



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **110253** (13) **C2**
(51) МПК

C04B 41/87 (2006.01)

C04B 35/65 (2006.01)

C04B 35/84 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2014 00273</p> <p>(22) Дата подання заявки: 13.01.2014</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.12.2015</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 25.11.2014, Бюл.№ 22</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.12.2015, Бюл.№ 23</p> <p>(72) Винахідник(и): Семченко Галина Дмитрівна (UA), Шутєєва Ірина Юрївна (UA), Руденко Лариса Вікторівна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків-2, 61002 (UA)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: US 6896968 B2, 24.05.2005 UA 81497 C2, 10.01.2008 UA 55226 U, 10.12.2010 SU 1060597 A, 15.12.1983 RU 2276661 C2, 24.01.2006 CN 101293788 A, 29.10.2008 CN 1011792331 A, 04.08.2010</p>	<p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: Семченко, Г.Д. Физико-химические превращения тетраэтоксисилана и гелей на его основе под воздействием тепловых и механических нагрузок [Текст] / Семченко Г.Д., Борисенко О.И., Шутеева И.Ю., Рябкова Ю.И., Николаенко В.Н., Старолат Е.Е., Панасенко М.А., Рожко И.Н. // Сборник научных трудов "Вестник НТУ "ХПИ" : Хімія, хімічна технологія та екологія №66 - Вестник НТУ "ХПИ", 2010 Шутеева, И.Ю. Исследование изменения фазового состава при формировании покрытий по графиту в процессе нагревания в аргоне [Текст] / Шутеева И.Ю., Рыщенко М.И., Семченко Г.Д., Руденко Л.В. // Сборник научных трудов "Вестник НТУ "ХПИ" : Хімія, хімічна технологія та екологія №45 - Вестник НТУ "ХПИ", 2009 Шутеева, И.Ю. Исследование причин термической стабильности самотвердеющих корундовых покрытий для высокотемпературной защиты графита от окисления [Текст] / Шутеева И.Ю., Семченко Г.Д., Борисенко О.Н. // Сборник научных трудов "Вестник НТУ "ХПИ" : Хімія, хімічна технологія та екологія №50 - Вестник НТУ "ХПИ", 2011 Семченко, Г.Д. Покрытия для защиты графитовых материалов от окисления [Текст] / Семченко Г.Д., Борисенко О.Н., Шутеева И.Ю., Зверева В.С., Панасенко М.А. // Международная научная конференция MicroCAD : Секція №11 - Рішення поліваріантних задач у хімічній технології - НТУ "ХПИ", 2012</p>
--	--

(54) СПОСІБ СТВОРЕННЯ КОРУНДОВИХ ПОКРИТТІВ

(57) Реферат:

Винахід належить до хімічної промисловості, а саме до створення керамічних покриттів. Спосіб створення корундових покриттів включає приготування шлікера, нанесення цього шлікера на графітове тіло, сушіння нанесених шарів та випал в захисному середовищі, і характеризується тим, що шлікер виготовляють із електрокорунду, який модифіковано тетраетоксисиланом, і золь-гель композиції "1", одержаної гідролізом етилсилікату стехіометричною кількістю води, наносять обмазку із шлікера на нагріту поверхню графітової підкладки до 47-55 °С, на неї

UA 110253 C2

наносять другий шар того ж складу, два шари обмазки твердіють на повітрі під плівкою протягом 20-24 годин, потім їх сушать при температурі 200-220 °С, охолоджують а занурюють в золь-гель композицію "2", що являє собою гідролізат із етилсилікату, гідроліз якого проводять дистильованою водою з добавкою каталізатора гідролізу HNO_3 , витягують і сушать, наносять наступні шари, їх сушать як попередні шари, а створене багат шарове покриття термообробляють в аргоні до температури 1300-1400 °С. Винахід забезпечує підвищення адгезії покриття до графітової підкладки, високі фізико-механічні властивості покриття, термостійкість і термостабільність покриття при термоциклюванні, захист графіту від окислення при 1750 °С.

Винахід належить до хімічної промисловості, а саме до створення ефективного покриття для захисту графіту від окиснення.

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

Найбільш близьким за технічною суттю та призначенням 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 до 12 шарів обмазок занурюванням в шлікер та їх почергову термообробку кожного 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 температурах 1750 °С.

Задача винаходу полягає в тому, щоб створити багатошарове корундове покриття із дисперсійно зміцненим проміжним шаром, підвищити його адгезію до графітової підкладки та підвищити термостабільність.

Задача вирішується тим, що рішення, що пропонується і включає приготування шлікера, нанесення цього шлікера на графітове тіло (підкладку), сушіння нанесених шарів та випал в захисному середовищі, відрізняється тим, що шлікер виготовляють із електрокорунду, який модифіковано тетраетоксисиланом, і золь-гель композиції "1", одержаної гідролізом етилсилікату стехіометричною кількістю води, наносять обмазку із шлікера на нагріту поверхню графітової підкладки до 47-55 °С, на неї наносять другий шар того ж складу, два шари обмазки розміщують під плівкою на 20-24 години для твердіння на повітрі, потім їх сушать при температурі 200-220 °С, охолоджують і занурюють в золь-гель композицію "2", що являє собою гідролізат із етилсилікату, гідроліз якого проводять дистильованою водою з добавкою каталізатора гідролізу HNO_3 , витягують і сушать, потім наносять наступні шари, їх сушать як попередні шари, а створене багатошарове покриття термообробляють в аргоні до температури 1300-1400 °С.

Позитивний результат забезпечується тим, що при введенні до складу обмазки (в шлікер) модифікованого тетраетоксисиланом корундового наповнювача, фазовий склад якого після подрібнення з цією добавкою має такі фази, які механохімічно синтезуються в першу годину помелу, як $\beta\text{-SiC}$ та оксинітрид кремнію, та аморфного кремнезему золь-гель зв'язуючого, забезпечується рівномірний розподіл цих фаз по поверхні графітової підкладки і рівномірне припікання нанесених шарів обмазки цього складу до графітового тіла, проникнення розчину золь-гель композиції при зануренні графітового тіла з нанесеною обмазкою в неї через пори до дефектів структури графітового тіла, по-перше, сприяє заповненню пористості розчином, а, по-друге, наступний шар з добавкою борної кислоти в золь-гель композиції наночастинки карбіду та оксинітриду кремнію додатково відокремлює утворений проміжний шар від кисню, по-третє, утворенню зональності в покритті за рахунок утворення проміжного шару між графітовою підкладкою та основним шаром покриття, щільно спеченого, самоармованого наночастинками $\beta\text{-SiC}$ та ниткоподібними кристалами муліту. За рахунок синтезу ниткоподібних кристалів муліту в дефектах структури графітового тіла із компонентів просочуючої рідини підвищується адгезія покриття до графітового тіла. Підвищенню стійкості покриття при термоциклах сприяє зниження ТКЛР корундового покриття за рахунок наявності в матеріалі покриття карбіду кремнію, муліту та оксинітриду кремнію. Все вище перераховане сприяє підвищенню експлуатаційних характеристик корундового 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 малов'язким розчином спеціально виготовленої золь-гель композиції "2" досягається практично спікання нижнього шару покриття до теоретичної щільності і утворення проміжного бар'єру - шару, що забезпечує адгезію і міцність покриттю, його термостабільність та ефективний захист графіту від окиснення при високих температурах, наступний шар, в якому присутня борна кислота разом із кремнеземом зв'язуючого, щільно спікається, створюючи перепону (герметичну плівку) для проникнення кисню в нижні шари покриття, а поверхневі шари, що в своєму складі мають гідролізат з КМЦ, утворюють амортизуючий шар з гладкою поверхнею та з меншою усадкою, ніж в шарі, де є B_2O_3 , що знижує напругу в матеріалі покриття в службі.

Використання запропонованого способу створення багат шарового покриття з проміжним шаром дозволяє одержати термостабільні високоефективні корундові покриття, щільно спечена матриця яких самоармована мулітом, що забезпечує термостійкість і термостабільність покриттів, надійний захист графіту від окиснення при температурах, значно вищих 1650 °С, а саме до 1750-1790 °С.

5

Конкретні приклади одержання багат шарових корундових покриттів з проміжним шаром вказано в таблиці.

Таблиця

Спосіб створення корундових графіту. покриттів з проміжним шаром по графіту

Найменування показників	Поза межіві	1	2	3	Поза межіві	Прототип
Кількість шарів в покритті	5	6	7	6	8	12
Приготування шлікера складу: ФКМЦ+Al ₂ TiO ₅	-	-	-	-	-	+
Модифікований електрокорунд + Золь-гель композиція "1"	+	+	+	+	+	-
Метод нанесення обмазок: занурення	-	-	-	-	-	+
щіткою	+	+	+	+	+	-
на нагріту поверхню графіту	+	+	+	+	+	-
температура поверхні, °С	40	50	47	53	60	-
Закріплення нанесеної обмазки проміжного шару просоченням золь-гель композицією "2" Технологічні параметри: Нанесення двох шарів обмазки	+	+	+	+	+	-
Твердіння, год.	18	20	24	23	25	н/д
Твердіння при температурі, °С	16	15	14	15	20	н/д
Сушіння, °С	150	200	220	200	250	н/д
Охолодження нанесених шарів обмазки	+	+	+	+		-
Занурення графітового тіла з нанесеною обмазкою у золь-гель композицію "2" і сушіння	+	+	+	+	+	-
Нанесення наступних шарів покриття після сушіння попереднього шару при температурі	+	+	+	+	+	-
після випалу кожного попереднього шару	-	-	-	-	-	+
Середовище випалу: азот						+
Аргон Максимальна температура випалу, °С, Утворення проміжного шару	+1300	+1350	+1300	+1400	+1430	1200
Температура служби покриття, °С	1750	1750	1750	1750	1750	1300
ТКЛР, × 10 ⁻⁶ , град ⁻¹	5,90	5,75	5,68	5,80	6,12	н/д
Термостійкість, цикли 1300-повітря	10	12	15	14	11	н/д

10

Як видно із таблиці, запропонований спосіб забезпечує створення багат шарового покриття зі щільним проміжним прошарком між основним шаром покриття та графітовою підкладкою, товщина такого прошарку складає 115-127 мкм, його зниження у порівнянні із тклр чистого корундового покриття тклр розробленого багат шарового покриття та його самоармування наночастинками карбїду кремнію та ниткоподібними кристалами муліту забезпечують усьому покриттю високі експлуатаційні властивості, що гарантує надійний захист графіту від окиснення завдяки створеному бар'єру для проникнення кисню до вуглецю графітового виробу. Створення щільно спеченого дисперсійно зміцненого прошарку між графітовою підкладкою та корундовим покриттям забезпечується саме використанням спеціального складу шлікера та просочуванням перших нанесених шарів із нього золь-гель композицією "2", що має низьку текучість і глибоко

15

просочується через пори обмазки в дефекти структури графітового тіла, а після випалу синтезовані в дефектах структури кристали муліту міцніше зв'язують покриття з графітовою підкладкою. Запропонований спосіб можна використовувати при створенні ефективних багат шарових корундових покриттів для захисту графітових виробів при експлуатації 1750 °С, що використовуються в різних галузях промисловості та в новій техніці, особливо в ракетній техніці.

Найкращі показники одержано при використанні параметрів способу за прикладом 2.

Приклад 2

Для створення багат шарового покриття з проміжним шаром готовили шлікер 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. Графітові вироби очищали від пилу, підігрівали до 47 °С і на підігріту поверхню наносили перший шар обмазки щіткою, після нанесення першого шару обмазки на неї наносили другий шар того ж складу, твердіння проводили під плівкою при температурі 14 °С терміном 24 години, після цього обмазки сушили при температурі 220 °С на повітрі. Охолоджені зразки занурювали в золь-гель композицію "2". Зразки висушували на повітрі, наносили інші шари покриття, які також висушували подібним способом, а потім виготовлене багат шарове покриття термообробляли в середовищі аргону при температурі 1300 °С. Вказане покриття забезпечує захист від окиснення при температурах до 1750 °С завдяки утворенню проміжного шару товщиною 117 мкм між графітовою підкладкою і щільним покриттям, самоармованому наночастинками β -SiC та мулітом. ТКЛР такого покриття $5,67,10^{-6}$ град⁻⁶, термостійкість, цикли (1300-повітря) - 15.

Запропонований спосіб можна рекомендувати для одержання багат шарових корундових покриттів з проміжним шаром, що стає бар'єром для проникнення кисню до вуглецю графітового виробу і забезпечує ефективність захисту нанесених покриттів графіту від окиснення до температури 1750 °С, що особливо важливо для нової техніки.

Запропонований спосіб одержання багат шарового покриття з проміжним шаром невідомий із джерел вітчизняної та іноземної інформації, встановлено авторами вперше, що свідчить про відповідність заявленого рішення критеріям новизни.

В порівнянні з відомими рішеннями, запропонований винахід має такі переваги:

- забезпечує підвищення адгезії покриття до графітової підкладки;
- забезпечує вищі фізико-механічні властивості покриття;
- забезпечує термостійкість і термостабільність покриття при термоциклюванні;
- забезпечує захист графіту від окиснення при 1750 °С.

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. № 03/828048, Заявл. 06.04.2001; Опубл. 24.05.2005.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб створення корундових покриттів, що включає приготування шлікера, нанесення шлікера на графітове тіло, сушіння нанесених шарів та випал 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 шлікера на нагріту поверхню графітової підкладки до 47-55 °С, потім наносять другий шар того ж складу, два шари обмазки розміщують під плівкою на 20-24 години для твердіння на повітрі, потім їх сушать при температурі 200-220 °С, охолоджують і занурюють в золь-гель композицію "2", що являє собою гідролізат із етилсилікату, гідроліз якого проводять дистильованою водою з добавкою каталізатора гідролізу HNO₃, витягують і сушать, наносять наступні шари, їх сушать як попередні шари, а створене багат шарове покриття термообробляють в аргоні до температури 1300-1400 °С.

Комп'ютерна верстка Л. Литвиненко

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

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