



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **109494** (13) **C2**
(51) МПК (2015.01)

C23C 8/60 (2006.01)
C04B 35/10 (2006.01)
C04B 35/632 (2006.01)
C04B 35/71 (2006.01)
C04B 35/80 (2006.01)
C04B 41/00
C04B 41/46 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки: а 2014 00270	(72) Винахідник(и): Семченко Галина Дмитрівна (UA), Шутєєва Ірина Юріївна (UA), Руденко Лариса Вікторівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 13.01.2014	(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків-2, 61002 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 25.08.2015	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: SU 1 060 597 A, 15.12.1983 SU 827 459 A, 07.05.1981 UA 47 486 U, 10.02.2010 UA 55 226 U, 10.12.2010 RU 2 299 871 C1, 27.05.2007 RU 2 386 601 C2, 20.04.2010 WO 03/033767 A2, 24.04.2003 JP 02-172859 A, 04.07.1990 US 2002/0037800 A1, 28.03.2002 Семенченко Г.Д., Шутєєва І.Ю., Борисенко О.Н. Корундовые покрытия для высокотемпературной защиты графита от окисления. - Харьков, НТУ "ХПИ", 2011. - С. 109-111
(41) Публікація відомостей про заявку: 25.11.2014, Бюл.№ 22	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.08.2015, Бюл.№ 16	

(54) КОМПОЗИЦІЯ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ПОКРИТТЯ ДЛЯ ЗАХИСТУ ГРАФІТУ ВІД ОКИСНЕННЯ

(57) Реферат:

Винахід належить до хімічної галузі, а саме - до складу композиції для виготовлення покриття для захисту графіту від окиснення. Композиція містить, мас. %: гідролізований етилсилікат 9,0-25,0, борна кислота 0,05-0,5 та модифікований електрокорунд - решта. Винахід забезпечує підвищення щільності та термостабільності електрокорундового покриття на графіті, збільшення терміну експлуатації графітових виробів у повітряному середовищі при самоармуванні корундової матриці наночастинками карбіду кремнію та ниткоподібними кристалами муліту, підвищення адгезії покриття до графітового виробу, зменшення усадки при випалі та застосуванні покриття при температурах вище 1550 °С.

UA 109494 C2

Винахід, що пропонується, належить до хімічної галузі, а саме - до складу керамічних покриттів, які рекомендується використовувати для захисту графітових виробів від окиснення.

Близькою за технічною суттю є композиція [1-SU 1 060 597, А, 15.12.1983], до складу якої входить наповнювач системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, гідролізований етилсилікат та борна кислота. Склад забезпечує достатнє спікання обмазки за рахунок низькотемпературного утворення розплаву і захист графіту від окиснення при температурах 1500 °С.

Найбільш близьким за технічною суттю та призначенням є композиція [2-UA 55 226 У, 10.12.2010], що включає електрокорунд, гідролізований етилсилікат та борну кислоту. Композиція забезпечує отримання щільного покриття з більш високою вогнетривкістю, що гарантує використання покриття при вищих температурах експлуатації ніж 1500 °С; а завдяки утворенню фрагментарної структури матеріал покриття є більш термостійким.

Основний недолік композиції - найближчого аналогу - є те, що утворені нитковидні кристали муліту мають довжину 2-3 мкм, що сприяє утворенню фрагментарної структури, але не ущільнює корундову матрицю покриття.

Задача винаходу полягає в тому, щоб підвищити адгезію покриття до графітового тіла та, не зменшуючи кількості синтезованих нитковидних кристалів муліту, не дати їм рости при випалі, і досягнути додаткового ущільнення за рахунок самоармування корундової матриці наночастинами $\beta\text{-SiC}$.

Задача вирішується тим, що композиція, яка пропонується, включає електрокорунд, борну кислоту і гідролізований етилсилікат, причому як наповнювач вона містить електрокорунд, модифікований тетраетоксисиланом, при співвідношенні компонентів, мас. %:

гідролізований етилсилікат 9,0-25,0, борна кислота 0,05-0,5 та модифікований електрокорунд - решта.

Позитивний результат забезпечується тим, що при використанні наповнювача з модифікованого електрокорунду добавкою тетраетоксисилану, фазовий склад матриці покриття складається з α -корунду, муліту, оксинітриду кремнію та наночастинок $\beta\text{-SiC}$, муліт та наночастини карбиду кремнію самоармують матрицю і сприяють підвищенню фізико-механічних властивостей покриття, матриця якого спікається до майже теоретичної щільності завдяки присутності аморфного кремнезему та оксинітриду кремнію. В суміші з гідролізованим етилсилікатом, до складу якого введена добавка борної кислоти, на поверхні графітового тіла утворюється щільний шар обмазки після випалу в захисному середовищі після сушіння, при спіканні формується корундове покриття, ущільнене і дисперсійно зміцнене наночастинами $\beta\text{-SiC}$ і нитковидними кристалами муліту, які занурюються в дефекти графітового тіла, що підвищує адгезію нанесеного покриття до графіту.

Використання запропонованої композиції для виготовлення покриття, що включає електрокорунд, борну кислоту і гідролізований етилсилікат, яке відрізняється саме тим, що використовують електрокорунд модифікований добавкою тетраетоксисилану, дозволяє одержати ущільнене покриття з підвищеною адгезією до графітової підкладки.

Конкретні приклади композиції для виготовлення покриття на основі корунду приведено в таблиці.

Таблиця

Композиція для виготовлення покриття

Найменування Показників	Поза межеві	1	2	3	Поза межеві	Найближ. аналог
Склад композиції, мас. %:						
Електрокорунд	-	-	-	-	-	87,8
Модифікований електрокорунд	91,0	74,95	74,5	82,0	73,59	-
Гідролізований етилсилікат	8,0	25,0	24,5	17,65	26,4	12,0
Борна кислота (за B_2O_3)	1,0	0,05	0,5	0,35	0,01	0,2
Фазовий склад покриття: α -корунд	+	+	+	+	+	+
муліт	+	+	+	+	+	+
Оксинітрид кремнію	+	1	+	+	+	
наночастинок $\beta\text{-SiC}$	+	+	+	+	+	
розплав	+	+	+	+	+	+
Властивості: Адгезія до підкладки, МПа	49,1	51,1	57,7	57,6	55,0	39,8
Пористість, %	6	3	2	4	5	10

Продовження таблиці

Температура використання, °С	>1550	>1500	>1550	>1550	>1550	1550
Термостабільність, число циклів 1300-повітря	5	5	5	5	5	2
Втрати маси графітової підкладки, %	3,6	3,2	3,0	3,1	3,5	4,0

Згідно з даними таблиці найкращі показники має покриття з композиції, що представлена в прикладі № 2.

5 Приклад 2. Композиція складається з 74,5 мас. % модифікованого електрокорунду, 0,5 мас. % борної кислоти, 25,0 мас. % гідролізованого етилсилікату.

Компоненти композиції перемішувалися і наносилися на графітову підкладку з усіх боків. До іспитів покриття на підкладці випалювали в захисному середовищі при температурі 1300 °С. Захисні властивості створеної композиції оцінювали при нагріванні графітових зразків з нанесеним покриттям в повітряному середовищі при температурі 1550 °С.

Композиція, що пропонується, забезпечує більш дієвий захист графіту від окиснення, ніж найближчий аналог. Це надає можливість рекомендувати розроблену композицію для виготовлення покриттів для захисту графіту від окиснення при температурах не менше 1550 °С.

Зазначена композиція невідома з джерел вітчизняної та іноземної інформації, встановлена авторами вперше, що свідчить про відповідність рішення умові новизни.

У порівнянні з відомими аналогічними рішеннями запропонований винахід має такі переваги:

- забезпечує отримання більш щільного і термостабільного корундового покриття, що забезпечує більший термін експлуатації графітових виробів в повітряному середовищі;

20 - забезпечує самоармування корундової матриці наночастинами карбиду кремнію та нитковидними кристалами муліту, що з одного боку ущільнює її, а з другого створює термостійку структуру, що дає можливість графітові вироби використовувати декілька разів.

- забезпечує підвищену адгезію покриття до графітової підкладки завдяки проникненню мулітових нитковидних кристалів в дефекти структури графітового тіла.

Джерела інформації:

25 1. А.С. № 1060597 СССР, Б.И. № 46, 1983 г. МПК⁷ C04 B 35/56 C04 B 41/06

2. Пат. 55226 UA, Бюл. 23, 2010 г. МПК⁷ C04B 35/10 C04B 41/00

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

30 Композиція для виготовлення покриття для захисту графіту від окиснення, що містить електрокорунд, гідролізований етилсилікат та борну кислоту, яка **відрізняється** тим, що як наповнювач вона містить електрокорунд, модифікований тетраетоксисиланом, при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

гідролізований етилсилікат 9,0-25,0

борна кислота 0,05-0,5

модифікований електрокорунд решта.

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601