

УДК 661.666.22.012.46

**И.Л. Синани**

**I.L. Sinani**

Пермский национальный исследовательский политехнический университет  
Perm National Research Polytechnic University

**В.М. Бушуев**

**V.M. Bushuyev**

Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов, г. Пермь  
Ural scientific research institute of composite materials, Perm

## **РАЗРАБОТКА ШЛИКЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ГЕРМЕТИЧНЫХ КОНСТРУКЦИЙ НА ОСНОВЕ УУКМ**

### **THE DEVELOPMENT OF SLIP COMPOSITION FOR MAKING LEAK-PROOF DESIGNS BASED ON CCCM**

Разработана шликерная композиция для уменьшения поверхностных пор углеграфитовых материалов при изготовлении герметичных конструкций на основе УУКМ. Установлен ее состав и показано, что шликерный подслои состоит из конгломератов слоистого строения, имеющих высокодисперсную структуру. Такая структура является основной предпосылкой увеличения прочностных характеристик шликерного подслоя.

**Ключевые слова:** шликерная композиция, шликерный подслои, пироуглерод, углерод-углеродные композиционные материалы, насыщение пироуглеродом, метан, герметичные конструкции, конгломераты, слоистые структуры.

There is the slip composition developed for the decline of carbon-graphitic materials surface pores while making leak-proof designs based on carbon-carbonic composite materials. Also its composition is determined here and it is shown that the slip sublayer consists of layered structure conglomerates which have highly refined structure. This structure is the main precondition of the slip sublayer strength properties increase.

**Keywords:** slip composition, slip sublayer, pyrocarbon, carbon-carbonic composite materials, pyrocarbon saturation, methane, leak-proof designs, conglomerates, layered structures.

Широкие перспективы в химическом аппаратостроении открывает использование углерод-углеродных композиционных материалов, устойчивых в условиях высокотемпературного и коррозионного воздействия металличе-

ских расплавов и химических сред. Коррозионная стойкость этих материалов в агрессивных расплавах солей в 4–10 раз превышает стойкость металлических сплавов и в 1,5–2 раза – стойкость известных углеродных материалов [1–3].

Основным недостатком УУКМ является то, что они проницаемы для жидкостей и газов. Снизить проницаемость пористой несущей основы, вплоть до ее герметизации, можно за счет нанесения на ее поверхность пироуглеродного покрытия в изотермическом режиме. Однако сформировать на таких поверхностях непрерывное покрытие из пироуглерода, перекрывающее поры размером порядка 1500 мкм, не представляется возможным. Формирующееся пироуглеродное покрытие лишь повторяет рельеф поверхности поры и ввиду небольших скоростей осаждения для заполнения таких пор требуется время порядка нескольких сотен часов.

В то же время на деталях из плотных сортов графита легко формируется пироуглеродное покрытие (рис. 1). Объясняется это малым размером поверхностных пор материала, для заполнения и перекрытия которых пироуглеродом требуется ограниченное время. Для обеспечения герметизации деталей из УУКМ необходимо перевести крупные поверхностные поры в разряд мелких, размером порядка 30 мкм и менее.

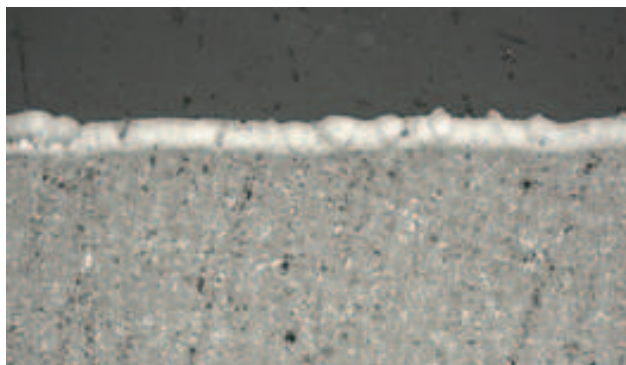


Рис. 1. Слой пироуглерода на графите типа МПГ.  $\times 205$

Наиболее рациональным решением, позволяющим уменьшить размеры поверхностных пор на углеграфитовых материалах, как с экономической, так и с технологической точек зрения, является разработка шликерной композиции, которая формируется на поверхности пористых УУКМ в виде покрытия небольшой толщины с дальнейшим насыщением низкопористой структуры пироуглеродом в изотермическом режиме [4, 5]. Кроме того, данная композиция, насыщенная пироуглеродом, должна явиться своеобразной подложкой для формирования плотного герметизирующего слоя из пироуглеродного покрытия.

С целью обеспечения совместимости наполнителя шликерной композиции, пироуглеродной матрицы и материала основы композиционного материала в качестве наполнителя выбран графитовый порошок марки ГК и ГС полидисперсного состава с размером частиц от 1 до 63 мкм и коллоидный графит с более мелкими частицами от 1 до 40 мкм. Такие размеры частиц порошка обеспечивают не только качественное заполнение ими поверхностных пор, но и сцепление их между собой даже в отсутствии связующего.

В качестве связующего шликерного покрытия были опробованы 6–8%-й раствор поливинилового спирта (ПВС) в воде и глицерин. Оба этих связующих не дают коксового остатка, что позволяет сохранить высокую открытую пористость шликерного покрытия, необходимую для эффективного проведения процесса насыщения пироуглеродом и обеспечения высокого уровня адгезии между основой и наполнителем шликерной композиции. При этом использование 6–8%-го водного раствора ПВС более предпочтительно, чем использование глицерина: композиция на основе глицерина не высыхает на воздухе из-за гигроскопичности глицерина, в то время как отверждение шликерной композиции на основе раствора ПВС протекает на воздухе при нормальных условиях в течение 3 ч. Воздушное отверждение шликерной композиции обеспечивает возможность ее зачистки с помощью механической обработки и доведения толщины до нужных размеров (0,5–2,0 мм). При необходимости шликерная композиция может быть оставлена только в порах углеграфитового материала, а ее избыток может быть удален механическим путем.

Следует отметить, что качественное и наиболее полное заполнение поверхностных пор шликерной композицией можно произвести только путем затирки, для чего нужно использовать композицию на основе 4%-го водного раствора ПВС марки 18/11 сорта 1 по ГОСТ 10779–78 и коллоидно-графитового препарата марки С-1 ТУ 113-08-48-63–90, взятых в соотношении 1:(0,51–0,65) массовых частей соответственно, с условной вязкостью 1,4–5,0 с. Использование композиции еще более жидкой консистенции не позволяет выполнить затирку пор, так как композиция вытекает из них. Операция затирки способствует увеличению вязкости композиции, попавшей в поверхностные поры материала, что обеспечивает наиболее полное их заполнение частицами шликера.

Для последующей операции формирования шликерного покрытия по препарату С-1 лучше использовать композицию с более крупнодисперсным графитовым порошком марки ГК-1 ГОСТ 4404–78, при этом 4%-й водный раствор ПВС и графитовый порошок берутся в соотношении 1:(0,53–0,61) массовых частей соответственно с условной вязкостью 28–100 с. Условная вязкость композиций определялась по ГОСТ 8420–74 на шариковом вискозиметре при температуре  $20 \pm 0,5$  °С.

Использование в наружном слое шликерного покрытия более крупно-дисперсного порошка направлено на облегчение диффузии метана к его внутреннему слою.

Для образца шликерного покрытия, образованного одинаковыми сферическими частицами с учетом известного значения коэффициента взаимной диффузии водорода и метана и выражения для кинетического закона роста пироуглерода, приведенного нами в работе [6], было найдено эмпирическое выражение для скорости осаждения пироуглерода в единичном объеме пористого шликерного покрытия [7]:

$$V_{V,n/y} = \frac{6,433 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(\frac{-99,25}{R \cdot T}\right) \cdot P_{\text{CH}_4}}{\left(1 + 7,98 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(\frac{246,12}{R \cdot T}\right) \cdot P_{\text{CH}_4} + 5,37 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{85,3}{R \cdot T}\right) \cdot P_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}\right) \cdot N_0 \cdot a_0 \cdot v_p \cdot T^2},$$

где  $P_{\text{CH}_4}$ ,  $P_{\text{H}_2}$  – парциальные давления метана и водорода, кПа;  $R$  – газовая постоянная,  $R = 8,3 \cdot 10^{-3}$  кДж/(моль·К);  $T$  – температура, К;  $N_0$  – количество частиц сферической формы в  $1 \text{ см}^3$  пористого тела;  $a_0$  – радиус частицы, мкм;  $v_p$  – пористость образца,  $v_p = 1 - \rho_p / \rho_s$  ( $\rho_p$  и  $\rho_s$  – кажущаяся и истинная плотности частицы,  $\text{г/см}^3$ ).

Зная скорость осаждения пироуглерода в объеме шликерного покрытия, можно рассчитать массу осевшего пироуглерода на момент времени  $\tau$ :

$$\omega_{in/y} = V_{V,n/y} \cdot v_{0i} \cdot \tau_i,$$

а затем и плотность на этот момент времени:

$$\rho_i(\tau_i) = \frac{\omega_0 + \sum_{i=1}^n \omega_i(\tau_i)}{v_{0i}}.$$

Расчет изменения плотности от длительности процесса пироуплотнения по предложенной модели показал хорошее совпадение с экспериментом для различных толщин шликерного подслоя ( $\pm 8 \%$ ). Кроме того, расчетные данные имеют хорошую сходимость с данными других авторов [8, 9]. Максимальная плотность шликерного подслоя, зафиксированная в наших экспериментах,  $1,78\text{--}1,8 \text{ г/см}^3$ , а рост пироуглеродного покрытия на шликерном подслое начинался с плотности  $1,5\text{--}1,7 \text{ г/см}^3$ .

Основной технологической задачей, характеризующей промышленную эффективность процесса насыщения шликерного подслоя, является сокращение длительности технологического цикла. Следовательно, выбор толщины

шликерного покрытия, влияющей на длительность процесса насыщения, является наиболее важным фактором для настоящего технологического передела. С другой стороны, роль шликерного покрытия состоит в формировании слоя мелкокристаллического изотропного пироуглеродного покрытия, обладающего дополнительными герметизирующими свойствами, на базе которого формируется окончательный непроницаемый слой пироуглеродного покрытия. С учетом вышеизложенного толщина шликерного покрытия была назначена 0,5–1,0 мм.

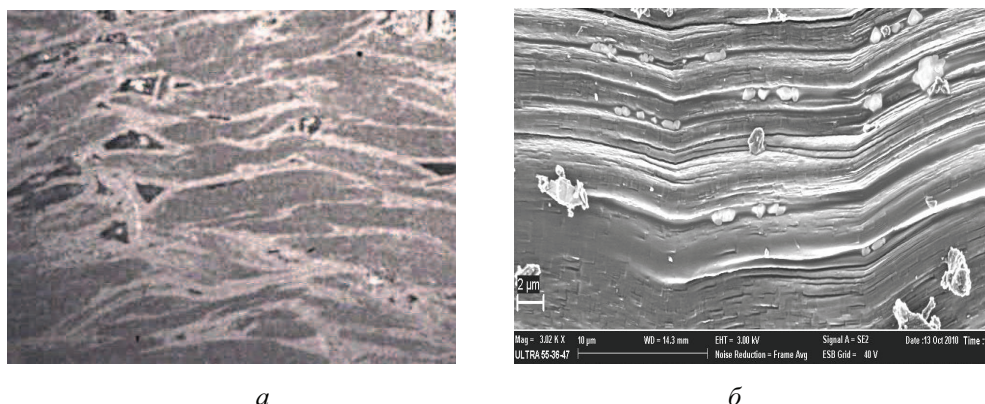


Рис. 2. Микроструктура шликерного подслоя после насыщения пироуглеродом: *a* –  $\times 1020$ ; *б* –  $\times 5000$

На рис. 2 приведена микроструктура шликерного подслоя, насыщенного пироуглеродом, при различных увеличениях, снятая с помощью оптического микроскопа «Неофот-21» (рис. 2, *a*) и растрового электронного микроскопа PSEM-500 «Филипс» (рис. 2, *б*). Из рис. 2, *a* видно, что частицы графитового порошка в процессе их нанесения на поверхность несущей основы образуют конгломераты, которые вытягиваются в направлении приложенной деформации. Поперечное сечение таких конгломератов определяется размером частиц графитового порошка и составляет 10–18 мкм, в то время как их длина в 5–8 раз превышает их поперечное сечение. Как правило, такие образования имеют форму трапеции, вытянутой вдоль своего основания, по границам трапеций в процессе насыщения пироуглеродом образуются закрытые поры размером 10–20 мкм.

Исследования конгломератов с помощью растровой электронной микроскопии (рис. 2, *б*) показали, что они состоят из блоков слоистого строения, имеющих высокодисперсную структуру, обусловленную начальными размерами графитового порошка. В процессе насыщения конгломератов шликерного покрытия пироуглеродом начальные размеры его кристаллов соизмеримы с расстояниями между конгломератами, и тем более между частицами

порошка внутри конгломератов. Методами оптической и растровой микроскопии установлено, что максимальный размер по границам конгломератов составляет 0,6–1 мкм, а в теле самих блоков – 0,2–0,4 мкм. Причина формирования такой дисперсной структуры, вероятнее всего, заключается в повышении скорости образования центров кристаллизации, ядром которых являются активная поверхность мелкодисперсных графитовых частиц, а также некоторые пространственные затруднения для дальнейшего роста зародышей кристаллов. Такое слоистое строение с чередующимися фрагментами мелкодисперсной матрицы из пироуглерода и высокодисперсного графитового каркаса является основной структурной предпосылкой улучшения прочностных характеристик шликерного подслоя и служит некоторой компенсацией снижения прочности за счет образования пор в структуре шликерного подслоя.

Многочисленные натурные конструкции с применением насыщенного пироуглеродом шликерного подслоя, испытанные в жестких условиях высокотемпературного нагрева и коррозионных сред, показали длительную работоспособность разработанной композиции [1–3].

Сделаем следующие выводы:

1. Установлен состав шликерной композиции для уменьшения размеров поверхностных пор углеграфитовых материалов при изготовлении герметичных конструкций на основе УУКМ.

2. Показано, что шликерная композиция состоит из конгломератов слоистого строения, имеющих высокодисперсную структуру, что является основной структурной предпосылкой увеличения прочностных характеристик шликерного подслоя.

### **Список литературы**

1. Бушуев В.М., Удинцев П.Г., Чунаев В.Ю. Перспективы применения углеродных композиционных материалов в химическом аппаратостроении // Химическая промышленность. – 2003. – Т. 80, № 3. – С. 38–45.

2. Колесников С.А. Нагреватели электровакуумных печей из углерод-углеродных композиционных материалов // Конверсия в машиностроении / ТОО «Информконверсия». – 1993. – № 3. – С. 69–73.

3. Разработка и перспективы применения углеродных композиционных материалов в технологической оснастке, применяемой при проведении высокотемпературных процессов / В.М. Бушуев, П.Г. Удинцев, В.Ю. Чунаев, А.Н. Ершова // Электрохимия. – 2003. – № 12. – С. 120–127.

4. Пат. 2186726 Российская Федерация, кл. С01В31/00. Способ герметизации изделий из углеграфитовых материалов / Бушуев В.М. [и др.]. – Опубл. 26.11.2001.

5. Пат. 2006493 Российская Федерация, кл. С04В38/39 Способ обработки пористых изделий / Бушуев В.М. [и др.]. – Оpubл. 19.01.1993.

6. Синани И.Л., Бушуев В.М. Кинетика кристаллизации пироуглерода при пиролизе метана // Коррозия, материалы, защита. – 2012. – № 2. – С. 28–32.

7. Бушуев В.М., Лямин Я.В., Синани И.Л. Кинетика объемного насыщения пироуглеродом пористой углеродной среды // Научно-технический вестник Поволжья. – Казань, 2012. – С. 125–129.

8. Гурин В.А., Зеленский В.Ф. Газофазные методы получения углеродных и углерод-углеродных материалов // Вопросы атомной науки и техники / Нац. науч. центр Харьк. физ.-техн. ин-т. – Харьков, 1999. – С. 13–31.

9. Абросимов Б.В., Кондратова А.С., Черных В.А. Осаждение пироуглерода на угольное волокно // Конструкционные материалы на основе графита: сб. тр. – М., 1967. – № 3. – С. 90–93.

Получено 27.04.2012