



УКРАЇНА

(19) UA (11) 54549 (13) C2

(51) 7 C04B35/64,35/65,35/58

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ВОГНЕТРИВКИХ ВИРОБІВ НА НІТРИДКРЕМНІЄВМІСНІЙ ЗВ'ЯЗЦІ

1

2

(21) 2000031756

(22) 28 03 2000

(24) 17 03 2003

(46) 17 03 2003, Бюл. № 3, 2003 р.

(72) Федорук Ростислав Мефодійович, Примаченко Володимир Васильович, Мартиненко Валерій Владленович, Питак Микола Васильович, Савіна Людмила Костянтинівна

(73) ВІДКРИТЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО "УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ВОГНЕТРИВІВ ІМЕНІ А.С. БЕРЕЖНОГО"

(56) UA 8682, C2, 13 09 1996

SU 1512958, A1, 07 10 1989

US2752258, A, 26 06 1956

US 4997604, A, 05 09 1991

(57) Спосіб виготовлення вогнетривких виробів на нітридкремнієвмісній зв'язці, що включає змішування тонкомеленого кремнію з заповнювачем і тимчасовою зв'язкою, формування, сушіння і випал виробів в середовищі азоту з проміжною ізотермічною витримкою, який відрізняється тим, що вироби випалюють при температурі на 40-60 °С нижче температури плавлення кремнію, при цьому при нагріванні вище 1260 °С підвищення температури виконують ступінчасто і через кожні 20-25 °С роблять ізотермічну витримку протягом 2-3 годин, в залежності від маси виробу

Винахід відноситься до вогнетривкої промисловості і може бути використаний при виготовленні щільних вогнетривких виробів для футерівки високотемпературних теплових агрегатів чорної і кольорової металургії, а також машинобудівної промисловості.

Відомий спосіб виготовлення вогнетривких виробів із зв'язкою із нітриду кремнію, що полягає в випалі виробів на основі карбиду кремнію і кремнію в середовищі азоту при високих температурах 1450 - 1550 °С (Гнесин Г.Г. Карбидкремниевые материалы "Металлургия", Москва, 1977 г., с.137). Але вироби, виготовлені таким способом, мають нерівномірну по всій товщині структуру.

Найбільш близьким до винаходу по технічній суті і технічному результату є спосіб, який включає змішування тонкомеленого кремнію з заповнювачем із карбиду кремнію і тимчасовою зв'язкою, формування, висушування і випал в середовищі азоту при температурі 1450 °С з однією ізотермічною витримкою при 1350 °С (Карась Г.Е., Иванова М.Л., Фрайфельд М.С. и др., Производство карбидкремниевых огнеупоров на нитридных связках Огнеупоры, 1975 г., № 3, с.6-8).

Однак такі вироби також мають нерівномірну структуру по товщині, підвищену кількість в центрі залишкового кремнію, так як основний процес реакційного опікання за рахунок синтезу нітриду чи оксинітриду кремнію проходить при високій

(1450 °С) температурі - вище температури плавлення кремнію на 40 °С. Крім того, висока температура випалу великогабаритних виробів потребує складних агрегатів для випалу - муфельних печей з нагріванням природним газом, недоліком яких є великі витрати газу азоту крізь вогнетривкий муфель і особливо через шви. Тому фактичні витрати азоту при випалі виробів перебільшують теоретично необхідні для синтезу нітриду кремнію в 20 - 30 разів. Крім того, застосування муфельного випалу потребує високої чистоти азоту для запобігання окислення, так як через муфель проходить транзитом велика кількість азоту.

В основу винаходу поставлена задача створення способу виготовлення вогнетривких виробів, в якому випал виробів на 40 - 60 °С нижче температури плавлення кремнію з багаторівневим підняттям температури і ізотермічними витримками між температурними підйомами забезпечує зниження вмісту залишкового кремнію в виробах, зниження витрат азоту на випал при збереженні пористості і міцності при стисненні, що в свою чергу підвищує стійкість футерівки теплових агрегатів.

Поставлена задача вирішується тим, що в спосіб виготовлення вогнетривких виробів на нітридкремнієвмісній зв'язці, який включає змішування тонкомеленого кремнію з заповнювачем і тимчасовою зв'язкою, формування, висушування і випалювання виробів в середовищі азоту з ізотер-

(13) C2

(11) 54549

(19) UA

мічним витримуванням, згідно винаходу виробу випалюють при температурі на 40 - 60°C нижче температури плавлення кремнію (1410°C), при цьому при нагріванні вище 1260°C підймання температури виконують ступенево і через кожні 20 - 25°C роблять ізотермічну витримку на кожній ступені до 2 - 3-х годин в залежності від маси виробу.

Суттєво новим у запропонованому способі є зниження температури випалу за рахунок коротких (2 - 3 год.) ізотермічних витримок через кожні 20 - 25°C в процесі нагрівання виробів, які забезпечують найбільш ефективне використання температури в процесі нагрівання і часу для максимального повного проходження реакції азотування твердих часток кремнію.

Ефективність азотування кремнію при низьких температурах в даному способі полягає в тому, що ізотермічні витримки при нагріванні короткі, так як дослідження показали, що при всіх температурах швидкість синтезу нітриду чи оксинітриду кремнію має місце лише в перші 1 - 3 години витримки, а потім процес затухає і енергетично не вигідний. На новий, більш вищий температурний сходинок виникають нові термодинамічні умови і повторюється процес швидкого синтезу в перші години, а за ним слідує затухання і т.д.

Перевагою способу є те, що при ізотермічних витримках при відносно низьких температурах азотування кремнію проходить хоч із меншою швидкістю, але все ж більш рівномірно в усіх шарах, ніж при витримці при підвищених температурах швидкого азотування (1410 - 1450°C), що має місце при традиційному способі випалу при 1450°C. Таким чином, основна маса нітриду чи оксинітриду кремнію синтезується як у внутрішніх шарах, так і зовнішніх при низьких температурах,

що обумовлює повноту реакції синтезу нітриду кремнію в усьому виробі при кінцевій продовженій витримці при максимальній температурі випалу 1350 - 1370°C.

Перевагою цього способу є також те, що він дозволяє для випалу виробів замість газових муфельних високотемпературних печей використати низькотемпературні (1350 - 1370°C), абсолютно герметичні безмуфельні печі з доступними нагрівачами з дроту Х23Ю5Т. Ці печі забезпечують можливість підняти тиск азоту в ній в 10 - 20 раз більше, ніж це можливо в муфельних печах при абсолютній відсутності втрат азоту в навколишнє середовище. В муфельних печах підняти тиск вище 40мм вод.ст. неможливо, і втрати азоту при цьому в 20 - 30 раз більш, ніж теоретично необхідно азоту для синтезу нітриду кремнію із закладеного в сирець кремнію. Крім того, подача через негерметичні муфельні печі кількості азоту технічної чистоти, що перевищують на 2 - 3 порядки теоретично необхідні кількості, приводить до часткового окислення карбіду кремнію і кремнію до  $\text{SiO}_2$  навіть дуже малими домішками кисню і парів води. Все це знижує кількість синтезованої зв'язки і якість виробів.

В лабораторії УкрНДІВ були виготовлені вироби згідно з запропонованим способом і прототипом наступним чином: карбід кремнію і тонкомелений кремній змішували з тимчасовою зв'язкою, формували сирець напівсухим пресуванням, сушили і обпалювали в електрпечі в середовищі азоту при температурах 1370 °C і 1450 °C з багатоступеневим підйманням температури вище 1260°C.

Винахід ілюструється прикладами, наведеними в таблиці.

Таблиця

Спосіб виготовлення вогнетривких виробів на нітридкремнієвмісній зв'язці

	Найменування	Приклади	
		по прототипу	запроп. спосіб
	Спосіб виготовлення виробів		
1	Змішування тонкомеленого кремнію з заповнювачем і тимчасовою зв'язкою	+	+
2	Формування виробів	+	+
3	Сушіння виробів	+	+
4	випал виробів в середовищі азоту, в тому числі по операціях - максимальна температура випалу, °C - температура першої ізотермічної витримки, °C - кількість ізотермічних витримок, шт - продовження однієї ізотермічної витримки, годин - інтервал температур між ізотермічними витримками, °C - різниця між максимальною температурою випалу і температурою плавлення /1410 °C/ кремнію, °C а/нижче температури плавлення кремнію б/вище температури плавлення кремнію	1440 - 1450 1350 1 7 - 8 100 - 30-40	1350 - 1370 1260 не менше 5 2 - 3 20 - 25 40 + 60
5	Витрати азоту на 1 т виробів*, кг	2000	150 -200

Продовження таблиці

	Найменування	Приклади	
		по прототипу	запроп. спосіб
	Властивості виробів		
1	Межа міцності при стисненні, МПа	120 - 130	130 - 140
2	Відкрита пористість, %	17 - 18	16 - 17
3	Газопроникність, мкм <sup>2</sup>	0,003	0,002
4	Масова доля азоту, %	7 - 7,5	7,5 - 8,4
5	Масова доля залишкового кремнію, %	0,7 - 0,8	0,4 - 0,5
6	Виграти азоту на 1т, виробів, кг	2000	150 - 200

\*<sup>f</sup> - доля кремнію в шихті з карбідом кремнію становить 20%