



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **91172** (13) **U**
(51) МПК
C04B 35/65 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2014 00274	(72) Винахідник(и): Семченко Галина Дмитрівна (UA), Шутєєва Ірина Юріївна (UA), Старолат Олена Євгенівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 13.01.2014	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.06.2014	(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків-2, 61002 (UA)
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.06.2014, Бюл.№ 12	

(54) СПОСІБ СТВОРЕННЯ ПРОМІЖНОГО ШАРУ КОРУНДОВИХ ПОКРИТТІВ

(57) Реферат:

Спосіб створення проміжного шару корундових покриттів включає приготування шлікеру, нанесення цього шлікеру на графітове тіло, сушку нанесених шарів та випал в захисному середовищі. Шлікер виготовляють із електрокорунду, який модифіковано тетраетоксисиланом, і золь-гель композиції "1", одержаної гідролізом етилсилікату стехіометричною кількістю води, наносять обмазку із шлікеру на нагріту поверхню графітової підкладки, на неї наносять другий шар того ж складу, два шари обмазки після твердіння на повітрі при 10-15 °С під плівкою протягом 20-24 годин сушать при температурі 200-250 °С, охолоджують і занурюють в охолоджену до 10-12 °С золь-гель композицію "2", що представляє собою гідролізат із етилсилікату, гідроліз якого проводили дистильованою водою з добавкою 0,01-0,2 % каталізатора гідролізу HNO_3 , витягують і сушать при 15-20 °С, а потім термообробляють при 200-500 °С на повітрі і в аргоні з 500-520 °С до 1350-1400 °С.

UA 91172 U

Корисна модель належить до області кераміки, а саме до створення ефективного покриття для захисту графіту від окиснення.

Відомим є спосіб виготовлення покриттів з проміжним шаром між графітовою підкладкою та основним шаром покриття [1], який включає нанесення на поверхню графітової підкладки шлікеру на самотвердіючому зв'язуючому, сушіння й термообробку при температурі 760-840 °С. Недоліком цього способу є те, що покриття не має достатньої адгезії до графітової підкладки.

Найбільш близьким аналогом є спосіб створення покриття [2], який включає просочування графітового тіла в суспензії заданого складу і його термообробку, що забезпечує утворення проміжного шару (бар'єру) при температурі 650 °С, нанесення інших шарів обмазок та їх термообробку в захисному середовищі при температурі 1200 °С. Цей спосіб забезпечує створення кисневого бар'єру, але таке покриття не може захистити графітові вироби від окиснення при високих температурах.

В основу корисної моделі поставлена задача, щоб створити дисперсійно зміцнений проміжний шар та підвищити його адгезію до графітової підкладки.

Задача вирішується тим, що в способі, що пропонується, і включає приготування шлікеру, нанесення цього шлікеру на графітове тіло, сушіння нанесених шарів та випал в захисному середовищі, згідно з корисною моделлю, шлікер виготовляють із електрокорунду, який модифіковано тетраетоксисиланом, і золь-гель композиції "1", одержаної гідролізом етилсилікату стехіометричною кількістю води, наносять обмазку із шлікеру на нагріту поверхню графітової підкладки, на неї наносять другий шар того ж складу, два шари обмазки після твердіння на повітрі при 10-15 °С під плівкою протягом 20-24 годин сушать при температурі 200-250 °С, охолоджують і занурюють в охолоджену до 10-12 °С золь-гель композицію "2", що являє собою гідролізат із етилсилікату, гідроліз якого проводили дистильованою водою з добавкою 0,01-0,2 % каталізатора гідролізу HNO_3 , витягують і сушать при 15-20 °С, а потім термообробляють до 200-500 °С на повітрі і в аргоні з 500-520 °С до 1350-1400 °С.

Позитивний результат забезпечується тим, що в результаті нанесення на підігріту поверхню обмазок підвищується адгезія до графітової підкладки, твердіння перших шарів покриття протягом 20-24 годин дає можливість створити міцний каркас при поліконденсації продуктів гідролізу етилсилікату, сушіння при 200-500 °С відкриває пори в тілі обмазки, через які проникає золь-гель композиція "2" з малою в'язкістю в дефекти структури графітової підкладки при зануренні графітового виробу з нанесеними шарами обмазки, при випалі синтезується муліт у вигляді нитковидних кристалів, наночастинок карбідів та оксинітрідів кремнію, які самоармують корундову матрицю, а оксинітрид кремнію і аморфний кремнезем сприяє спіканню шарів обмазки та утворенню міцного та щільного шару на поверхні графітової підкладки, що є бар'єром для дифузії кисню до графітової підкладки та не дає можливості дифундувати вуглецю з графітового тіла до корундового покриття, підтвердженням чого є відсутність карбідів корунду в матеріалі покриття та прогарів на поверхні покриття.

Запропонований спосіб забезпечує позитивний результат завдяки тому, що в результаті введення до складу обмазок модифікованого ТЕОС електрокорунду, що вже містить в своєму складі механохімічно синтезовані $\beta\text{-SiC}$, оксинітрид кремнію та зародки муліту, та золь-гель композиції "1", що є прекурсором аморфного кремнезему, з наступним просоченням нанесених шарів обмазки розчином спеціально виготовленої золь-гель композиції "2" з низькою в'язкістю досягається практично спікання нижнього шару покриття до теоретичної щільності і утворення проміжного шару, що забезпечує адгезію і міцність покриття, ефективний захист графіту від окиснення при високих температурах.

Використання запропонованого способу створення проміжного шару в корундових покриттях дозволяє одержати термостабільні високоефективні корундові покриття для захисту графіту від окиснення при температурах значно вищих 1650 °С.

Конкретні приклади одержання проміжного шару корундових покриттів вказано в таблиці.

Таблиця

Спосіб створення проміжного шару корундових покриттів по графіту.

Найменування Показників	Позамежеві	1	2	3	Позамежеві	Аналог
Кількість шарів в покритті	5	2	2	2	1	2
Приготування шлікеру складу: ФКМЦ+Al ₂ TiO ₅	-	-	-	-	-	+
Модифікований електрокорунд+ Золь-гель композиція «1»	+	+	+	+	+	—
Метод нанесення обмазок: пронурення щіткою на нагріту поверхню графіту	- + +	- + +	- + +	- + +	- + +	+ - -
Закріплення нанесеної обмазки просоченням золь-гель композицією "2" Технологічні параметри: Нанесення двох шарів обмазки	+	+	+	+	+	-
Твердіння, год.	18	20	24	23	25	н/д
Температура твердіння, °C	16	10	14	15	20	н/д
Сушіння на повітрі до Т, °C	150	220	200	250	300	н/д
Охолодження нанесених шарів обмазки	+	+	+	+	+	-
Занурення графітового тіла з нанесеною обмазкою у золь- гель композицію "2", °C	+	+	+	+	+	-
каталізатор гідролізу HNO ₃	15	9	10	12	5	-
Сушіння після твердіння на повітрі	0,005	0,2	0,05	0,01	0,5	-
Температура при твердінні, °C	+	+	+	+	+	-
Термообробка на повітрі, °C	12	15	20	17	25	-
Термообробка в аргоні: Початок, °C	550	500	200	400	120	-
Закінчення, °C	550	520	500	510	480	-
Утворення проміжного шару	1250	1400	1300	1320	1500	-
Температура служби покриття, °C	+	+	+	+	+	+
Товщина проміжного шару, мкм	1550	1750	1750	1750	1350	1300
	90	117	127	122	30	30

Як видно із таблиці, запропонований спосіб забезпечує створення щільного проміжного прошарку в покритті між основним шаром покриття та графітовою підкладкою, товщина такого прошарку складає 117-127 мкм, самоармування наночастинами карбиду кремнію та нитковидними кристалами муліту забезпечують дисперсійне зміцнення прошарку покриття і надійний захист графіту від окиснення завдяки створеному бар'єру для проникнення кисню до вуглецю графітового виробу. Створення щільно спеченого дисперсійно зміцненого прошарку між графітовим тілом та корундовим покриттям забезпечується саме використанням спеціального складу шлікеру та просочуванням нанесених шарів із нього золь-гель композицією "2", що має низьку текучість і глибоко проникає через пори обмазки в дефекти структури графітового тіла, а після випалу синтезовані в дефектах структури кристали муліту підвищують адгезію покриття до графітового тіла. Запропонований спосіб створення проміжного шару можна використовувати для підвищення експлуатаційних властивостей корундових покриттів для захисту графітових виробів від окиснення, що використовуються в різних галузях промисловості та в новій техніці, що особливо важливо для ракетної техніки.

Найкращі показники одержано при використанні параметрів способу за прикладом 2.

Приклад 2. Для створення проміжного шару в покриттях готували лікер із модифікованого тетраетоксисиланом електрокорунду та золь-гель композиції із гідролізату етилсилікату, що гідролізували стехіометричною кількістю води з каталізатором гідролізу азотною кислотою, що забезпечує одержання частин ультрадисперсного кремнезему малих розмірів. Графітовий вирів очищали від пилу, підігрівали і на підігріту поверхню наносили перший шар обмазки щіткою, після нанесення першого шару обмазки на неї наносили другий шар того складу, твердіння

проходили під плівкою при температурі 14 °С терміном 24 години, після цього обмазки сушили при температурі 200 °С на повітрі. Охолоджені зразки занурювали в золь-гель композицію "2" з 0,05 % каталізатора гідролізу HNO_3 , що була виготовлена попередньо і охолоджена до 10 °С. Зразки висушують на повітрі при температурі 20 °С. сушать при 200 °С, а потім термообробляють з 500 °С до температури 1300 °С в аргоні. Вказане покриття забезпечує захист від окиснення при температурах до 1750 °С завдяки утворенню щільного проміжного шару товщиною 127 мкм, самоармованого наночастинами β -SiC та мулітом, що створює дисперсійно зміцнену структуру корундової матриці, яка забезпечує підвищення міцності і термостабільності покриття.

Запропонований спосіб можна рекомендувати для одержання покриттів з проміжним шаром, що стає бар'єром для проникнення кисню до вуглецю графітового виробу і підвищує ефективність нанесених покриттів до температури 1750 °С, що особливо важливо для нової техніки.

В порівнянні з відомими способами, запропонована корисна модель має такі переваги:

забезпечує підвищення адгезії покриття до графітової підкладки;

забезпечує ефективність захисту графіту від окиснення при більш високих температурах.

Джерела інформації:

1. Пат. 2137733 РФ. МПК C04B 35/65 C04B 41/87 Способ получения упрочняющего покрытия на огнеупорных материалах. 1999.

2. Покрyтия и метод защиты углеродосодержащих компонентов от окисления. Coatings and method for protecting carbon-containing components from oxidation: Пат. 6896968 США. МПК В32В 9/00. Honeywell International Inc., Golecki Ian. № 03/828043, Заявл. 06.04.2001; Опубл. 24.05.2005.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб створення проміжного шару корундових покриттів, що включає приготування шлікеру, нанесення цього шлікеру на графітове тіло, сушіння нанесених шарів та випад в захисному середовищі, який **відрізняється** тим, що шлікер виготовляють із електрокорунду, який модифіковано тетраетоксисиланом, і золь-гель композиції "1", одержаної гідролізом етилсилікату стехіометричною кількістю води, наносять обмазку із шлікеру на нагріту поверхню графітової підкладки, на неї наносять другий шар того ж складу, два шари обмазки після твердіння на повітрі при 10-15 °С під плівкою протягом 20-24 годин сушать при температурі 200-250 °С, охолоджують і занурюють в охолоджену до 10-12 °С золь-гель композицію "2", що являє собою гідролізат із етилсилікату, гідроліз якого проводили дистильованою водою з добавкою 0,01-0,2 % каталізатора гідролізу HNO_3 , витягують і сушать при 15-20 °С, а потім термообробляють при 200-500 °С на повітрі і в аргоні з 500-520 °С до 1350-1400 °С.

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

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