

Изобретение относится к технологии изготовления огнеупоров, в частности карбидкремниевых электронагревателей (КЭН).

Наиболее близкой по технической сущности и достигаемому результату является шихта для изготовления электронагревателей [1], содержащая технический углерод, хромсодержащие компоненты карбид кремния и связующее.

Известная шихта содержит в качестве хромсодержащих компонентов нитрат хрома и двуххромовоокислый аммоний или оксид хрома, а в качестве связующего - бакелит.

Электронагреватели, изготовленные из известной шихты, не выдерживают длительной эксплуатации. При температурах выше 1300- 1350°C, срок службы таких нагревателей резко снижается из-за интенсивного окисления карбида кремния с образованием неэлектропроводной двуокиси кремния. Вследствие относительно высокой открытой пористости рекристаллизованных электронагревателей (25 - 30%) окисление карбида кремния с образованием двуокиси кремния, особенно на контактах зерен, происходит почти по всему поперечному сечению изделия. Это ведет к резкому возрастанию электрического сопротивления электронагревателя и быстрому выходу его из строя.

В основу изобретения поставлена задача усовершенствования состава шихты для изготовления электронагревателей, в которой путем введения нового компонента и изменения при этом соотношения компонентов шихты обеспечивается более плотная структура электронагревателей, их устойчивость против окисления, уменьшение роста электрического сопротивления нагревателей в процессе эксплуатации, за счет чего увеличивается срок службы электронагревателей.

Поставленная задача решается тем, что в шихте для изготовления электронагревателей, содержащей технический углерод,

хромсодержащий компонент, карбид кремния и связующее, согласно изобретению, новым является то, что она дополнительно содержит кремний кристаллический при' следующем соотношении компонентов, мас.%;

|  |                   |
|--|-------------------|
| <b>Технический углерод</b>                                     | <b>4 – 12</b>     |
| <b>Хромсодержащий компонент (в перерасчете на окись хрома)</b> | <b>0,3 – 3</b>    |
| <b>Кремний кристаллический</b>                                 | <b>6 – 14</b>     |
| <b>Связующее</b>   | <b>9 – 15</b>     |
| <b>Карбид кремния</b>  | <b>Остальное.</b> |

В качестве хромсодержащего компонента используется нитрат хрома или двуххромовоокислый аммоний или оксид хрома, а в качестве связующего - бакелит или жидкое стекло или бутадиеновый каучук.

Предлагаемая шихта за счет введения в нее нового компонента - кремния кристаллического и нового соотношения ингредиентов в ее составе позволяет увеличить срок службы электронагревателей, за счет обеспечения более плотной структуры электронагревателей, их устойчивости против окисления, уменьшения роста электрического сопротивления нагревателей в процессе эксплуатации.

Введение кристаллического кремния в шихту обеспечивает получение при температуре более 1000°C силицида хрома, который интенсифицирует массоперенос при жидкофазном реакционном спекании карбида кремния. Интенсификация процесса спекания карбида кремния происходит за счет его перекристаллизации в жидкой фазе. В полученном материале снижается открытая пористость, повышается содержание карбида кремния до 98-99%, повышается плотность, в результате чего уменьшается поверхность окисления электронагревателя,

Как следствие, снижается скорость окисления карбида кремния, увеличивается срок службы электронагревателей.

Кремний кристаллический вводится в состав шихты в количестве, достаточном и необходимом для достижения положительного эффекта.

При введении кремния кристаллического в количестве меньшем заявляемого уменьшается содержание карбида кремния после спекания, увеличивается открытая пористость и, как следствие, уменьшается плотность и увеличивается поверхность окисления электронагревателей, происходит рост электросопротивления нагревателей при эксплуатации в высокотемпературном режиме, за счет чего уменьшается срок службы электронагревателей.

При введении кремния кристаллического в количестве большем, чем заявляемое, уменьшается содержание карбида кремния после спекания, увеличивается открытая пористость и, как следствие, уменьшается плотность и увеличивается поверхность окисления электронагревателей. Однако при температурах более 1000°C происходит резкое снижение электросопротивления. Такие электронагреватели имеют отрицательный температурный коэффициент электросопротивления и не могут использоваться в производстве.

Пример 1. Электронагреватели типа КЭН ВП 25/400/400 из предлагаемой шихты изготавливаются по следующей технологии.

Кремний кристаллический, поступающий в кусках до 300 мм, подвергается дроблению и последующему измельчению до фракции 0,1 мм.

Приготовление шихты производят в следующем порядке.

Карбид кремния и оксид хрома в заданном соотношении подают в лопастной смеситель и перемешивают в течение 5 мин. Затем добавляют кремний кристаллический и перемешивают в течение 5 мин, а потом добавляют технический углерод и еще раз тщательно перемешивают в течение следующих 5 мин,

Потом в смеситель подается связующее - бакелит, и работа смесителя со связующим длится еще 6 мин. Затем масса подвергается обработке на бегунковом смесителе, Время смешения в бегунковом смесителе 30 мин. Время, затраченное на полный цикл приготовления одного замеса массы 50 - 55 мин.

Готовая масса из бегункового смесителя поступает по транспортеру в дозировочное весовое устройство и затем в пресс-форму установки для получения брикетов. Прессование брикета осуществляется на гидропрессе, давление прессования 13,0 МПа. Отпрессовывают заготовки диаметром 25 мм.

Отверждение заготовок электронагревателей осуществляют в бакелизаторе при 180°C.

Термообработку заготовок проводят в среде азота при температуре 800°C в течение 6 ч.

Силицирующий обжиг заготовок электронагревателей проводят в печах косвенного силицирующего обжига в восстановительной среде.

Длительность обжига 8 ч при мощности 60 кВт.

Одновременно обжигают 12 шт электронагревателей. Концы заготовок на длину 400 мм пропитывают расплавом легированного кремния.

Для проведения сравнительных испытаний были подготовлены 3 состава предлагаемой шихты для изготовления электронагревателей, соответствующие предельным и оптимальному количеству компонентов (см.таблицу 1).

Для сравнения были испытаны также составы шихты, в которых компоненты содержались в количествах, выходящих за пределы, предлагаемые настоящим техническим решением (шихта № 4 и шихта № 5), а также состав шихты, защищенный авт.св. СССР № 1674512, принятым в качестве прототипа.

Готовые нагреватели подвергали испытаниям: проводили измерения электрического сопротивления образцов, температурного коэффициента электросопротивления (ТКЭС), определение кажущейся плотности и содержания карбида кремния после спекания по существующим методикам (ТУ 14-8-586-89).

Кроме того, проводили испытание электронагревателей на стойкость на специальном стенде. На стенд устанавливалось три нагревателя, соединенных в "звезду". Контроль температуры осуществлялся термопарой ТПР-30/6. Электронагреватели испытывались в воздушной среде в периодическом режиме работы с длительностью непрерывного цикла до 120 ч с естественным охлаждением между циклами. Вовремя испытаний в рабочей камере стенда автоматически поддерживалась температура  $1470 \pm 20^\circ\text{C}$ , а на нагревателях  $1500 \pm 20^\circ\text{C}$ . Испытания прекращались до 4-кратного увеличения сопротивления электронагревателей. У обычных (серийных) электронагревателей КЭН ВП 25/400/400 срок службы составил 650 ч.

Составы шихты и результаты проведенных испытаний электронагревателей типа КЭН ВП 25/400/400 приведены в табл.1.

Пример 2. Электронагреватели типа КЭН ВП 25/400/400 из предлагаемой шихты изготавливаются по следующей технологии.

Приготовление шихты производят в следующем порядке.

Готовят раствор нитрата хрома из расчета получения насыщенного раствора, т.е. нитрат хрома растворяют в воде в комбинированном смесителе с подогревом. Затем загружают карбид кремния в заданном соотношении и продолжают перемешивание в течение 10 мин. Проводят подогрев смеси до испарения воды и влажности карбида кремния не более 0,9%. Затем добавляют кремний кристаллический и перемешивают, а потом технический углерод и снова перемешивают. Перемешивание смеси с кремнием кристаллическим и техническим углеродом продолжается в течение 10 мин. Затем добавляют бакелит и снова перемешивают еще 30 мин. Общее время смешения 50 - 55 мин.

Все остальные операции - формование, отверждение, силицирующий обжиг проводят, как в примере 1.

Для проведения сравнительных испытаний были подготовлены такие же составы предлагаемой шихты как в примере 1. Составы шихты и результаты проведенных испытаний электронагревателей типа КЭН ВП 25/400/400 приведены в табл. 2.

Были проведены такие же испытания электронагревателей типа КЭН ВП 25/400/400, изготовленных из предлагаемой шихты, в которой в качестве хромосодержащего компонента использовался двуххромовокислый аммоний.

Результаты, полученные при испытаниях электронагревателей изготовленных из шихты, содержащей двуххромовокислый аммоний, были аналогичны результатам, полученным при испытаниях электронагревателей, изготовленных из шихты, в которой в качестве хромосодержащего компонента использовались: в одном случае - оксид хрома, в другом - нитрат хрома.

Из таблиц видно, что открытая пористость у электронагревателей, полученных из шихты предлагаемого состава ниже, а содержание карбида кремния выше, чем у электронагревателей,

полученных из состава шихты, выбранной в качестве прототипа, и из шихты, включающей компоненты в количествах, выходящих за пределы, заявляемые в предлагаемом техническом решении.

Следовательно, электронагреватели, изготовленные из предлагаемой шихты, имеют более плотную структуру. Электросопротивление при высоких температурах у них ниже, а срок службы значительно выше.

У изделий, имеющих состав шихты, в котором кремний кристаллический вводится в количестве большем заявляемого, наблюдается тенденция снижения электросопротивления при температурах более 1000°C. Эти изделия имеют отрицательный температурный коэффициент электросопротивления и не могут быть использованы в качестве электронагревателей.

Были проведены такие же испытания электронагревателей типа КЭН ВП 25/400/400, изготовленных из предлагаемой шихты, в которую в качестве связующего вводили в одном случае - жидкое стекло, в другом - бутадиеновый каучук.

Результаты, полученные при испытаниях, были аналогичны результатам, полученным при испытаниях электронагревателей, изготовленных из шихты, в которой в качестве связующего использовался бакелит (см. табл 3,4).

| № шихты        | Содержание компонентов, мас. % |   |                         |                |         | Свойства               |   |  |
|----------------|--------------------------------|---|-------------------------|----------------|---------|------------------------|---|--|
|                | Технический углерод            | Хромосодержащий компонент – оксид хрома | Кремний кристаллический | Карбид кремния | Бакелит | Пористость открытая, % | Содержание карбида кремния после спекания | Электрическое сопротивление при 1000°C |
| 1              | 4                              | 0,3                                     | 6                       | 80,7           | 9       | 18,0                   | 98,5                                      | 1,0                                    |
| 2              | 8                              | 1,6                                     | 10                      | 68,4           | 12      | 18,0                   | 97,9                                      | 1,0                                    |
| 3              | 12                             | 3,0                                     | 14                      | 56,0           | 15      | 19,1                   | 97,5                                      | 1,0                                    |
| 4              | 3                              | 0,1                                     | 4                       | 85,9           | 7       | 21,0                   | 96,9                                      | 1,0                                    |
| 5              | 14                             | 5,0                                     | 16                      | 52,0           | 17      | 22,0                   | 95,0                                      | 1,0                                    |
| 6 по прототипу | 6                              | 8,0                                     | -                       | 74,0           | 12      | 21,0                   | 97,0                                      | 1,0                                    |

\* При отрицательном ТКЭС изделие не может быть использовано в качестве электронагревателя

| №<br>шихты             | Содержание компонентов, мас. % |   |                                 |                   |         | Свой                             |  |                  |
|------------------------|--------------------------------|---|---------------------------------|-------------------|---------|----------------------------------|--|------------------|
|                        | Техниче-<br>ский угле-<br>род  | Хромсо-<br>держащий<br>компо-<br>нент – нит-<br>рат хрома<br>(в пересче-<br>те на ок-<br>сид хрома) | Кремний<br>кристалли-<br>ческий | Карбид<br>кремния | Бакелит | Пори-<br>стость от-<br>крытая, % | Содержа-<br>ние карби-<br>да<br>кремния<br>после спе-<br>кания | Эле<br>пр<br>100 |
| 1                      | 4                              | 0,3   | 6                               | 80,7              | 9       | 18,1                             | 98,5   | 1,               |
| 2                      | 8                              | 1,6   | 10                              | 68,4              | 12      | 18,0                             | 97,9   | 1,               |
| 3                      | 12                             | 3,0   | 14                              | 56,0              | 15      | 19,0                             | 97,6   | 1,               |
| 4                      | 3                              | 0,1   | 4                               | 85,9              | 7       | 21,1                             | 97,8   | 1,               |
| 5                      | 14                             | 5,0   | 16                              | 52,0              | 17      | 22,0                             | 95,0   | 1,               |
| 6<br>по про-<br>тотипу | 17                             | 6,0   | -                               | 65,0              | 12      | 20,8                             | 97,1   | 1,               |

\* При отрицательном ТКЭС изделие не может быть использовано в качестве электронагревателей

| №<br>шихты             | Содержание компонентов, мас. % |  |                                 |                   |                          | Свой                             |  |                 |
|------------------------|--------------------------------|--|---------------------------------|-------------------|--------------------------|----------------------------------|--|-----------------|
|                        | Техниче-<br>ский угле-<br>род  | Хромсо-<br>держащий<br>компо-<br>нент – ок-<br>сид хрома | Кремний<br>кристалли-<br>ческий | Карбид<br>кремния | Бутадиено-<br>вый каучук | Пори-<br>стость от-<br>крытая, % | Содержа-<br>ние карби-<br>да<br>кремния<br>после спе-<br>кания | Эле<br>п<br>100 |
| 1                      | 4                              | 0,3  | 6                               | 80,7              | 9                        | 18,1                             | 98,6   | 1,              |
| 2                      | 8                              | 1,6  | 10                              | 68,4              | 12                       | 18,0                             | 98,0   | 1,              |
| 3                      | 12                             | 3,0  | 14                              | 56,0              | 18                       | 19,2                             | 97,7   | 1,              |
| 4                      | 3                              | 0,1  | 4                               | 85,9              | 7                        | 21,1                             | 96,8   | 1,              |
| 5                      | 14                             | 5,0  | 16                              | 52,0              | 17                       | 22,2                             | 95,1   | 1,              |
| 6<br>по про-<br>тотипу | 6                              | 8,0  | -                               | 74,0              | 12                       | 21,1                             | 97,1   | 1,              |

\* При отрицательном ТКЭС изделие не может быть использовано в качестве электронагревателей

| №<br>шихты             | Содержание компонентов, мас. % |   |                                 |                   |                  | Свой                             |  |                 |
|------------------------|--------------------------------|---|---------------------------------|-------------------|------------------|----------------------------------|--|-----------------|
|                        | Техниче-<br>ский угле-<br>род  | Хромсо-<br>держающий<br>компо-<br>нент – ок-<br>сид хрома | Кремний<br>кристалли-<br>ческий | Карбид<br>кремния | Жидкое<br>стекло | Пори-<br>стость от-<br>крытая, % | Содержа-<br>ние карби-<br>да<br>кремния<br>после спе-<br>кания | Эле<br>п<br>100 |
| 1                      | 4                              | 0,3   | 6                               | 80,7              | 9                | 18,2                             | 98,4   | 1,              |
| 2                      | 8                              | 1,6   | 10                              | 68,4              | 12               | 18,1                             | 97,8   | 1,              |
| 3                      | 12                             | 3,0   | 14                              | 56,0              | 15               | 19,1                             | 97,5   | 1,              |
| 4                      | 3                              | 0,1   | 4                               | 85,9              | 7                | 20,9                             | 96,9   | 1,              |
| 5                      | 14                             | 5,0   | 16                              | 52,0              | 17               | 22,1                             | 95,2   | 1,              |
| 6<br>по про-<br>тотипу | 6                              | 8,0   | -                               | 74,0              | 12               | 21,2                             | 97,0   | 1,              |

\* При отрицательном ТКЭС изделие не может быть использовано в качестве электронагревателя