



УКРАЇНА

(19) UA (11) 81494 (13) C2
(51) МПК (2006)
C04B 35/52
C04B 41/87

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ЗАХИСТУ ГРАФІТОВИХ ВИРОБІВ ВІД ОКИСНЕННЯ

1

(21) a200511955

(22) 13.12.2005

(24) 10.01.2008

(72) СЕМЧЕНКО ГАЛИНА ДМИТРІВНА, UA,
ШУТЄЄВА ІРИНА ЮРІЇВНА, UA, РУДЕНКО
ЛАРИСА ВІКТОРІВНА, UA, СТАРОЛАТ ОЛЕНА
ЄВГЕНІВНА, UA

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", UA

(56)	UA	43869,	C2,	15.01.2002
	SU	679648,		15.08.1979
	US	4923578,		08.05.1990
	JP	1249645,		04.10.1989
	SU	1766882,	A1,	07.10.1992
	SU	201949,		08.09.1967
	SU	833864,		30.05.1981

2

KR 950011098, A, 28.09.1995
US 5208099, A, 04.05.1993

(57) Спосіб захисту графітових виробів від окиснення, що включає просочування виробів золев алкоксисилану, витримування в аміачному середовищі, сушіння і термообробку при 1230-1270 °С, який відрізняється тим, що просочування проводять при температурі -1 - +3 °С протягом 5-8 годин, після чого вироби витримують в аміачному середовищі протягом 5-12 хвилин, а потім на повітрі при температурі 18-25 °С протягом 1-1,5 діб, промивають в проточній воді з добавкою CCl_4 при одночасній обробці ультразвуком частотою 50 Гц протягом 25-50 сек., сушать при 140-160 °С протягом 45-60 хвилин, а термообробку проводять 20-30 хвилин в атмосфері повітря.

Винахід, що пропонується, відноситься до області конструкційної кераміки, а саме, до захисту графітових виробів від окиснення, що може бути використано в різних галузях виробництва

У релейному виробництві при виготовленні цоколів спікання скла з металом проводиться на графітових підставках в конвеєрних печах у захисному середовищі. У процесі експлуатації графіт при окисненні випаюється. В результаті збільшення діаметру отворів в графітових підложках вони стають непридатними для подальшого використання.

Відомий спосіб [1] захисту графітових виробів від окиснення, в якому вироби встановлюють в автоклав, що обігривається, створюють вакуум 500-600 мм.рт.ст., вироби вакуумують 20 хвилин, а потім просочують водним розчином безводного MgCl_2 , підвищують тиск і продовжують просочення при температурі 100-150 °С протягом 0,5-1 годин. Після просочення вироби просушують при температурі 150-170 °С. Висушені вироби просочують другий раз 5-15%-ним розчином двозаміщеного фосфорнокислого амонію.

Дворазове просочення графітових виробів після їх просушки між стадіями просочення різними розчинами ускладнює процес захисту виробів від окиснення, підвищує енерговитрати, що є недоліком відомого способу-аналогу. Крім цього якість графітових підставок знижується в результаті підвищеного змочування поверхні просочених графітових виробів розплавом скла. Причиною є наявність в розчинах для просочення іонів магнію та фосфору.

Відомий також спосіб захисту графітових виробів від окиснення, який включає підігрів виробів до 1050-1150 °С, зниження температури нагріву до 80-120 °С і просочення виробів рідким склом, сушіння при температурі 80-120 °С, а потім випалювання виробів при температурі 1050-1150 °С в захисному середовищі ендогазу [2].

Недоліком цього аналогу є великі енергозатрати при термообробці та при просоченні, утворення настилів на основі цоколів, низька міцність та стійкість до окиснення графітових підложок і малий термін служби.

Найбільш близьким за технічною суттю та призначенням є спосіб [3] підвищення стійкості графітових виробів до окиснення, що включає

(13) C2

(11) 81494

(19) UA

просочення поруватої графітової структури золевим сполук, що утворюють при термообробці скло або кераміку, наприклад, золевим алкоксиду кремнію, при температурі 90°C, сушіння та термообробку при температурах 800-1800°C. Після просочення можна проводити витримування виробів в середовищі NH_3 для прискорення гелеутворення.

Основним недоліком способу-прототипу є невеликі характеристики міцності, недостатня стійкість до окислення, що скорочує термін експлуатації графітових виробів, підготовлених за вищевказаним способом-прототипом.

Задача винаходу полягає в тому, щоб підвищити термін експлуатації графітових виробів, забезпечуючи підвищення їх міцності та стійкості до окислення.

Технічний результат забезпечується тим, що в рішення, яке пропонується, що включає просочення графітових виробів золевим алкоксидом кремнію, витримку в аміачному середовищі, сушку та термообробку при 1230-1270°C, просочення виробів проводять в золь алкоксиду кремнію при температурі $-1 \div +3^\circ\text{C}$ протягом 5-8 годин, після чого вироби витримують в аміачному середовищі протягом 5-12 хвилин, а потім на повітрі при температурі 18-25°C протягом 1-1,5 діб, промивають в проточній воді з додаванням CCl_4 при одночасній обробці ультразвуком частотою 50 Гц протягом 25-50 сек, сушать при 140-160°C протягом 45-60 хвилин, а термообробку проводять 20-30 хвилин на повітрі.

Використання запропонованого способу, в першу чергу просочення золевим на основі алкоксиду кремнію при температурі $-1 \div +3^\circ\text{C}$ сприяє утворенню більш малих зародків SiO_2 в залі і більш глибокому їх проникненню в графітову матрицю, саме це приводить до заповнення пор по всьому об'єму графітової матриці і утворенню SiC в них із аморфного кремнезему, SiO та атомарного вуглецю продуктів деструкції золю алкоксиду кремнію та кристобаліту, що приводить до зміцнення матриці та підвищенню стійкості графітових виробів до окислення. В результаті підвищується термостійкість графітових виробів та різко збільшується термін їх служби.

Приклад 1.

Просочення графітових зразків 100x100x8 мм марки МП 16 проводять в золь алкоксиду кремнію при температурі $+3^\circ\text{C}$ в морозильній камері протягом семи годин. Після цього зразки витягували з розчину золю, витримували при кімнатній температурі 18°C протягом однієї доби після 10-хвилинного витримування в аміачному середовищі для повного переходу гелю в золь в порах графітових зразків, зразки промивали в проточній воді з додавкою CCl_4 , обробляли їх ультразвуком частотою 50 Гц протягом 30 сек. Сушили зразки при температурі 140°C протягом 45 хв, випалювали при 1270°C з витримуванням 20 хв.

Конкретні приклади варіантів запропонованого способу приведено в таблиці.

Згідно з даними таблиці найкращі властивості мають зразки, що приведено в прикладі 2. Зразки, виготовлені за запропонованим способом мають

міцність при вигині 140 МПа, 80 циклів термін експлуатації в ендогазі, після 25 циклів втрати маси ще не було, тобто окисленню ці вироби тривало не піддаються.

Порівняльна ефективність способів захисту від окислення

№ п/п	Показники	Запропонований спосіб		
		1	2	3
1.	Рідина для просочування	Золь алкоксиду кремнію		
2.	Температура просочення, °C	+3	-1	
3.	Термін просочення, год	7	5	
4.	Термін витримки в аміачному середовищі, хв	10	5	
5.	Температура повітря, °C	18	20	
6.	Термін витримки на повітрі, доби	1	U	
7.	Промивка виробів	В проточній воді		
8.	Обробка ультразвуком, Гц	50	50	
9.	Термін обробки ультразвуком, сек	30	25	
10.	Температура сушки, °C	140	150	
11.	Термін сушки, хв.	45	40	
12.	Термообробка:			
	температура, °C	1270	1230	
	термін, хв.	20	25	
13.	середовище	Повітря		
	Властивості графітових виробів:			
	Межа міцності при вигині, МПа	110	140	
	Втрата маси після 25 циклів експлуатації, %	0	0	
	Термін служби графітових виробів в ендогазі при 1150 °C	70	80	

Зазначений спосіб для захисту від окислення графітових виробів невідомий із джерел вітчизняної та іноземної інформації, встановлено авторами вперше, що свідчить про відповідність заявленого рішення критеріям новизни.

У порівнянні з відомими аналогічними рішеннями запропонований винахід має переваги:

- підвищується міцність графітових виробів
- зменшується окислення
- підвищується термін служби до 75-80 циклів.

Література

1. SU, Авторське свідоцтво, 201949. кл. C04B, 35/54, 1965.
2. SU, Авторське свідоцтво, 833864, кл. C04B 35/54, 1981.
3. US, патент 4923578, кл. C25D 5/00, 1990.