

УДК 666.7

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ УПЛОТНЕНИЯ УГЛЕГРАФИТОВЫХ ИЗДЕЛИЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ КОМПОЗИЦИЯМИ

© Д-р техн. наук Г.Д. Семченко, И.Ю. Шутеева, М.И. Рыщенко

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,  
г. Харьков, Украина

**Семченко Г.Д.**  
профессор кафедры  
технологии керамики,  
огнеупоров,  
стекла и эмалей



**Шутеева И.Ю.**

Существуют различные методы повышения стойкости углеродсодержащих материалов к окислению. Предложены способы повышения уплотнения углеграфитовой оснастки путем пропитки изделий в золь-гель композициях с последующей термообработкой в эндо-газе или в аммиачной среде при температуре 1050—1150 °С (2—3 ч) или при 1230—1270 °С (20—30 мин).

**Ключевые слова:** золь-гель, углеграфитовые изделия.

**In this review authors considered the problem of development of process parameters carbon graphite seal products sol-gel compositions.**

**Keywords:** sol-gel, carbon graphite.

Надежное использование при высоких температурах графита в качестве конструкционного материала новой техники и оснастки установок разных отраслей промышленности возможно в инертных средах и в вакууме, в воздушной среде требуется защита графита от окисления.

Одним из основных способов защиты от окисления является создание покрытий на их поверхности путем пропитки поверхностных слоев или всего тела расплавами или растворами солей или золь-гель композиций и создания тонких слоев покрытия методом обмазки или окунания.

Пропитка керамических шликерных отливок и изделий растворами фосфорной кислоты и ее солей, кремнийорганическими жидкостями с последующей термообработкой при умеренных температурах — один из методов уплотнения изделий [1]. После термообработки при 350 °С отливки приобретают достаточно высокую прочность (30—40 МПа), с ростом температуры прочность возрастает: при температурах 1000 и 1350 °С она равна 62 и 140 МПа соответственно. Но защитные покрытия с использованием фосфорной кислоты и ее солей для защиты графита не используются, так как фосфорсодержащие суспензии неприемлемы для его защиты.

Авторы [1] предлагают использовать для упрочнения отливок растворы этилсиликата и кремнийорганической смолы К-9 в ацетоне с последующей термообработкой при температурах 120—1050 °С, что дает воз-

можность получить покрытия с безусадочными внутренними слоями и прочностью при изгибе до 64 МПа.

Для упрочнения корундовой керамики авторы [2] использовали пропитку сырца растворами кремнийполимеров — спиртовым раствором смолы К-101. Увеличение массы образцов при пропитке удовлетворительно описывается соотношением:

$$m = k \cdot t^n, \quad (1.1)$$

где  $m$  — привес образца;  $k$ ,  $n$  — константы;  $t$  — время.

На начальных участках кривых пропитки константа  $n = 0,5$ , на конечных  $n = 0,02—0,05$ . При этом с уменьшением толщины образцов с 9,3 до 3,5 мм время кривой начального участка изменяется с 10 до 3 мин. Установлен [2] ступенчатый характер кривых пропитки, что говорит об изменении механизма пропитки: сначала пропитка определяется диффузией раствора в поры материала, затем — растворением воздуха и его диффузией в растворе. Термодеструкция кремнийорганического полимера в пропитанной керамике сдвигается в область более высоких температур. Причем замечено, что температура начала термодеструкции тем выше, чем меньше количество полимера в порах, что свидетельствует о влиянии керамики на структуру и свойства полимера. Установлено, что прочностные характеристики пропитанной керамики практически не зависят от количества введенного полимера в поры этой керамики. Авторы сдела-

ли вывод, что увеличение прочностных свойств алюмооксидной керамики путем пропитки определяется первыми молекулярными слоями полимера. Поэтому время пропитки изделий может быть, вероятно, ограничено несколькими минутами.

Известны [3–5] методы упрочнения путем пропитки нитридкремниевой керамики золь-гель композициями и соевыми растворами. Авторы [6] также указывают на перспективность развития способов термической обработки пористых изделий из  $\text{Si}_3\text{N}_4$  после пропитки различными соевыми растворами. При этом создаются условия для образования соответствующих оксидных композиций, которые качественно изменяют как исходную поровую структуру, так и конечные прочностные характеристики.

С учетом согласования по тепловому расширению с материалом матрицы ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) и высокой жаростойкости стеклофазы в результате увлажнения суспензией иттрий-магний-алюмосиликатного состава и последующего обжига при температуре  $1350^\circ\text{C}$  авторы [7] повысили предел прочности при изгибе (при  $20^\circ\text{C}$ ) с 240 до 350 МПа, при этом пористость была снижена до 4–5 %.

Однако более высокие прочностные характеристики  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -керамики были достигнуты [8] после пропитки предварительно термообработанных образцов золь-гель композициями разных составов (кремнеземистого, муллитового, кордиеритового) и повторного обжига. Зафиксирована прочность более 500 МПа.

Для защиты графита и бескислородных соединений от окисления используются различные составы и методы. Они зависят от режима эксплуатации графитовых материалов, типа графита и вида изделий.

Для пропитки тонкостенных углеграфитовых изделий могут быть использованы золь-гель композиции. При этом физико-механические свойства изделий будут улучшаться в результате заполнения пор аморфным кремнеземом или синтезирующимися новообразованиями.

Таким образом, важными задачами для исследования являются: способы и методы пропитки графитовых изделий; способы нанесения обмазок; разработка режимов их термообработки перед эксплуатацией; синтез антиоксидантов из гелей высокотемпературных заданных фаз, например,  $\beta\text{-SiC}$ ; создание пленки (из оксинитрида) для повышения срока службы углеграфитовых изделий; обеспечение в экстремальных условиях трехкратного (и более) увеличения срока их эксплуатации.

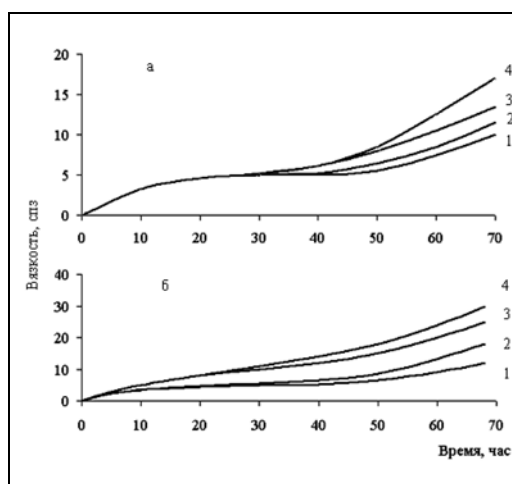
Учитывая то, что имеются данные о применении выпускаемых промышленностью композиций из кремнийорганических соединений для нанесения пленок на керамические изделия, перед нами была поставлена задача удешевления способов защиты углеграфитовых изделий золь-гель композициями на основе гидролизатов этилсиликата ЭТС-32.

Целью данной работы являлась разработка состава пропитывающих золь-гель композиций на основе этилсиликата без использования органических растворителей и исследование влияния технологических факторов при пропитке на свойства пленок, образующихся в результате обжига углеграфитовых изделий в разных средах до эксплуатации.

Для замедления поликонденсации золь-гель композиций последние изготавливали по способу [9], предусматривающему охлаждение компонентов для гидролиза до  $4\text{--}10^\circ\text{C}$ . При этом охлажденные гидролизаты можно было использовать для пропитки углеграфитовых изделий в течение двух суток.

Золь-гель композиции выдерживали в холодильных установках при температуре  $4\text{--}10^\circ\text{C}$ . В таких условиях процесс поликонденсации идет медленно, о чем свидетельствует увеличение вязкости золь-гель композиций. На рис. 5.2 представлена зависимость вязкости золь-гель композиций ЭТС 32/80 и ЭТС 32/60 от времени выдержки при температуре  $4^\circ\text{C}$  при использовании разного количества катализатора гидролиза  $\text{HNO}_3$ .

Из рис. 1 видно, что вязкость золь-гель композиций ЭТС 32/80 и ЭТС 32/60 на холоде со временем медленно повышается. Установлено, что увеличение количества катализатора  $\text{HNO}_3$  также увеличивает значения вязкости. При этом вязкость ЭТС 32/80 со временем растет в большей



**Рис. 1.** Зависимость вязкости золь-гель композиций ЭТС 32/60 (а) и ЭТС 32/80 (б) от времени выдержки при температуре  $4^\circ\text{C}$  и количества катализатора гидролиза  $\text{HNO}_3$ , мас. %: 1 — 0,05; 2 — 0,1; 3 — 0,3; 4 — 0,8

Состояние пленки и адгезии

Композиция	Характеристика	Содержание катализатора $\text{HNO}_3$ , мас. % (сверх 100 %)			
		0,8	0,3	0,1	0,05
ЭТС 32/80	Пленки	Поры	Поры	Сплошная	Сплошная
	Адгезии	Шелушение	Шелушение	Хорошая	Хорошая
ЭТС 32/60	Пленки	Трещины	Трещины	Трещины	Поры
	Адгезии	Отслаивание	Отслаивание	Отслаивание	Шелушение

степени, чем вязкость ЭТС 32/60, что можно объяснить большей степенью поликонденсации коллоидного кремнезема по сравнению с поликремниевыми кислотами.

Углеродистые изделия пропитывали золь-гель композициями путем погружения в сосуд с ними. Сосуд помещали в холодильную установку и выдерживали в течение заданного времени.

Пленкообразующие свойства золи из гидролизованного этилсиликата приобретают в процессе лишь частичного гидролиза [10] этилсиликата, скорость которого зависит от относительного содержания этилсиликата, воды и катализатора гидролиза [11]. Установлено, что степень гидролиза можно при прочих равных условиях уменьшить введением меньших количеств катализатора гидролиза.

В исследованиях установлено (см. таблицу), что оптимальными пленкообразующими свойствами обладает раствор гидролизата ЭТС 32/80, для гидролиза которого использовали стехиометрическое количество воды и катализатор  $\text{HNO}_3$  в количестве 0,05–0,1 %.

При использовании золь-гель композиции на основе поликремниевых кислот, т. е. тогда, когда для гидролиза использовали большое количество воды, наблюдалось шелушение и отслоение пленок от поверхности углеродистых изделий, отверстия в углеродистых изделиях забивались опавшим гелем.

Установлено, что более качественные золь-гель композиции для пропитки углеродистых изделий могут быть получены путем гидролиза этилсиликата ЭТС-32 стехиометрическим количеством воды при ис-

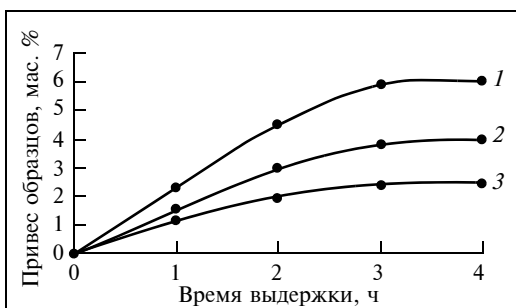
пользовании в качестве катализатора гидролиза сильной кислоты  $\text{HNO}_3$  в количестве не более 0,1 %. Такие золь-гель композиции обеспечивают хорошее смачивание поверхности углеродистых изделий и создание при термообработке плотных пленок из оксинитрида кремния и  $\beta\text{-SiC}$ , которые предохраняют изделия от окисления при эксплуатации.

Исходные графитовые образцы имели открытую пористость 24–27 %. Пропитка в золь-гель композициях из гидролизованного этилсиликата и его смесей с другими компонентами приводит к повышению качества бескислородной керамики.

Были проведены исследования по подбору пропиточных золь-гель композиций и влиянию технологических факторов на снижение пористости изделий из графита и повышение их стойкости к окислению. Установлено, что заметный привес массы графитовых образцов наблюдается только после нескольких часов пропитки. Но более эффективным оказалось использование неразбавленных золь-гель пропиточных композиций. Это объясняется тем, что при избытке воды в гидролизатах при поликонденсации образуются пространственные структуры кремнийполимеров, которые, вероятно, не могут проникнуть глубоко в микродефекты графитовых образцов. Золь-гель композиции, состоящие из гидролизата со стехиометрическим количеством воды для гидролиза (катализатор  $\text{HNO}_3$ ), при поликонденсации, образуют цепочки из полисилоксановых связей  $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$  [12, 13], что дает возможность таким золь-гель пропиточным растворам глубже проникать в дефекты структуры графитовой матрицы. Установлено, что максимальный привес образцов, пропитанных в этих растворах, составляет 6 % после выдержки в пропиточном растворе оптимального состава в течение 3 ч минимально.

Изменение массы углеродистых образцов одного и того же состава размером  $30 \times 30 \times 10$  мм после пропитки в золь-гель композициях разного состава показаны на рис. 2.

**Рис. 2.** Зависимость привеса образцов от состава пропитываемой композиции и времени выдержки в ней: 1 — ЭТС-32/80; 2 — ЭТС-32/80: $\text{H}_2\text{O} = 2:1$ ; 3 — ЭТС-32/60. Количество катализатора  $\text{HNO}_3$  — 0,1 %



С целью замедления процессов поликонденсации пропиточные золь-гель композиции охлаждали до температуры 4–5 °С. При использовании предварительно охлажденных пропиточных растворов золь-гель композиций процесс насыщения поровой структуры этим раствором идет более интенсивно (рис. 3).

Установлено, что процесс насыщения поровой структуры раствором гидролизата зависит от режима пропитки и технологических приемов (например, ультразвуковой обработки или вибрации), способствующих улучшению их текучести.

Установлено, что снижение температуры пропитывающего раствора и ультразвуковая обработка (рис. 4) при пропитке улучшает процесс насыщения открытых пор гелем.

Согласно экспериментальным результатам была разработана общая технологическая схема повышения плотности графитовых изделий методом пропитки (рис. 5).

Вышеуказанная общая технологическая схема применима для использования различных составов пропитывающих золь-гель композиций, разных газовых сред для обжига насыщенных этими композициями углеграфитовых изделий и режимов термообработки.

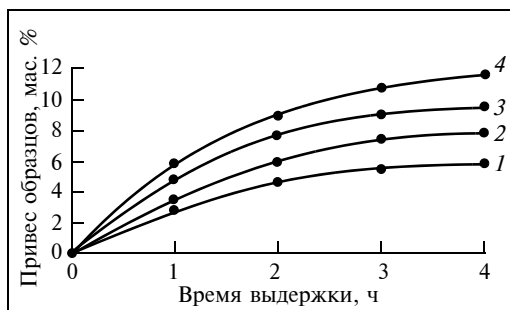
Углеграфитовые изделия, пропитанные растворами золь-гель композиций, сушили, и подвергали термообработке в среде эндогаза (рис. 6) и на воздухе (рис. 7).

После обжига в воздушной среде углеграфитовые образцы имели пористость менее 17 %, после обжига в среде эндогаза значительно ниже — 6–10 %.

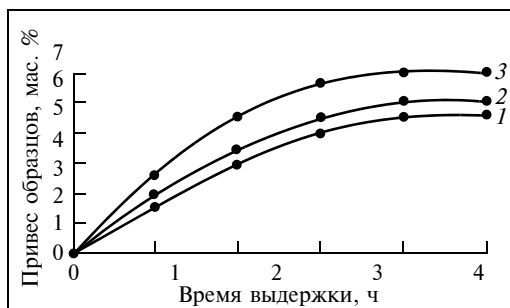
Зависимость открытой пористости графитовой керамики до и после пропитки в золь-гель композиции от температуры нагревания в эндогазе показана на рис. 8.

После термообработки пропитанные золь-гель композициями углеграфитовые изделия исследовались петрографически.

Петрографические исследования показали, что упрочненный углеграфитовый материал после обработки пропитывающими золь-гель композициями и обожженный в разных средах имеет зональное строение. Выделяется наименее измененная и уплотненная зоны. На поверхности графитового изделия образуется плотная пленка. Следовательно, в результате пропитки по всей поверхности углеграфитовых изделий образуется более плотный слой, предохраняющий графит от окисления. Толщина такого слоя после обжига в среде эндогаза составляет около 1,1 мм, после обжига на воздухе всего 0,1 мм. В наименее измененной внутренней зоне этих изделий со-



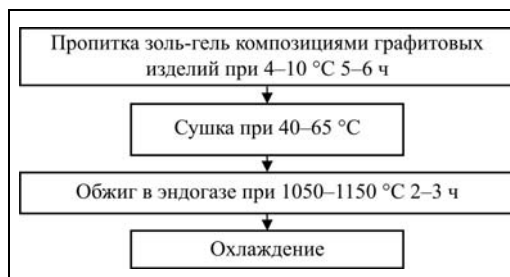
**Рис. 3.** Зависимость привеса образцов от времени выдержки и температуры раствора золь-гель композиции, °С: 1 — 20 ± 2; 2 — 15 ± 1; 3 — 10 ± 1; 4 — 5 ± 1



**Рис. 4.** Зависимость привеса образцов от наличия или отсутствия ультразвуковой обработки (или вибрации) при пропитке раствором золь-гель композиции ЭТС 32/80 при температуре 10 °С: 1 — отсутствие вибрации и ультразвуковой обработки; 2 — вибрация сосуда с образцами в растворе через каждый час; 3 — ультразвуковая обработка через каждый час

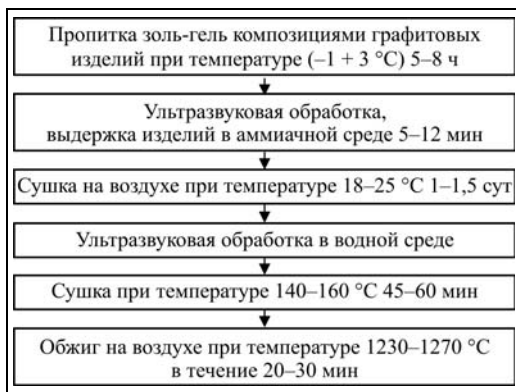


**Рис. 5.** Общая технологическая схема повышения плотности углеграфитовых изделий

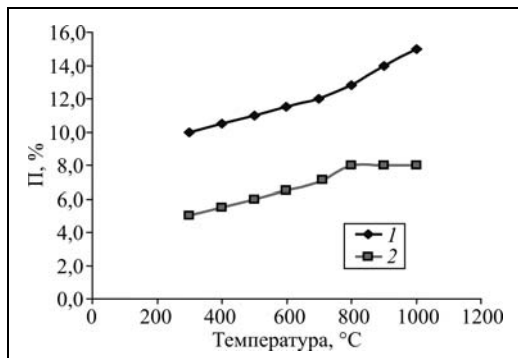


**Рис. 6.** Режим термообработки пропитанных углеграфитовых изделий в эндогазе

**Рис. 7.**  
Режим термообработки пропитанных углеграфитовых изделий на воздухе



**Рис. 8.**  
Зависимость открытой пористости углеграфитовой керамики от температуры термообработки в эндогазе: 1 — без пропитки; 2 — после пропитки



храняются дефекты структуры углеграфитовых изделий в виде пор неправильной формы размером от 10 до 40 мкм, что может способствовать ускорению окисления графитосодержащих изделий в службе. В уплотненной зоне поры отсутствуют полностью. Пространство между агрегатами пластинчатых графитовых кристаллов заполнено стеклом с показателем  $N_g = 1,480$ . В поверхностном слое углеграфитовых пропитанных золь-гель композициями изделий, которые были обожжены в эндогазе или сначала выдержаны в аммиачной воде, а потом обожженные на воздухе, по данным РФА, наблюдается оксинитрид кремния и  $\beta$ -SiC, что повышает стойкость углеграфитовых изделий к абразивному износу и окислению.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Роман О.В., Куприянов И.Л., Ивашко В.С. Газотермические покрытия с повышенной адгезионной прочностью // Новые процессы получения и обработки металлических материалов: XXII Всесоюзная сессия научного Совета: материалы. — Киев: Наукова думка, 1987. — С. 48—54.
2. Бевз В.А., Попильский Р.Я. Упрочнение шликерных отливок силикатов пропиткой растворами фосфорной кислоты и кремнийорганических жидкостей // Технология неметаллических конструкций: VII Всесоюзная конференция, 24—26 ноября 1900 г.: тезисы докладов. — Обнинск: ВИМИ, 1980. — С. 69—70.

3. Куликова Г.И., Цапук А.К. Исследование поликерамов на основе  $Al_2O_3$  и кремнийорганических соединений дериватографическим методом // Технология неметаллических конструкций: VII Всесоюзная конференция, 24—26 ноября 1980 г.: тезисы докл. — Обнинск: ВИМИ, 1980. — С. 93.
4. Aves W. Multilayer metal ceramic coating for high-temperature Production // Metal Finishing Journal, 1961. — v. 7. — № 76. — P. 139—144, 152.
5. Бельй Я.И., Коледа В.В., Малинин В.Г. и др. Методика выбора оптимальных методов упрочнения конструкционной керамики // Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов. Жаропрочные керамические материалы: научно-техническая конференция: тезисы докладов. — М.: ВНИИМИ, 1990. — Ч. 1. — С. 59—60.
6. Григорьев О.Н., Ештушок Т.М., Жуковский Г.Л. и др. Стойкость керамических и металло-керамических материалов в условиях абразивного и газоабразивного износа // Вестник НТУ «ХПИ», 2008. — 3 !?. — С. 133—142.
7. Коледа В.В., Свистун В.М., Дорошенко Л.В. и др. К вопросу упрочнения нитридикремниевой керамики методом пропитки // Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов. Жаропрочные керамические материалы: научно-техническая конференция: тезисы докладов. — М.: ВНИИМИ, 1990. — Ч. 1. — С. 60.
8. Семченко Г.Д., Старолат Е.Е., Гогоци Ю.Г., Скородумова О.Б. Способ повышения качества керамики на основе нитрида кремния / а. с. № 1781995 СССР. Опубл. 1990, Бюл. № 10.176. Семченко Г.Д. Золь-гель процесс в керамической технологии. — Харьков: БИ, 1997. — 144 с.
9. А. С. № 827495 СССР Способ получения этилсиликатного связующего / Семченко Г.Д., Загоскин В.Т., Скакун В.О., Кинаш Ю.В., Лавриненко И.И. — Б.И. № 17, 1981.
10. Семченко Г.Д., Старолат Е.Е., Логвищев С.М. Образование клатратных и кластерных соединений в гелях алкоксида кремния // Кластерные материалы: I Всесоюзная научно-техническая конференция, 20—22 мая 1991 г.: тезисы докладов. — Ижевск: УрО АН СССР, 1991. — С. 61.
11. Барамбой И.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. — М.: Химия, 1978. — 363 с.
12. Семченко Г.Д., Загоскин В.Т., Телегин Г.П. Огнеупорная керамика на этилсиликатных связках // Огнеупоры, 1981. — № 3. — С. 48—52.
13. Семченко Г.Д., Шутеева И.Ю., Бутенко А.Н., Борисенко О.Н., Старолат Е.Е., Николаенко В.Н., Повшук В.В. Золь-гель композиции полифункционального назначения. — Харьков: Радуга, 2013. — 240 с.