



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **81497** (13) **C2**  
(51) **МПК (2006)**  
**C04B 41/00**  
**C01B 31/04 (2006.01)**  
**C01B 31/00**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

### (54) СПОСІБ ЗАХИСТУ ГРАФІТУ ВІД ОКИСЛЕННЯ

1

2

(21) a200512178

(22) 19.12.2005

(24) 10.01.2008

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

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

(56) SU, 290687, 15.05.1975

SU, 199108, 13.07.1967

SU, 393208, 10.08.1973

SU, 679648, 15.08.1979

SU, 833864, 30.05.1981

US, 4435510, 06.03.1984

(57) Спосіб захисту графіту від окислення шляхом насичення виробів, промивки в проточній воді,

сушіння та термообробки в захисному середовищі ендогазу при температурі 1050-1150°C, який відрізняється тим, що насичення графітових виробів проводять в золі із гідролізованого з каталізатором HNO<sub>3</sub> етилсилікату, розбавленого водою в співвідношенні від 10:1 до 1:2, протягом 5-6 годин при температурі 4-10°C, сушіння проводять при температурі 40-65°C, а термообробку здійснюють за режимом: підйом температури від 20 до 900°C зі швидкістю 25-30град/хв, від 900°C до максимальної температури термообробки 10-15град/хв, витримують при максимальній температурі 1050-1150°C 20-25хв, охолодження проводять до 350°C зі швидкістю 40-50град/хв.

Винахід відноситься до області конструкційної кераміки, а саме, до захисту графітових виробів від окислення, та може бути використаний в різних галузях виробництва для підвищення терміну служби графітових конструкцій та виробів.

В релейному виробництві при виготовленні цоколей спікання скла з металом виконується на графітових підставках в конвейерних печах в захисному середовищі. В процесі служби графіт випалюється, що призводить до руйнування підставок та збільшення браку готової продукції в результаті росту розміру отворів.

Відомий спосіб [1] захисту від окислення графіту, в якому вироби розміщують в автоклаві, що обігривається, після цього створюють вакуум 500-600мм.рт.ст. і вироби витримують протягом 20 хв. в вакуумі, потім просичують розчином безводного MgCl<sub>2</sub>, підвищують тиск і насичення продовжують протягом 0,5-1 години при 100-150°C. Насичені вироби висушують при 150-170°C, а потім знову насичують 5-15%-ним водним розчином (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Дворазове насичення графітових виробів ускладнює процес захисту від окислення і підвищує його вартість, що є одним із основних недоліків відомого способу. Присутність

фосфора в насичуючому розчині приводить до покращення змачування поверхні пронасичених графітових виробів розплавом скла, що знижує якість пайки скла з металом, збільшує брак готової продукції.

Найбільш близьким за технічною суттю та призначенням є спосіб [2] захисту графіта від окислення, що включає просочення графітових виробів, промивку в проточній воді, сушку та термообробку в захисному середовищі ендогазу при температурі 1050-1150°C.

Недоліком зазначеного способу - прототипу є, по-перше, значні енергозатрати, які пов'язані з необхідністю нагріву графітових виробів до 1050-1150°C, по-друге, наявність іонів натрію в насичуючому розчині, що знижує вогнетривкість розплава та підвищує брак в релейному виробництві, тому що на цоколях утворюються настили напливів розплаву, по-третьому, не забезпечується стабільність розмірів підставок при багаторазових випалах продукції в зв'язку з утворенням напливів із легкоплавких евтектик, що значно знижує стійкість графітової оснастки.

В зрівнянні з вище вказаним аналогом спосіб-прототип має переваги, в тому числі виключається

(19) **UA** (11) **81497** (13) **C2**

багаторазове просичення та забезпечується більш однорідне насичення самотвердіючою речовиною.

Метою винаходу є забезпечення стабільності розмірів графітових виробів, підвищення стійкості до окислення та зниження змочування їх розчином скла.

Технічний результат досягається тим, що на відміну від відомого способу захисту графіта від окислення шляхом насичення виробів, промивки в проточній воді, сушки і термообробки в захисному середовищі ендогазу при температурі 1050-1150°C. - в запропонованому насичення графітових виробів проводять в золі з гідролізованого з каталізатором HNO<sub>3</sub> етилсиліката, розбавленого водою в співвідношенні від 10:1 до 1:2, протягом 5-6 годин при температурі 4-10°C, сушку при температурі 40-65°C, а термообробку здійснюють за режимом: підйом температури від 20 до 900°C із швидкістю 25-30град/хв., від 900. до максимальної температури термообробки із швидкістю 10-15град/хв., витримку при максимальній температурі 1050-1150°C 20-25хв, охолодження до 350°C із швидкістю 40-50град/хв.

Використання золя на засаді гідролізованого етилсиліката з каталізатором гідроліза HNO<sub>3</sub>, розбавленого водою в співвідношенні від 10:1 до 1:2, для насичення графітових виробів при температурі 4-10°C сприяє більш глибокому проникненню золя в пори графітового виробу, однородному розподіленню його по поверхні пор, що здійснює рівномірний розподіл атомарного вуглецю та ультрадисперсного кремнезему золя із етилсилікату в графітовій матриці, що знижує температуру синтезу карбіда кремнія в порах і підвищує стійкість графітових виробів не тільки до розплава скла за рахунок зменшення змочування графітової підставки розплавом, але й до окислення заповнених пор синтезованими сполуками і створення поверхневої плівки з SiC.

Запропонований спосіб опробовано для просичення графітових підставок, що були використані у виробництві заводу "Радіореле".

Приклад 1. Насичення графітових виробів марки МП 16 в золі із гідролізованого етилсиліката, для гідроліза якого використовували каталізатор HNO<sub>3</sub>, розбавленого водою в співвідношенні 1:1, при температурі 4°C протягом 5 годин. Після витримки на повітрі зразки сушили при температурі 40°C. Потім промивали в проточній воді, далі їх сушили при температурі 40°C та термообробляли в середовищі ендогазу такого складу: H<sub>2</sub>-25-35, CO-13-18, CO<sub>2</sub>...1-3, N<sub>2</sub>-рейгга Термообробку проводили за режимом: підйом температури від 20 до 900°C швидкістю 30град/хв., від 900 до 1100°C зі швидкістю 10град/хв., витримка при 1100°C 20хв., охолодження від 1100 до 350°C зі швидкістю 45град/хв.

Порівняння властивостей та структури графітового матеріалу, обробленого за запропонованим способом (приклади 1-3 таблиці) показує, що в зрівнянні з прототипом та базовим об'єктом заводу "Радіореле", запропонований

спосіб захисту графіта від окислення забезпечує позитивний результат.

Кращі показники властивостей графітових виробів забезпечуються після 6 годин насичення їх золям гідролізованого етилсиліката. охолодженого до 10 °С, при розбавленні водою в співвідношенні 10:1, після сушки при 60 °С після промивки в проточній воді з наступною термообробкою в ендогазі зі швидкістю підйому температури від 20 до 900°C 25 град/хв, від 900 до 1150°C - 20град/хв, витримці при максимальній температурі випалу протягом 20хв та охолодженні від максимальної температури до 350°C зі швидкістю 40град/хв.

В результаті використання запропонованого способу захисту графіта від окислення забезпечується гідвищенний більш, ніж в 2 рази термін експлуатації при збереженні стабільності вихідних розмірів графітових виробів.

Таким чином, в результаті зменшення відкритої поруватості та рівномірного розподілу карбіду кремнія, що синтезується із компонентів золя, в поверхневому шарі і в порах графітового матеріалу при використанні запропонованого способу захисту графіта від окислення знижується змочування графітових виробів розплавом скла й збільшується їх стійкість до окислення.

Література:

1. Авт. свідетельство СССР № 393208. кл.С 01 В 31/01 1972г.

2. Авт. Свідетельство СССР № 833864, кл. С 04 В 35/04, С 01 В 42/06, 1981 (прототип).

Ефективність способів захисту графіта від

| № п/п | Показники   | Запропонований спосіб                       |      |   |
|-------|---|---|------|---|
|       |   | 1   | 2    |   |
| 1     | Насичуючий розчин   | Золь на основі гідролізованого каталізатора |      |   |
| 2     | Співвідношення золь;вода  | 1:1   | 10:1 |   |
| 3     | Температура золя, °С  | 4   | 10   |   |
| 4     | Термін насичення, год.  | 5   | 6    |   |
| 5     | Температура сушки, °С   | 40  | 40   |   |
| 6     | Режим термообробки в ендогазі: швидкість від 20 до 900°C, град/хв     | 30  | 25   |   |
| 7     | Максимальна температура., °С  | 1100  | 1150 | 1 |
| 8     | Швидкість від 900°C до максимальної температури випалу, град/хв.      | 20  | 20   |   |
| 9     | Швидкість від максимальної температури випалу до 350°C, град/хв.      | 45  | 40   |   |
| 10    | Властивості графітових виробів: Термін експлуатації в ендогазі, цикли | 85  | 100  |   |
| 11    | Відносна зміна вихідних розмірів, %                                   | 0   | 0    |   |
|       | Угол змочування графітової поверхні розплавом,скла,град:              | 0   | 0    |   |
|       | Після 1 циклу служби<br>Після 30 циклів служби                        | 0   | 0    |   |
| 12    | Втрати маси після 30 циклів, %  | 0   | 0    |   |

