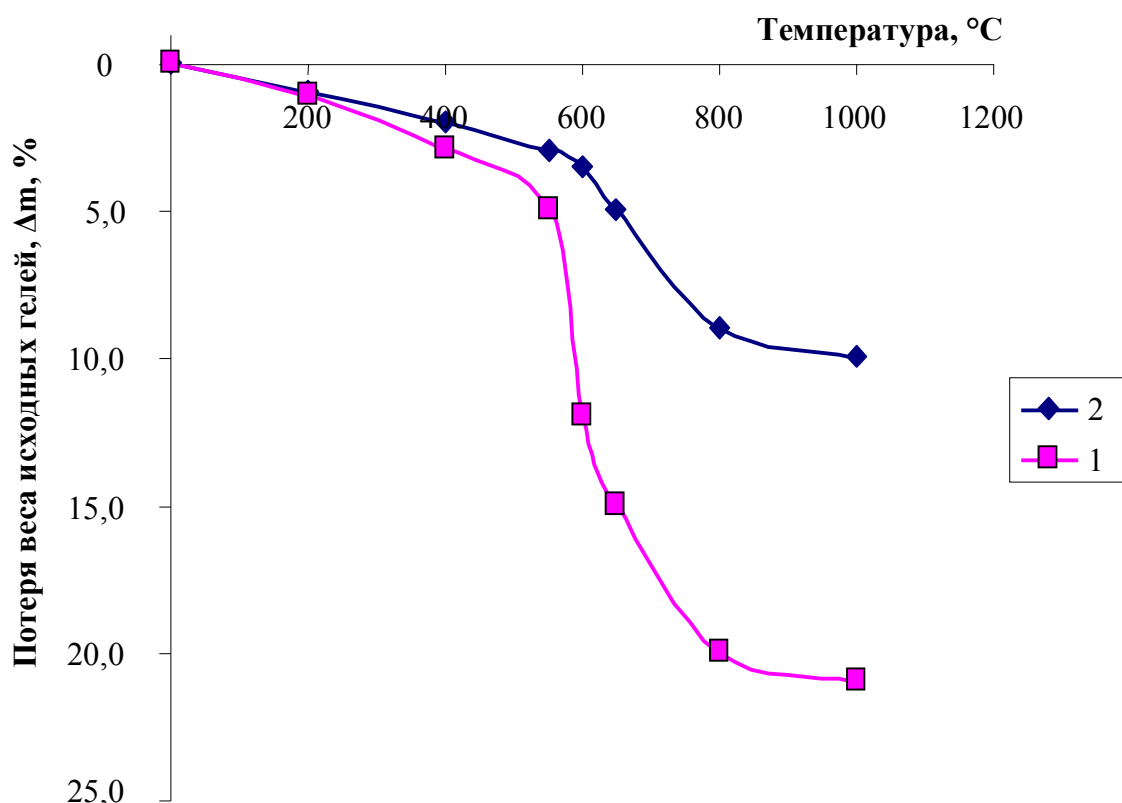


Рис. 1. Потери веса исходных гелей в среде воздуха (1) и в среде эндогаза (2)

Результаты изменения веса графитовых образцов, пропитанных и пред-

варительно термообработанных в эндогазе, при окислении на воздухе представлены на рис. 2 и рис. 3.

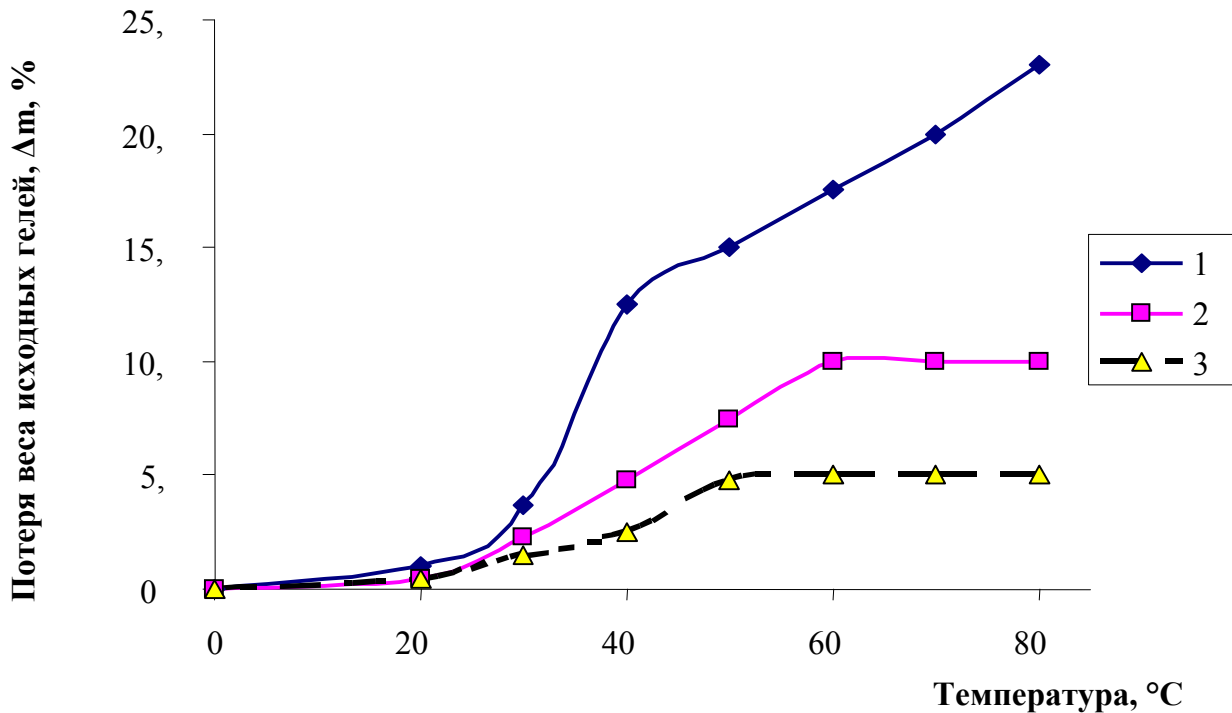


Рис. 2. Изменение потерь массы пропитанных гелями безобжиговых (2) и предварительно обожженных в эндогазе графитовых образцов от температуры окисления на воздухе (1, 2) и в среде эндогаза (3)

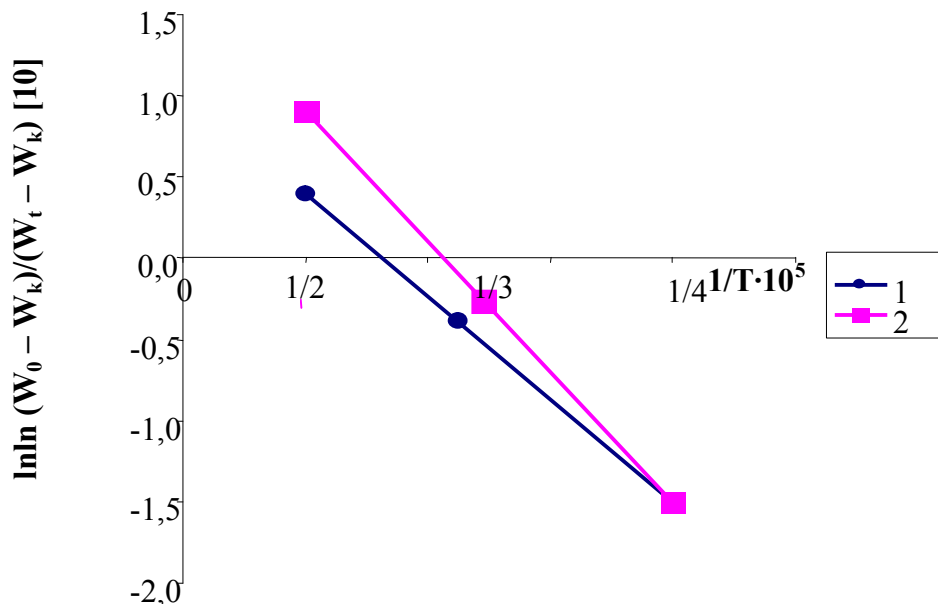


Рис. 3. Зависимость изменения энергии активации графитовых образцов на воздухе в координатах уравнения Бройда [8] для уравнений типа $A_{та} \rightarrow B_{тв} + C_{г}$:

1 – пропитанный графитовый материал и
предварительно термообработанный в среде эндогаза; 2 – гель

Как видно из графиков, потери массы гелей при термообработке в среде эндогаза почти в два раза меньше, чем на воздухе, такая же зависимость сохраняется для изменения массы при нагреве на воздухе безобжиговых пропитанных золь-гельной композицией графитовых образцов и в предварительно обожженных в эндогазе графитовых образцов после их пропитки.

Зависимость открытой пористости графитовой керамики до и после пропитки золем этилсиликатного гидролизата от температуры нагревания в эндогазе показана на рис. 4.

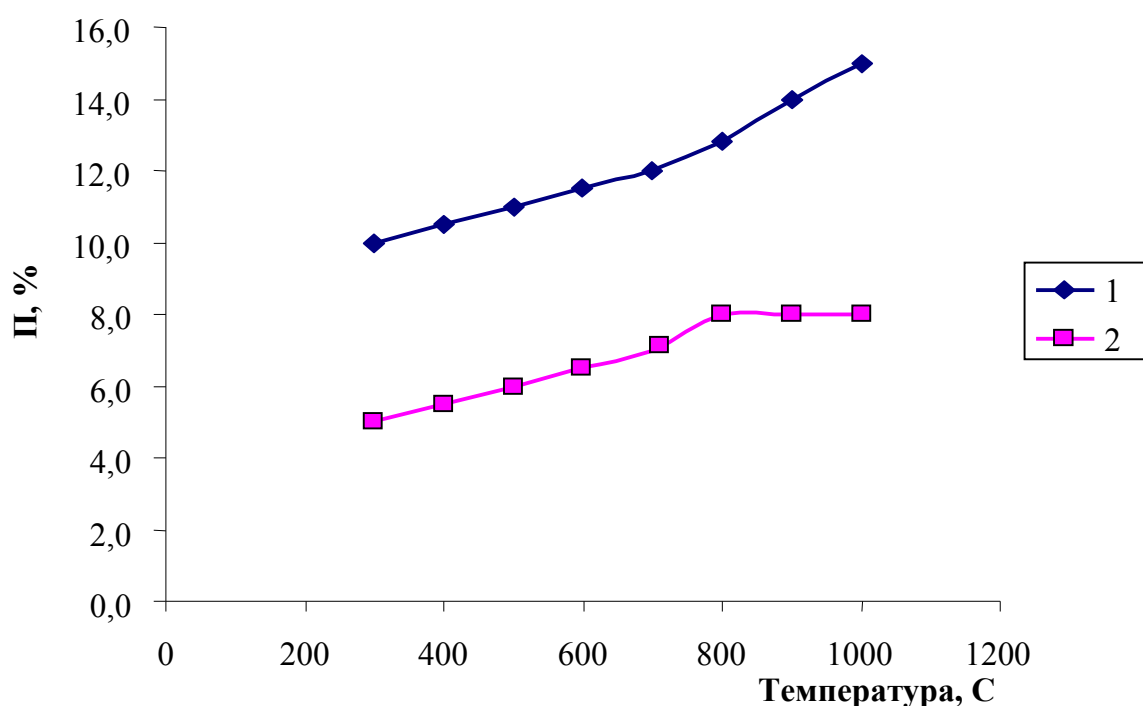


Рис. 4. Зависимость открытой пористости графитовой керамики от температуры термообработки в эндогазе:

1 – без пропитки, 2 – с пропиткой

Результаты исследования прочностных характеристик этих графитовых материалов. представлены на рис. 5.

Образцы графитовой керамики размером $100 \times 100 \times 10$ мм после пропитки имели открытую пористость 13 – 16 %. После пропитки в течение суток и предварительной термообработки в эндогазе по [11 – 12] открытая пористость составляла 5 – 6 %. Предел прочности при сжатии графитовых образцов после пропитки и термообработки составляли 50 – 60 МПа.

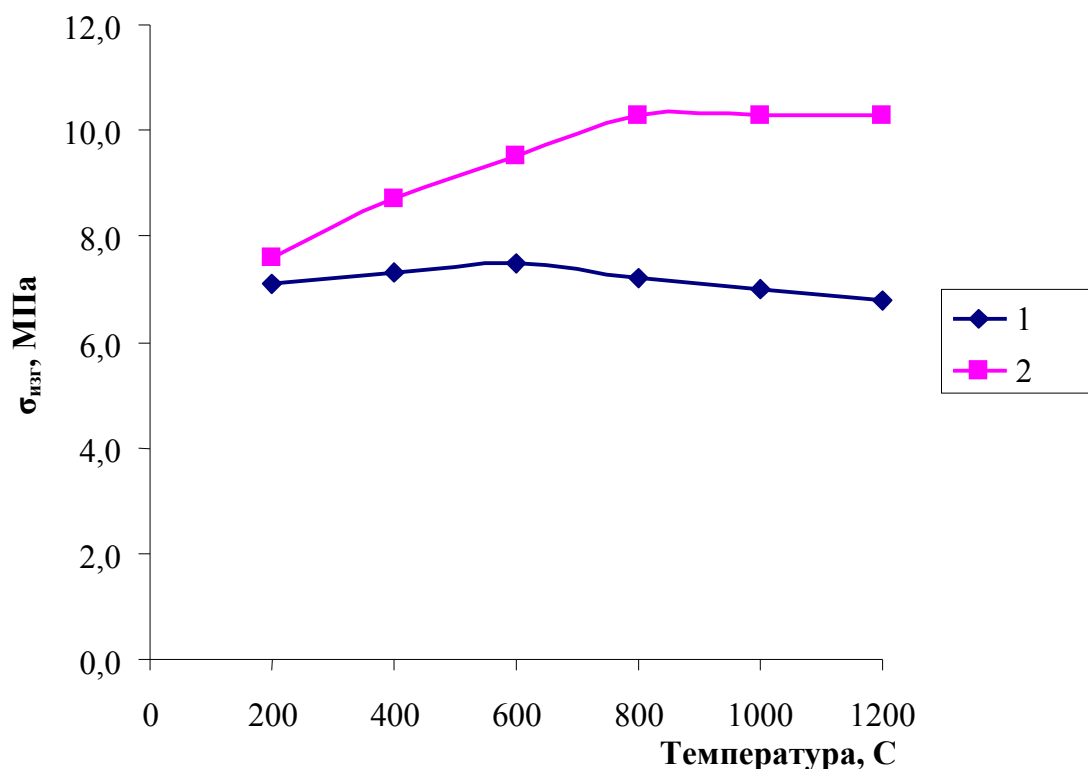


Рис. 5. Зависимость предела прочности без пропитки (1) и пропитанной (2) графитовой керамики от температуры термообработки

Результаты исследований показали, что использование золь-гель композиций на основе этилсиликата и обжиг графитовых образцов, пропитанных этими композициями, является достаточно эффективным способом защиты графита от окисления. Для повышения эффективности антиокислительного действия золь-гель композиций обжиг пропитанных графитовых материалов необходимо вести в нейтральной или восстановительной среде [13 – 14].

Список литературы: 1. Пареносенков В.П., Цапук А.К., Соколов В.Ф., Победа Л.Г. Влияние термоокислительной деструкции полимера на прочностные свойства кварцевой керамики, пропитанной полиметилфенилспироксаном // Сборник тезисов Международной научно-технической конференции «Синтез, технология производства и методы испытаний жаропрочных неорганических материалов». – Обнинск: ОНТИ, 1977. – С. 98 – 101. 2. Способ повышения качества керамики на основе нитрида кремния: А.с. 1781995. СССР. / Семченко Г.Д., Старолат Е.Е., Гогоцы Ю.Г., Скородумова О.Б. Опубл. 30.03.1990, Бюл. № 10. 3. Пащенко А.А., Лихенштейн В.Н., Осмаков О.Г., Саенко В.Н., Глубокая Г.В. Разработки и исследование гидрофобных покрытий для ситалла // Сборник тезисов Международной научно-технической конференции «Жаростойкие неорганические материалы». – Обнинск: ОНТИ, 1977. – С. 347 – 351. 4. Семченко Г.Д. Низкотемпературный синтез SiC при термообработке гелей из гидролизованного этилсиликата // Огнеупоры и техническая керамика. – 1998. – № 9. – С. 14 – 19. 5. Гладышев Г.П. Термоокислительная деструк-

ция органических молекул // Высокомолекулярные соединения. – 1975. – Т. XVII. – С. 1208.

6. Андрианов К.А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. – М.: Изд. АН СССР, 1968. – С. 55.

7. Семченко Г.Д., Опрышко И.Н., Шутеева И.Ю., Борисенко О.Н., Старолат Е.Е., Анголенко Л.А., Чиркина М.А., Куценко М.А. Дисперсионное упрочнение и самормирование керамической матрицы – залог повышения качества композиционных материалов и огнеупоров // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 9. – С. 13 – 18.

8. Гладышев Г.П. Продукты окисления органических молекул // Высокомолекулярные соединения. – 1975. – Т. XVII. – С. 1257.

9. Семченко Г.Д. Структура и процессы превращения гелей при термообработке, создание углеродных клатратов в гелевых кластерах // Огнеупоры и техническая керамика. – 1999. – № 7. – С. 6 – 14.

10. Broido A. Defenition of activation energy by DTA method // J. Polimer Sci., Phys. Ed. – 1969. – V. 7. – № 10. – P. 1761.

11. Пат. 81497 Україна, БВ № 9. Спосіб захисту графіту від окиснення: Пат. 81497 Україна, БВ № 9. Семченко Г.Д., Шутеева І.Ю., Руденко Л.В. – № 12178; Заявл. 19.12.2005; Опубл. 10.01.2008. – 4 с.

12. Пат. 81494 Україна, БВ № 1. Спосіб захисту графітових виробів від окиснення: Пат. 81494 Україна, БВ № 1. Семченко Г.Д., Шутеева І.Ю., Руденко Л.В., Старолат О.Є. – № 11955; Заявл. 13.12.2005; Опубл. 10.01.2008. – 4 с.

13. Семченко Г.Д., Шутеева И.Ю., Слепченко О.Н., Анголенко Л.А. Защита графита и графитсодержащих материалов от окисления // Новые огнеупоры. – 2005. – № 78. – С. 25 – 33.

14. Семченко Г.Д., Анголенко Л.А., Шутеева И.Ю., Коломейчук Л.А. Самоотвердеющие набивные массы, клеи и обмазки на этилсиликатной связке // Новые огнеупоры. – 2004. – № 2. – С. 34 – 38.

Поступила в редколлегию 13.10.08.