

И.Ю. ШУТЕЕВА, научн. сотрудн., НТУ «ХПИ»,
Г.Д. СЕМЧЕНКО, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
О.Н. БОРИСЕНКО, канд. техн. наук, мл. научн. сотрудн., НТУ «ХПИ»,

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ САМОТВЕРДЕЮЩИХ КОРУНДОВЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАЩИТЫ ГРАФИТА ОТ ОКИСЛЕНИЯ

В роботі представлено результати дослідження стійкості корундових покриттів на золь-гель зв'язуючому в умовах високотемпературних циклічних іспитів. Підтверджено переваги створення проміжного (бар'єрного) шару покриття, армованого наночастками карбіду кремнію та нитковидними кристалами муліту.

В работе представлены результаты исследования стойкости корундовых покрытий на золь-гель связующем к высокотемпературным циклическим испытаниям. Подтверждено преимущество создания промежуточного (барьерного) слоя покрытия, армированного наночастицами карбида кремния и нитевидными кристаллами муллита.

The results of research strength corundum coatings on sol-gel binder for high-temperature cyclic tests. Confirmed the advantage of an intermediate (barrier) layer coating, reinforced with nanoparticles of silicon carbide whiskers and mullite.

Для новой техники и современных технологий в разных отраслях промышленности в связи с интенсификацией процессов и режимов работы агрегатов и установок все больше проявляется необходимость в использовании графитовых и углеграфитовых изделий, которые могут служить при более высоких температурах, чем оксидные материалы. Однако основной недостаток углеродсодержащих материалов состоит в их окислении при температурах выше 600 °С. Существуют эффективные покрытия для защиты графита от окисления до 1500 °С. Для повышения температуры службы графитовых материалов и их стойкости к окислению в настоящее время стоит задача создания способов их защиты при температурах выше 1650 °С. Поэтому интерес вызывает разработка стойких покрытий для высокотемпературной защиты графита от окисления, в том числе на основе оксидов. Использование оксидного наполнителя и золь-гель связующих при создании защитных покрытий, как показано [1 – 10], является перспективным для создания самотвердею-

щих корундовых покрытий на золь-гель связующих, являющихся источником прекурсора компонентов для синтеза в покрытии частиц β -SiC, способствующих самоармированию и уплотнению промежуточного слоя, предохраняющего графитовую подложку от окисления и от взаимодействия углерода подложки с компонентами покрытия.

Целью данной работы являлось исследование стойкости корундовых покрытий при высоких температурах испытаний, выяснение причины высокой стойкости разработанных корундовых покрытий.

Образцы из графита с нанесенными самотвердеющими корундовыми покрытиями высушивали при комнатной температуре в течение 1 – 2 суток, а затем обжигали по разработанному режиму при максимальной температуре 1300 °С в аргоне в течение 1 часа. Были определены прочность сцепления покрытий с графитом, а также ТКЛР и термостабильность при термоциклировании (таблица).

Таблица

Характеристика свойств покрытий

Показатели свойств	Покрытия			
	С-3	С ¾	С-А	С-В
Прочность сцепления на разрыв, МПа	57,1	63,2	61,3	59,1
ТКЛР покрытий, $\times 10^{-6}$, град ⁻¹	5,83	6,78	6,12	6,30
Термостабильность, % сколов 1300 – 20 °С, с выдержкой 1 час при 1300 °С и охлаждением образцов струей холодного воздуха в течение 10 минут):				
После 1 цикла:				
– от поверхности покрытия	0	0	0	0
– от графитовой подложки	0	0	0	0
После 3 цикла:				
– от поверхности покрытия	0	1	0	0
– от графитовой подложки	0	0	0	0
После 5 цикла:				
– от поверхности покрытия	2	5	3	2
– от графитовой подложки	0	0	0	0

Как видно из табл. 1, у разработанных покрытий процент сколов на поверхности корундового покрытия значительно выше, чем процент сколов от графитовой подложки при испытаниях покрытий на термостойкость других составов.

Установлено, что промежуточный слой С-3 между слоем покрытия и графитовой подложкой оказывает существенное влияние не только на защиту графита от окисления, но и на сцепление графитовой подложки с корундовым покрытием. Это объясняется тем, что ТКЛР этого слоя приближается к ТКЛР графитовой подложки благодаря синтезу в промежуточном слое наноразмерного β -SiC и муллита. Причем установлено, что количество β -SiC возрастает с увеличением количества модифицирующей добавки алкоксида кремния, используемой для модифицирования поверхности порошка корунда. С увеличением количества частиц β -SiC и муллита ТКЛР промежуточного слоя снижается и становится ближе к ТКЛР графитовой подложки. Все это способствует повышению прочности сцепления корундового покрытия с графитовой подложкой и увеличивает эксплуатационные характеристики графитовой конструкции с покрытием.

Прочность сцепления покрытия обеспечивается за счет самоармирования матрицы и наночастицами β -SiC и нитевидными кристаллами муллита промежуточного слоя, проникновения нитевидных кристаллов в поры и дефекты структуры графитовой подложки.

Во всех исследованных покрытиях и других композициях на основе этилсиликатной связки и Al_2O_3 присутствует муллит. Это объясняется химическим взаимодействием Al_2O_3 с аморфным SiO_2 геля. Снижение ТКЛР корундовых покрытий на этилсиликатных связках объясняется именно этим взаимодействием. ТКЛР муллита равен $5,3 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Частично этим взаимодействием объясняется также достаточно интенсивное снижение ТКЛР покрытий в присутствии B_2O_3 , так как этот оксид способствует интенсификации кристаллизации муллита. Количество муллита в покрытиях на этилсиликатной связке достигает 12 – 18 %, с добавкой B_2O_3 – 25 %.

Достаточно высокое значение ТКЛР покрытий с синтезированными наночастицами β -SiC можно объяснить синтезом небольшого количества добавки β -SiC (до 5 – 7 %), а также, возможно, частичным окислением наноразмерного β -SiC в процессе высокотемпературных испытаний. Значение ТКЛР SiC $4,71 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

На основе полученных результатов в последующих исследованиях и при использовании покрытий для защиты графитовых изделий в службе использовали в качестве промежуточного слоя составы обмазок С-3.

Исследование термостабильности разработанных покрытий проводили в условиях нагревания до 1300 °С и резком охлаждении нагретых графито-

вых образцов с нанесенным покрытием в потоке холодного воздуха. При термоциклировании наблюдали за отслоением слоев корундового покрытия и за появлением отслоений покрытия от графитовой подложки.

Как видно, при термоциклировании процент сколов на поверхности корундовых покрытий значительно выше, чем процент сколов корундового покрытия от графитовой подложки. Прочность сцепления покрытий разного состава с подложкой составляет около 60 МПа. При этом прочность сцепления разработанных покрытий вдвое выше, чем у других известных покрытий. Барьерный слой между покрытием и графитовой подложкой оказывает существенное влияние на сцепление графитовой подложки с покрытием: процент сколов покрытия от графитовой подложки при термоударах значительно меньше, чем от поверхности корундового покрытия. Термоустойчивость корундового покрытия увеличивается благодаря тому, что ТКЛР промежуточного слоя использованного состава С-3 приближается к ТКЛР графитовой подложки ближе, чем ТКЛР покрытий слоев других составов. Это объясняется тем, что промежуточный слой корундового покрытия насыщается наночастицами β -SiC и кристаллами муллита, ТКЛР которых ниже, чем ТКЛР корунда и ближе к этому показателю графита. Степень армирования промежуточного слоя наночастицами SiC, муллитом и нитевидными кристаллами муллита способствует повышению прочности сцепления промежуточного слоя с графитовой подложкой, уплотнению структуры промежуточного слоя и, следовательно, улучшению эксплуатационных характеристик покрытия, повышению его термостойкости.

Уплотнению промежуточного слоя, улучшению проникновения покрытия в дефекты графитовой подложки и их залечиванию, интенсификации муллитизации матрицы корундового покрытия способствует насыщение двух слоев нанесенного промежуточного слоя золь-гель композицией, при термообработке которой образуется аморфный SiO_2 , способствующий интенсификации спекания корундовой массы.

Для выявления зависимости прочности сцепления покрытия с графитовой подложкой были изучены структура и фазовый состав промежуточного слоя до и после службы, а также фазовый состав сформировавшихся в процессе службы зон: промежуточный слой, основной слой покрытия и поверхностный слой (оплавленный).

Анализ дифрактограмм показывает [3, 8, 10, 11], что промежуточный (барьерный) слой после испытаний состоит из корунда, муллита и β -SiC. На

дифрактограмме заметен только один пик углерода. Интенсивность максимумов, соответствующих β -SiC, большая.

Основной слой покрытия состава $C^{3/4}$ состоит также из корунда, муллита и β -SiC, но появляются пики, характерные для Si и углерода, интенсивность которых незначительна. Присутствие небольшого количества Si можно объяснить восстановлением остатков кремнезема SiO_2 (в виде кварца) при температуре 1750 °С. Наблюдается увеличение пиков углерода, что, вероятно, свидетельствует о начале проникновения углерода графитового тела в слой покрытия при такой высокой температуре.

В оплавленной части покрытия $C^{3/4}$ после испытания при 1750 °С часть SiO_2 превращается в стишовит, что и объясняет оплавление покрытия и появление прозрачных участков на его поверхности.

После испытаний силицированных графитов с корундовым покрытием толщина последнего утончается до 180 – 200 мкм и местами появляются «мушки» – места будущего прогара. Но после испытаний при температуре 1750 °С покрытие остается целым, прогары не наблюдаются.

Использование электрокорунда, модифицированного добавкой элементоорганического вещества (1 – 3 % ТЭОС), и золь – гель связующей композиции в качестве связующего с одновременным использованием пропитки в золе графитового тела с затвердевшим и высушенным на воздухе покрытием этого состава способствует увеличению адгезии покрытия в микродефекты графитовой подложки, повышению степени закристаллизованности покрытий за счет синтеза муллита и армирования образовавшегося промежуточного слоя наночастицами β -SiC. Образовавшиеся кристаллы муллита в виде частиц размером 1 – 3 мкм и нитевидных кристаллов длиной до 3 – 5 мкм пронизывают образовавшуюся аморфную стеклофазу, которая проникает на глубину до 150 мкм в дефекты графитовой подложки. Стеклосвязка прочно склеивает нанесенное покрытие с графитовой подложкой, а армирование стеклосвязки нитевидными кристаллами увеличивает прочность адгезии. Синтезированные частицы β -SiC в результате механоактивации в процессе измельчения электрокорунда с добавкой ТЭОС и термообработки золь-гель связующей композиции, являются антиоксидантом и поэтому препятствуют проникновению в промежуточный слой покрытия углерода из графитового тела, который защищает его от окисления, предохраняя графит под покрытием от выгорания. Все это также способствует увеличению прочности сцепления нанесенных покрытий с графитовой подложкой по мере их закристалли-

зованности, повышению плотности и приближению значений ТКЛР барьерного слоя к ТКЛР графитовой подложки.

При термообработке в промежуточном слое образуются кристаллические фазы муллита и β -SiC. Для синтеза β -SiC используются только компоненты органо-неорганического комплекса $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n$, углерод графитовой подложки не участвует в синтезе карбида кремния барьерного слоя, что определяет прочность прилегания корундового покрытия к подложке и повышенную прочность сцепления.

Таким образом, наличие зародышей и наночастиц β -SiC в модифицированном алкоксидом кремния корундовом наполнителе покрытия и образование органо-неорганических комплексов $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n$ [12] при термообработке гелей, которые являются источником углерода и монооксида кремния для дальнейшего синтеза β -SiC в процессе термообработки до службы, способствует армированию наночастицами β -SiC не только промежуточного слоя, но и последующих слоев основной части покрытия, в которых использована добавка V_2O_3 , введение которой интенсифицирует синтез β -SiC, что приводит к повышенной стойкости самого покрытия и повышению стойкости к окислению графитовых изделий, защищенных этим покрытием.

Список литературы: 1. Семченко Г.Д. Исследование возможности использования корундо- и цирконийсодержащих обмазок для защиты от окисления графитовых изделий / [Г.Д. Семченко, И.Ю. Шутеева, О.А. Вильк и др.] // Вісник НТУ «ХП». – 2005. – № 51. – С. 32 – 37. 2. Семченко Г.Д. Защита графита и графитсодержащих материалов от окисления / [Г.Д. Семченко, О.Н. Борисенко, И.Ю. Шутеева и др.] // Новые огнеупоры. – 2005. – № 7. – С. 25 – 33. 3. Семченко Г.Д. Теоретические и технологические особенности создания плотных покрытий для защиты графитовых изделий от окисления / [Г.Д. Семченко, И.Ю. Шутеева, М.А. Куценко и др.] // XX Всероссийского совещания по температуроустойчивым функциональным покрытиям: 27 – 28 ноября 2007 г.: тез. докл. – С-Пб.: Лема, 2007. – С. 66 – 67. 4. Семченко Г.Д. Дисперсионное упрочнение и самоармирование – залог повышения качества композиционных материалов и огнеупоров / [Г.Д. Семченко, И.Н. Опрышко, О.Н. Борисенко и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 9. – С. 8 – 11. 5. Шутеева И.Ю. Влияние термоокислительных процессов на прочностные свойства графитовых изделий, пропитанных золь-гель композициями / [И.Ю. Шутеева, Л.В. Руденко, Г.Д. Семченко и др.] // Вісник НТУ«ХП». – 2008. – № 39. – С. 170 – 176. 6. Семченко Г.Д. Создание нанореакторов для синтеза наноразмерных бескислородных соединений / [Г.Д. Семченко, И.Н. Опрышко, О.Н. Борисенко и др.] // Вісник НТУ«ХП». – 2008. – № 38. – С. 162 – 166. 7. Семченко Г.Д. Возможности нанохимии для создания КМ с повышенной трещиностойкостью и стойкостью к окислению / [Г.Д. Семченко, И.Н. Шутеева, И.Н. Опрышко и др.] // XV11 укр. конф. з неорганічної хімії за участю закордонних вчених, присвячена 90-річчю заснування НАНУ: 15 – 19 вересня 2008 р.: тези допов. – Львів: Видавничий центр ЛГУ ім. І. Франка, 2008. – С. 49. 8. Семченко Г.Д. Создание β -SiC в промежуточном слое корундовых покрытий на золь-гель связующем для защиты графитовых изделий от окисления / Г.Д. Семченко, И.Ю. Шутеева, М.А. Куценко //

Высокотемпературные материалы и технологии в XXI веке: науч.-техн. конф., 12-13 мая 2008 г.: тезисы докл. – Томск. – [http // chemstud.ghtd.tpu.ru](http://chemstud.ghtd.tpu.ru). **9.** Семченко Г.Д. Термодинамическое исследование возможности низкотемпературного синтеза SiC в системе Si-O₂-C / [Г.Д. Семченко, И.Ю. Шутеева, М.А. Куценко и др.] // Современные проблемы термодинамики и теплофизики: всерос. конф., 1 – 3 декабря 2009 г.: тезисы докл. – Новосибирск, 2009. – С. 187. **10.** Шутеева И.Ю. Исследование изменения фазового состава при формировании покрытий по графиту в процессе нагревания в аргоне / [И.Ю. Шутеева, М.И. Рыщенко, Г.Д. Семченко и др.] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2009. – № 45. – С. 178 – 183. **11.** Семченко Г.Д. Самоотвердеющие покрытия для защиты от окисления графитовых изделий / Г.Д. Семченко // Огнеупоры и техническая керамика. – 1997. – № 5. – С. 19 – 23. **12.** Семченко Г.Д. Современные процессы в технологии конструкционной керамики / Г.Д. Семченко. – Харьков: Гелиос, 2011. – 276 с.

Поступила в редколлегию 26.07.11

УДК 691.175:519

С. КОВАЛЬ, докт. техн. наук, проф.,
Варминско-Мазурский Университет, Ольштын, Польша
М. СИТАРСКИ, магистр-инженер,
Варминско-Мазурский Университет, Ольштын, Польша
Н. АБИД, аспирант, ОГАСА, Одесса

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ДОБАВОК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ САМОУПЛОТНЯЮЩЕГОСЯ БЕТОНА

З використанням спеціальних технологічних тестів, статистичного моделювання і компромісної оптимізації досліджена ефективність добавок для бетону, що самоущільнюється.

С использованием специальных технологических тестов, статистического моделирования и компромиссной оптимизации исследована эффективность добавок для самоуплотняющегося бетона.

With the using of the special technological tests, statistical modeling and compromise optimization researched efficiency of additions for the self-compacting concrete.

Самоуплотняющийся бетон (*Self-Compacting Concrete, SCC*) – бетон из смесей, способных уплотняться без вибрации с вытеснением воздуха, полностью заполняющих форму в густоармированных конструкциях без сегрегации – является «прорывом» в технологии бетона [1]. Уникальные свойства таких бетонов достигаются за счет введения «гиперсуперпластификаторов» и других полифункциональных добавок новых поколений, многофракционных