



УКРАЇНА

(19) UA (11) 47486 (13) U

(51) МПК (2009)

C04B 35/56

C04B 111/20 (2009.01)

C04B 41/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

**(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ САМОТВЕРДІЮЧОГО ПОКРИТТЯ ДЛЯ ЗАХИСТУ ГРАФІТУ ВІД ОКИСНЕННЯ**

1

2

(21) u200907234

(22) 10.07.2009

(24) 10.02.2010

(46) 10.02.2010, Бюл.№ 3, 2010 р.

(72) ШУТЄЄВА ІРИНА ЮРІЇВНА, СЕМЧЕНКО ГА-  
ЛИНА ДМИТРІВНА, РУДЕНКО ЛАРИСА ВІКТОРІВ-  
НА

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(57) Спосіб виготовлення самотвердіючого покрит-  
тя для захисту графіту від окиснення, що включає  
змішування наповнювача з гідролізованим етил-  
силікатом і добавкою борної кислоти, змішування  
компонентів, нанесення обмазки на графітову по-

верхню та випал, який відрізняється тим, що  
графітову поверхню очищають від вуглецевого  
пилу, нагрівають до 45-55 °С, обдувають теплим  
повітрям, на підготовлену поверхню наносять шар  
обмазки, нанесене покриття сушать спочатку на  
повітрі 20-24 години під плівкою, а потім, при тем-  
пературі 180-200 °С, охолоджують, виріб із покрит-  
тям насичують золь-гель композицією протягом 5-  
10 хвилин, сушать під плівкою на повітрі і термо-  
обробляють спочатку на повітрі при максимальній  
температурі 180-200 °С, а потім, в нейтральному  
середовищі при максимальній температурі 1300-  
1400 °С, охолоджують зі швидкістю 40-50 °С/год.

Корисна модель, що пропонується, відноситься  
до області кераміки, а саме, до самотвердіючих  
покриттів, які рекомендовано використовувати для  
захисту виробів із силіцированого графіту.

Близьким за технічною суттю є спосіб виготов-  
лення самотвердіючого покриття для захисту ви-  
робів [1], який полягає в тому, що компоненти пок-  
риття змішують із самотвердіючим зв'язуючим (Са-  
АХФЗ), шлікер наносять на поверхню графітовмі-  
щуючого виробу, який термообробляють при тем-  
пературі 300-350°С на повітрі зі швидкістю підви-  
щення температури не більше 20град/год. Адгезія  
покриття до графітової підложки після сушіння при  
вказаних температурах значна, але спосіб вигото-  
влення покриття не забезпечує достатнього захис-  
ту графіту від окиснення при високих температу-  
рах (1500-1600°С), незважаючи на те, що із  
компонентів покриття та кальція АХФЗ утворюється  
плівка, вона провокує виникнення прогарів при  
температурах до 1500°С.

Найбільш близьким за технічною суттю та  
призначенням є спосіб виготовлення самотверді-  
ючого покриття для захисту від окиснення графі-  
товміщуючих виробів [2], в якому самотвердіюче  
покриття виготовляють при використанні гідролі-  
зованого етил сил і кату з добавкою борної кисло-

ти. Для одержання покриття вироб випалюють за  
режимом: швидкість підвищення температури в  
інтервалах 60-200°С -  $\leq 20^\circ\text{C}/\text{год.}$ , 200-500°С -  
60°С/год., 500-1300°С - 50°С/год., 1300-1380°С -  
15°С/год., 1380-1410°С - 10°С/год., при 1410°С -  
витримка 4 години, охолодження за режимом:  
1410-1010°С -80°С/год., 1010-510°С - 50°С/год.,  
510-50°С - 20°С/год. Виявлено, що випал покриття  
за даним режимом підвищує цілісність поверхні  
покриття, достатню його мулітизацію, зниження  
тріщиностійкості. Все це збільшує адгезію покрит-  
тя, але відхилення від режиму, особливо в перші  
години випалу, коли має випаровуватися вода та  
спирт, та після випалу, при охолодженні, приво-  
дять до утворення тріщин, що знижує захист гра-  
фіту від окиснення.

Основний недолік способу - прототипу є те, що  
не забезпечується висока адгезійна міцність, пок-  
риття відлущується від графітової підложки при  
більш високій швидкості підйому температури при  
випалі та при перепадах температур при викорис-  
танні.

Задача корисної моделі полягає в тому, щоб у  
процесі виготовлення забезпечити підвищену ад-  
гезію нанесеного покриття до графітової основи,  
утворити щільний шар між графітовою підложкою

(19) UA (11) 47486 (13) U

та поверхню графіту за допомогою армування наночастинами  $\beta$ -SiC та нитковидними кристалами муліту.

Технічний ефект забезпечується тим, що в рішенні що пропонується і включає: змішування наповнювача з гідролізованим етилсилікатом і добавкою борної кислоти, нанесення обмазки на графітову поверхню та випал, графітову поверхню спочатку очищають від вуглецевого пилу, нагрівають до температури 45-55°C, обдувають теплим повітрям, після чого на підготовлену поверхню наносять шар обмазки, нанесене покриття висушують на повітрі 20-24 години під плівкою, а потім при температурі 180-200°C, охолоджують, виріб занурюють у золь-гель композицію на 5-10 хвилин для насичення, сушать під плівкою на повітрі, термообробляють при максимальній температурі 180-200°C і далі, в нейтральному середовищі, при максимальній температурі 1300-1400°C, охолоджують зі швидкістю 40-50°C/год.

Позитивний результат забезпечується тим, що підігрів та очищення поверхні графітової підложки від вуглецевого пилу сприяють покращенню адгезії покриття і гарантує відсутність графітових крихточок, що виключає їх окиснення і утворення пор в проміжному шарі. Для запобігання дефектів в графітових підложках перший шар покриття насичують золь-гель композицією, яка заповнює не тільки пори нанесеної обмазки, але й проникає у мікрodefekти графітового виробу. При термообробці при температурі 1300-1400°C забезпечується спікання покриття за рахунок утворення аморфного кремнезему із зол-гельної композиції та просочуючих композицій, який при взаємодії з  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при температурі 1200°C, синтезується в муліт, при температурі 1100°C утворюються нитковидні кристали муліту, які створюють міцну каркасну структуру, що покращує адгезію та гарантує захист графі-

ту від окиснення при високих температурах ( $\geq 1600^\circ\text{C}$ ).

Використання запропонованого способу виготовлення самотвердіючого покриття для захисту графіту від окиснення надає можливість одержання щільного і міцного покриття з високою термостабільністю.

Способи виготовлення покриття представлено в таблиці. Згідно з даними таблиці найкращі властивості має покриття за прикладом 2.

Приклад 2. Виготовлення самотвердіючого покриття для захисту графіту від окиснення, що включає змішування наповнювача з гідролізованим етилсилікатом і добавкою борної кислоти, змішування компонентів, нанесення обмазки на графітову поверхню, попередньо очищену теплим повітрям та підігріту до 50°C. Після цього вироби з обмазкою сушать під плівкою 24 години, а потім при температурі 180-200°C, охолоджують та занурюють в золь-гель композицію на 5 хвилин для насичення, далі знову сушать під плівкою на повітрі, термообробляють їх спочатку на повітрі при 180-200°C, а потім в нейтральному середовищі при максимальній температурі 1380-1410°C та остаточно охолоджують зі швидкістю 50°C/год.

Графітові вироби, що виготовлені та оброблені згідно запропонованому способу, можна використовувати при температурах не нижче 1600°C, окиснення виробів в декілька разів менше, ніж у прототипа.

Запропонований спосіб одержання покриття забезпечує високу адгезію до графітової підложки, міцність покриття на відрив перевищує 17,5МПа. Це надає можливість рекомендувати розроблений спосіб для захисту графіту від окиснення.

Таблиця

Способи виготовлення самотвердіючого покриття для графіту від окиснення захисту

Найменування показників	Параметри					
	Поза межеві	1	2	3	Поза межеві	Прототип
Виготовлення:						
1. Змішування компонентів обмазки	+	+	+	+	+	+
2. Очищення поверхні графітової підложки	+	+	+	+	+	+
3. Підігрів графітового виробу, °C	40	45	50	55	60	-
4. Очищення підігрітим повітрям	+	+	+	+	+	-
5. Нанесення обмазки	+	+	+	+	+	+
6. Сушіння покриття під плівкою, год.	26	20	24	22	18	-
7. Сушіння при 180-200 °C,	+	+	+	+	+	-
8. Охолодження	+	+	+	+	+	-
9. Насичення нанесеного покриття золь-гель композицією, хв.	3	10	5	7	15	-

Продовження таблиці

Найменування показників	Параметри					
	Поза межеві	1	2	3	Поза межеві	Прототип
10. Сушіння під плівкою на повітрі	+	+	+	+	+	-
11 Сушіння на повітрі при 180-200 °С	+	+	+	+	+	+
12. Термообробка при 1380- 1410 °С в нейтральному середовищі	+	+	+	+	+	-
13. Термообробка при 1380-1410°С на повітрі	-	-	-	-	-	+
14. Охолодження, °С/год.: 1410- 1010°С 1010- 510°С 510- 50 °С 1380-1410 °С	- - - 50	- - - 50	- - - 50	- - - 50	- - - 50	80 - 50 - 20- -
Властивості: Адгезія до графіту, МПа Міцність на відрив, МПа Окиснення (втрата маси при 800 °С), %	6,7 17,1 1,43	7,2 19,0 1,35	7,7 21,7 1,30	6,9 17,5 1,40	6,1 15,7 1,50	5,1 13,7 5,80

Експериментальні зразки графітових виробів із нанесеним покриттям показали високу стійкість в службі, термін використання таких виробів збільшився в 3-5 разів.

Зазначений спосіб виготовлення покриттів для захисту графіту від окиснення невідомий з джерел вітчизняної та іноземної інформації, встановлено авторами вперше, що свідчить про відповідність заявленого рішення критеріям новизни.

У порівнянні з відомими аналогічними рішеннями запропонована корисна модель має такі переваги:

- забезпечує підвищення адгезії покриття до графітової підложки, а також міцність на відрив від неї;

- забезпечує стійкість графітових виробів при експлуатації у повітрі при 1600°С.

Джерела інформації:

1. А.С. 1024443 СССР МКИ С04 В 35/48, БВ № 23, 1983 г.

2. А.С. 1060597 СССР МКИ С04 В 35/36, С 04 В 41/06, БВ № 46, 1983 г.